

NOUVEAU TRAITÉ
DE
CHIMIE INDUSTRIELLE

LIBRAIRIE F. SAVY

- BOLLEY et KOPP. Manuel pratique d'essais et de recherches chimiques appliqués aux arts et à l'industrie.** Guide pour l'essai et la détermination de la valeur des substances naturelles ou artificielles employées dans les arts, l'industrie, etc. 2^e édition française publiée sur la 4^e édition allemande par le D^r L. GAURIER. 1 vol. in-8 de 4100 pages, avec 126 figures dans le texte. 42 fr.
- Ce livre intéresse toutes les personnes qui sont dans le cas d'avoir à faire des essais de matières premières ou de produits manufacturés. Quatre éditions publiées en Allemagne dans l'espace de quelques années et la première édition française épuisée en moins de deux ans attestent éloquentement l'accueil dont il a été l'objet.*
- **Traité des matières colorantes artificielles dérivées du goudron de houille.** Traduit de l'allemand par L. GAURIER. 1 vol. grand in-8 avec fig. dans le texte. 40 fr.
- GAÛTIER (A.). Chimie appliquée à la physiologie, à la pathologie, à l'hygiène avec les analyses et les méthodes de recherches les plus nouvelles.** 2 vol. in-8 avec figures dans le texte. 48 fr.
- HOPPE SEYLER. Traité d'analyse chimique appliquée à la physiologie et à la pathologie. Guide pratique pour les recherches cliniques.** Traduit de l'allemand sur la 4^e édition, par le D^r SCHLAGDENHAUFEN, professeur agrégé à la Faculté de médecine et à l'École de pharmacie de Nancy. 1 vol. gr. in-8, avec fig. dans le texte. 40 fr.
- MOHR (F.). Traité d'analyse chimique à l'aide de liqueurs titrées, à l'usage des chimistes, des pharmaciens, des fabricants de produits chimiques, des métallurgistes, des agronomes, etc.** 2^e édition française, traduite sur la 4^e édition allemande, très-augmentée par G. FORTNOME, professeur de chimie à la Faculté des sciences de Nancy. 1 vol. grand in-8, avec 165 gravures dans le texte. 45 fr.
- NAQUET (A.). Précis de Chimie légale.** Guide pour la recherche des poisons, l'examen des armes à feu, l'analyse des cendres, l'attestation des écritures, des monnaies, des alliages, des denrées et la détermination des taches dans les expertises chimico-légales, à l'usage des médecins, pharmaciens, chimistes, experts, avocats, etc. 1 vol. in-18 avec figures dans le texte. 5 fr.
- NAQUET (A.). Principes de chimie** fondée sur les théories modernes. 5^e édition, revue et considérablement augmentée. 2 vol. in-18, de 1200 pages avec fig. dans le texte. 40 fr.
- NEUBAUER et VOGEL. De l'urine et des sédiments urinaires.** Propriétés et caractères chimiques et microscopiques des éléments normaux et anormaux de l'urine; analyse qualitative et quantitative de cette sécrétion, description et valeur sémiologique de ses altérations pathologiques, etc., précédé d'une introduction par R. FÄRSEHUS. 2^e édition française traduite de l'allemand sur la 7^e édition, par le docteur A. GAURIER. 1 vol. grand in-8 avec 4 planches coloriées et 69 figures dans le texte. 40 fr.
- PASTEUR (L.). Études sur le vin.** Ses maladies, causes qui les provoquent, procédés nouveaux pour le conserver et pour le vieillir. 2^e édition, remaniée et considérablement augmentée, principalement en ce qui concerne les appareils sur le chauffage des vins. 1 vol. grand in-8, avec 52 planches imprimées en couleur et 25 grav. dans le texte. 48 fr.
- RITTER. Manuel de chimie pratique** (analytique, toxicologique, zoochimique), à l'usage des étudiants en médecine et en pharmacie. 1 vol. in-18 avec 125 figures dans le texte et une planche chromolithographiée représentant l'analyse spectrale du sang. 6 fr.
- TERREIL (A.). Traité pratique des Essais au chalumeau dans les analyses chimiques et les déterminations minéralogiques.** Mode d'emploi et description des propriétés physiques des minéraux et de leurs caractères chimiques propres à les faire connaître. 1 vol. in-8 avec figures dans le texte et nombreux tableaux 40 fr.
- WALKHOFF (L.). Traité complet de fabrication et raffinage du sucre de betteraves,** à l'usage des fabricants de sucre, directeurs de sucreries, contre-maîtres mécaniciens, ingénieurs, constructeurs d'appareils pour sucrerie, cultivateurs, chimistes, etc. 2^e édition française traduite sur la 4^e édition allemande, par M. MÉNOR, directeur de la sucrerie de Bourdon (Puy-de-Dôme). 2 vol. in-8, avec 189 gravures dans le texte. 20 fr.

Typographie Lahure, rue de Fleurus, 9, à Paris.

WAGNER ET L. GAUTIER

NOUVEAU TRAITÉ
DE
CHIMIE INDUSTRIELLE

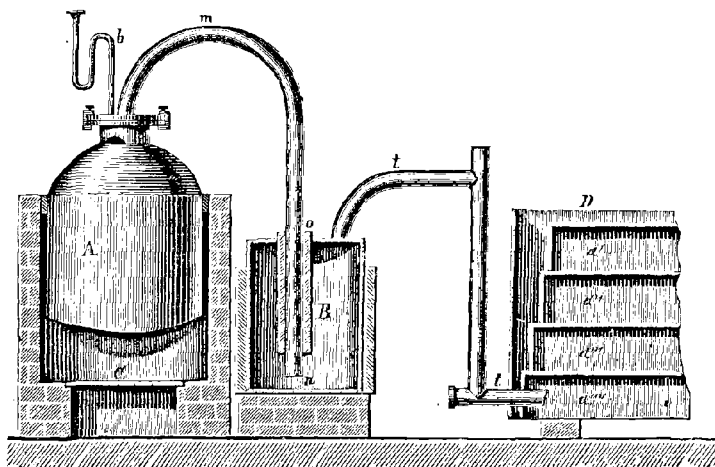
A L'USAGE

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

DEUXIÈME ÉDITION FRANÇAISE TRÈS AUGMENTÉE
PUBLIÉE SUR LA DIXIÈME ÉDITION ALLEMANDE

TOME PREMIER

Avec 248 figures dans le texte



PARIS

LIBRAIRIE F. SAVY

77, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1878

PRÉFACE

DE LA PREMIÈRE ÉDITION FRANÇAISE

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

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

Parmi les ouvrages rédigés dans ce dernier sens, celui de M. le professeur R. Wagner, de Wurzburg, a particulièrement attiré notre attention. Écrit d'une manière concise et éminemment pratique, ce livre renferme une description aussi complète que possible de toutes les branches de la chimie industrielle. Déjà parvenu à sa huitième édition, il doit la faveur dont il jouit en Allemagne à la position scientifique de l'auteur, qui, désintéressé de toute participation spéculatrice à des entreprises industrielles, ne craint pas d'influer le lecteur aux procédés perfectionnés ou nouveaux introduits dans le domaine de la chimie in-

dustrielle. L'auteur a prélué à la publication de son livre par de nombreux voyages, pendant lesquels il a visité la plupart des fabriques et des usines importantes de tous les pays. C'est donc le fruit de son savoir, de son expérience propre et de celle des autres que M. Wagne a exposé dans son livre.

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

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

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

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

Les méthodes en usage pour l'essai de la pureté et la détermination de la valeur des matières brutes et des produits fabriqués ne pouvant être décrites dans un traité de chimie industrielle avec tous les détails qu'elles comportent, nous renvoyons le lecteur désireux d'avoir sur

ce point des renseignements plus complets, aux ouvrages de chimie analytique, et surtout au *Manuel de Bolley*¹.

Nous avons fait notre travail d'après la huitième édition allemande publiée en 1870, en traduisant aussi exactement qu'il nous était possible de le faire pour être toujours compris des lecteurs français.

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

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

D^r L. GAUTIER.

Novembre 1872.

¹ P. Bolley, *Manuel pratique d'essais et de recherches chimiques appliqués aux arts et à l'industrie*, deuxième édition française, traduite par le D^r L. GAUTIER, Paris, 1877.

PRÉFACE

DE LA DEUXIÈME ÉDITION FRANÇAISE

La première édition française du *Nouveau Traité de chimie industrielle* a été épuisée en moins de quatre ans. Cet accueil favorable nous ayant démontré que le livre de M. R. Wagner avait été apprécié à sa juste valeur, nous avons dû songer à préparer une seconde édition.

La première édition était la traduction aussi fidèle que possible de la huitième édition allemande parue en 1870 ; depuis cette époque les sciences technologiques se sont enrichies de procédés nouveaux, des méthodes encore imparfaites se sont perfectionnées, certaines industries qui, il y a quelques années, n'étaient pour ainsi dire qu'à l'état naissant ont acquis de l'importance et sont venues prendre place dans le vaste champ exploité par l'activité humaine. La publication d'une nouvelle édition nous imposait donc le devoir de faire entrer dans ce Traité les récentes conquêtes réalisées dans la chimie technologique. C'est à quoi nous nous sommes attaché dans la présente édition, pour la rédaction de laquelle la dixième édition allemande nous a été d'un précieux secours relativement à la plupart des travaux antérieurs à 1875, époque à laquelle cette édition a été publiée.

En dehors des modifications nécessitées par les progrès incessants des industries chimiques, nous avons dû faire à notre traduction primitive de nombreuses additions, afin d'introduire dans cet ouvrage des indications intéressantes particulièrement l'industrie française ; et toutes les fois que cela nous a été possible nous avons complété les renseignements statistiques de l'auteur, de façon que le lecteur puisse se rendre un compte plus exact de l'importance qu'offrent chez nous les différentes branches de la chimie technologique.

Enfin, nous avons encore ajouté un certain nombre de figures représentant pour la plupart des appareils plus spécialement en usage dans les usines françaises.

En présence de ces nombreuses modifications, qui sont indiquées par le signe [], nous avons pensé qu'il nous était permis de mettre sur le titre de l'ouvrage notre nom à côté de celui de l'auteur.

Nous espérons que nos efforts seront récompensés et que cette seconde édition recevra de la part du public un accueil aussi favorable que la première.

D^r L. GAUTIER.

Avril 1878.

NOUVEAU TRAITÉ

DE

CHIMIE INDUSTRIELLE

CHAPITRE PREMIER

MÉTALLURGIE CHIMIQUE, ALLIAGES ET PRÉPARATIONS MÉTALLIQUES

GÉNÉRALITÉS

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

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

WAGNER ET GAUTIER. — 2^e ÉDITION. CHIMIE INDUST., T. I.

1

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

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

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

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

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

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

3. Combinés avec l'oxygène à l'état :

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

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

c. De sels à acides oxygénés, par exemple la malachite $\text{CuCO}^3 + \text{Cu}(\text{OH})^2$;

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

5. Combinés avec des corps halogènes, par exemple l'argent corné AgCl ;

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

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

par de la gangue, de telle sorte que la petite quantité du minerai qu'il renferme ne couvre pas les frais d'extraction. La préparation mécanique a lieu soit simplement à mains d'hommes (*préparation mécanique par voie sèche*), soit au moyen de machines (*préparation mécanique artificielle ou par voie humide*). Celle-là précède toujours celle-ci; la préparation par voie humide doit seulement achever ce qui n'a pu être exécuté à l'aide de la préparation par voie sèche.

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

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

1^o Au moyen d'une *volatilisation de certains éléments par oxydation*; on soumet ordinairement à cette méthode de grillage les combinaisons de soufre, d'arsenic et d'antimoine : dans ce cas, les acides sulfureux et arsénieux et l'oxyde d'antimoine qui ont pris naissance se volatilisent, tandis que le métal devient libre, comme dans le grillage du cinabre, ou bien il se transforme en oxyde ou en sulfate. Les substances volatilisées peuvent être en partie recueillies et ensuite utilisées : ainsi on recueille et on utilise l'acide sulfureux, pour préparer l'acide sulfurique anglais, on recueille l'acide arsénieux, etc.

2^o Au moyen d'une *volatilisation de certains éléments par réduction*; ce procédé est employé plus rarement, on s'en sert principalement pour les

sulfates et les arséniate métalliques que l'on chauffe avec du charbon, et dans cette opération, le soufre se dégage sous forme d'acide sulfureux et l'arsenic tel quel.

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

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

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

Les fondants de la deuxième série favorisent seulement la séparation du métal: ils rendent le minerai plus facilement fusible et les particules métalliques isolées peuvent alors se réunir avec plus de facilité. Ces fondants peuvent être partagés en trois catégories: 1° fondants qui n'exercent pas une action chimique essentielle sur le mélange de fusion, mais qui en augmentent seulement la fusibilité et la fluidité, tels sont le spath fluor, le borax, le

sel marin, différentes espèces de scories; 2° fondants qui, tout en possédant les propriétés des premiers, agissent en même temps comme corps réducteurs, tel est, par exemple, un mélange de bitartrate de potassium et de salpêtre (*flux noir*); 3° fondants qui, outre les propriétés des précédents, possèdent aussi celle d'absorber soit les acides, soit les bases; cette dernière catégorie se rattache aux fondants de la première série.

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

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

Scories. — Les principaux déchets des usines sont les *scories*, masses analogues à du verre ou à de l'émail et qui se forment dans la plupart des procédés de fusion; les plus importantes sont les scories silicatées, c'est-à-dire des combinaisons de l'acide silicique avec des terres (la chaux, la magnésie, l'alumine principalement) et des oxydes métalliques (protoxyde de fer, protoxyde de manganèse, etc.). Elles prennent naissance dans le traitement des minerais par fusion aux dépens des fondants et des substances étrangères, qui ne manquent jamais dans les matières brutes, et dans l'extraction

des métaux elles jouent un rôle important : en enveloppant les particules des métaux ou des sulfures métalliques qui se séparent avec elles et en leur permettant de se réunir, elles les préservent de l'action oxydante de l'air. En outre, elles sont très-fréquemment utiles comme fondants et souvent on les soumet à la fusion, parce qu'elles renferment encore une certaine proportion de métal. La qualité des scories dépend de leur richesse en acide silicique ; sous ce rapport, on les divise en *subsilicates*, *singulosilicates*, *bisilicates* et *trisilicates* ; dans ces composés l'oxygène de l'acide silicique et celui des bases sont entre eux comme les nombres suivants :

Subsilicates.	3 : 6
Singulosilicates.	3 : 5
Bisilicates.	6 : 5
Trisilicates.	5 : 4

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

Pour qu'une scorie ait une constitution en rapport avec le procédé de fusion dans lequel elle se forme, elle doit offrir les propriétés suivantes : 1° son poids spécifique doit être plus petit que celui du produit préparé par le procédé de fusion, afin qu'elle puisse couvrir la surface du produit ; 2° elle doit avoir une homogénéité parfaite dans toute sa masse, parce que sans cela la marche de la fusion ne serait pas normale ; 3° elle doit fondre avec une certaine facilité, afin que les particules métalliques séparées puissent, par suite de leur poids spécifique élevé, tomber facilement au fond de la scorie en fusion ; 4° enfin, elle doit avoir une composition chimique déterminée, afin qu'elle n'exerce pas une action décomposante sur le produit qui se sépare.

Valeur des métaux les plus importants. — Cent kilogrammes des métaux suivants valent actuellement (1875) en moyenne :

Cuivre.	225 à	240 francs.
Zinc.	45 —	60 »
Plomb.	57 —	60 »
Étain.	375 —	450 »
Nickel.	5000 —	6250 »
Fonte.	5 —	11 »
Argent.	21000 —	22500 »
Or.	547750 —	348750 »

FER

(Fe = 56; densité = 7,7)

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

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

1° Le *fer oxydé magnétique* (Fe^2O^3 , $\text{FeO}=\text{Fe}^3\text{O}^4$) est le plus riche des minerais de fer (il contient environ 72 0/0 de fer) ; on le rencontre à peu près partout, mais surtout dans les régions septentrionales : au Canada, aux États-Unis (notamment en Pensylvanie et à New-Jersey), en Russie, en Norwège et en Suède dans le schiste micacé. Des gisements importants de fer oxydé magnétique ont été découverts récemment à Berggiesshübel (royaume de Saxe). Avec ce minerai on prépare le fer renommé de Suède, celui de Danemora, par exemple. Il est fréquemment accompagné de pyrite de fer, de galène, de pyrite de cuivre, d'apatite et d'autres minéraux qui nuisent à son emploi comme minerai de fer. Le fer oxydé magnétique se reconnaît au trait noir qu'il donne lorsqu'on le frotte sur un corps dur.

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

la Hesse supérieure, dans le Wurtemberg, etc. Tous ces minerais offrent une couleur plus ou moins rouge et donnent toujours un trait *rouge*.

3° Le *fer spathique* (fer oxydé carbonaté, mine d'acier, sidérose; FeCO_3 , avec 48,2 0/0 de fer) est le principe dominant de la formation métallifère; il contient presque toujours des quantités plus ou moins grandes de carbonate de manganèse. Sous forme de masses cristallisées ou cristallines on le rencontre comme remplissage dans de puissants massifs de montagnes du pays de Siegen, de la Styrie et de la Carinthie. Le carbonate de fer globuleux réuniforme est appelé *sphérosidérite*. En outre, sous les différentes formes qu'il présente il est désigné par les noms de *fer des houillères*, de *flintz*, de *blackband*, de *fer carbonaté lithoïde* (avec 35 à 40 0/0 de fer). Ce dernier offre en Écosse (et en Westphalie) une grande importance; c'est un mélange de fer spathique avec du charbon et de l'argile, qui se trouve en couches horizontales dans les étages supérieurs de la formation houillère. En Styrie et dans le pays de Siegen il est employé à la fabrication de l'acier naturel. Le *fer argileux* ou *clayband*, qui se trouve principalement en Angleterre, en Écosse, en Westphalie, en Silésie et dans le Banat, est un mélange intime de fer spathique avec des minéraux argileux.

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

5° Le *fer pisiforme* constitue des grains globuleux ordinairement à cassure sphérique concentrique; ce minerai, dont le mode de formation est inconnu, se rencontre fréquemment dans le sud-ouest de l'Allemagne (à Kandern dans le duché de Bade, à Aalen et à Wasseralfingen dans le Wurtemberg) et en France dans les terrains de la période jurassique. Il se compose soit d'acide silicique, de protoxyde de fer et d'eau, soit de fer hydroxydé et d'argile siliceuse. Outre le fer pisiforme jurassique, on trouve aussi le fer pisiforme du diluvium, par exemple sur le bord de la Forêt-Noire, au pied des Alpes de Souabe et sur les bords du Weser.

6° La *mine des marais, des prairies, des lacs (limonite)* se trouve dans les terrains d'alluvions, dans les plaines de l'Allemagne du Nord, en Hollande, en Danemark, en Pologne, en Finlande et dans la Suède méridionale, dans les tourbières et quelquefois au-dessous du gazon des prairies et au fond des lacs. Elle est le résultat de l'action d'une eau contenant de l'acide carbonique et du protoxyde de fer sur des substances végétales. Elle se rencontre en masses tuberculeuses ou semblables à du limon dont la couleur est brune ou noire et elle renferme de l'hydrate de peroxyde et de protoxyde de fer, de l'oxyde de manganèse, de l'acide phosphorique, des substances organiques et du sable. D'après *Hermann*, elle se compose d'hydrate de peroxyde de fer, d'hydrate de peroxyde de manganèse, de phosphate de peroxyde de fer et

d'apocrénate de fer tribasique. Le fer préparé avec ce minerai est employé pour la fabrication des objets coulés à cause de sa facile fusibilité et parce qu'il remplit bien le moule, mais on s'en sert aussi sous forme de fer en barres, qui est cependant rendu cassant par le phosphore qu'il renferme.

7° La *franklinite* ($Fe^2O_3 [ZnO, MnO]$, avec 45 p. 100 de fer, 21 p. 100 de zinc et 9 p. 100 de manganèse) est aussi depuis quelque temps employée comme minerai de fer dans l'Amérique du Nord (New-Jersey), mais on en extrait en même temps le zinc.

8° Le *fer titané*, qui est un fer oligiste dans lequel une partie du fer est remplacé par du titane, se rencontre comme produit de la préparation mécanique naturelle sur les bords de la mer et des grands lacs, et il a été aussi fréquemment exploité. Cependant il est pour le moment sans influence sur l'industrie du fer.

Indépendamment des minerais de fer, on emploie aussi quelquefois pour la préparation du fer brut des *scories* riches en protoxyde de fer provenant des feux d'affinerie, des fours de puddlage, etc., et qui contiennent 40-75 p. 100 de fer; on se sert également dans le même but, soit seuls, soit avec des minerais de fer, de copeaux de foret, de tournure, de battitures, de fragments de fonte, etc.

[La production des minerais de fer offre en France une grande importance; la quantité extraite des mines et minières en 1875 s'est élevée à 2,574,927,400 kilogr.; représentant une valeur de 17,452,562 francs. Dans la même année, la France a reçu, soit de l'Algérie, soit de l'étranger, 720,517,800 kilogr. et elle en a exporté 552,858,200, d'où il résulte que les usines métallurgiques françaises ont consommé 2,941,892,000 kilogr. de minerais de fer. Les gisements de fer actuellement en exploitation sont répartis dans 42 départements, parmi lesquels ceux de Meurthe-et-Moselle, de la Haute-Marne, du Cher, de l'Ardèche, de Saône-et-Loire et du Pas-de-Calais fournissent à eux seuls les trois quarts de l'extraction de toute la France.

Le *fer oxydé magnétique* est à peine exploité en France (dans les Pyrénées); depuis quelques années on supplée à son absence par l'importation de celui qu'on extrait en Algérie, dans les environs de Bône. Le gisement le plus important de cette contrée est celui de Mokta-el-Hadid; les minerais qu'il renferme sont composés d'oxyde magnétique et de peroxyde anhydre souvent intimement mélangés; leur richesse en fer varie de 40 à 69 0/0. Voici du reste les résultats fournis par l'analyse de quelques-uns de ces minerais :

	1.	2.	3.
Argile.	3,60	»	»
Silice.	»	4,25	5,00
Alumine.	91,00	1,50	0,75
Peroxyde de fer.		80,05	86,25
Oxyde rouge de manganèse.	2,00	0,27	1,09
Chaux.	»	5,25	1,25
Perte par calcination.	2,60	9,30	5,50
	99,20	100,52	99,84
Rendement par voie sèche, fonte 0/0.	67,60	57,00	62,50

La production des mines des environs de Bône peut, en moyenne, être évaluée à 550,000,000 de kilogr. par an, dont 500,000,000 sont consommés par les usines françaises et 50,000,000 par la Belgique, l'Angleterre et l'Allemagne. Ces minerais sont exclusivement employés à la fabrication des fers et des aciers de qualité supérieure ¹.

A Collo (province de Constantine), il existe aussi des gisements de fer oxydé magnétique, accompagné quelquefois d'un peu de fer oligiste; ce minerai renferme de 64 à 68 0/0 de fer magnétique et 1,5 à 2 0/0 de manganèse.

La Société des hauts fourneaux, forges et aciéries *Pétin, Gaudet et Cie*, exploite à St-Léon (Sardaigne) des mines qui fournissent également du fer magnétique analogue à celui de Danemora.

Des gisements de *fer oligiste* (oxyde de fer rouge) se trouvent dans le département de l'Ardèche aux environs de la Voulte et de Privas, où ils forment des couches assez puissantes.

Des mines de *fer carbonaté* (fer spathique) existent dans l'Isère (aux environs d'Allevard et de Vizille), en Savoie (à St-Georges d'Hurtières), dans les Pyrénées, l'Ille-et-Vilaine, etc. La variété lithoïde du fer carbonaté est exploitée dans les bassins houillers de St-Étienne, d'Anzin et de l'Aveyron,

L'*oxyde de fer hydraté* (limonite ou fer limoneux, fer oolithique, mine de fer en grains ou minerai pisolitique, hématite brune, fer hydroxydé) occupe en France le premier rang par l'importance de son extraction. Les différentes variétés de ce minerai servent à alimenter la plupart des usines de la Normandie, de la Bourgogne, de la Franche-Comté, de la Lorraine, du Berry, etc.

Enfin, il existe aussi en France un grand nombre de gisements superficiels, que l'on désigne sous le nom de *minières*, et dont l'exploitation fournit un produit supérieur en quantité à celui des mines proprement dites.]

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

Les *déchets de pyrite ferrugineuse (blue billy)* des fabriques d'acide sulfurique sont traités depuis quelque temps pour fonte grise, lorsque le cuivre et l'argent qu'ils renferment ont été éliminés par voie humide.

¹ [Nous devons ces renseignements à l'obligeance de M. Parran, directeur de la Compagnie des minerais de fer magnétique de Mokta-el-Hadid.]

a. FER BRUT OU FONTE.

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

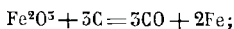
1° Des particules de fer pur ou presque pur chauffées à la chaleur rouge vif s'agglutinent ensemble de manière à former de grosses masses (c'est la propriété qu'a le fer de se souder à lui-même).

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

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

L'extraction du fer comprend deux opérations : le *grillage* et la *réduction*. Le grillage des minerais de fer a pour but d'éliminer certaines substances, comme l'eau et l'acide carbonique, de rendre la masse moins cohérente, plus poreuse et par conséquent plus propre à la réduction, et enfin de transformer le protoxyde de fer, qui peut se trouver dans le minerai, en peroxyde moins facilement scorifiable. Les minerais grillés sont ensuite réduits en fragments (avec des bocards ou des cylindres broyeurs) et les minerais riches sont mélangés avec les minerais pauvres, suivant les proportions que l'expérience a indiquées comme donnant le rendement le plus élevé. Depuis quelque temps, on fait (d'après le procédé de *J. Jacobi*, de Kladno, en Bohême) dans quelques endroits digérer les minerais de fer avec une solution d'acide sulfureux, afin de les débarrasser d'une grande partie de leur *acide phosphorique*, qui est devenu pour l'agriculture un excellent produit secondaire de l'industrie de fer.

Théorie de l'extraction. — Les minerais mélangés, qui se composent d'une combinaison oxygénée de fer et d'une gangue (silice ou chaux), sont mêlés avec des substances contenant du charbon, puis fortement chauffés pour être transformés (réduits) en fer métallique :



dans l'extraction du fer le charbon agit à la fois comme combustible et (à l'état de carbone, comme à l'état d'oxyde de carbone et d'hydrogène carboné) comme corps réducteur. Si l'on mélangeait avec du charbon les minerais réduits en fragments et grillés et si ensuite on soumettait le mélange à la fusion, on obtiendrait le fer dans un état de division très-grande et sous forme d'une masse métallique spongieuse. Pour réunir en une masse

le fer finement divisé, on ajoute, avant la fusion, des corps (*fondants*) qui se combinent avec la gangue et donnent une masse vitreuse facilement fusible. On désigne cette masse sous le nom de *laitier*; celui-ci sert à éliminer les substances étrangères contenues dans les minerais et qui la plupart nuisent à la qualité du fer, il provoque la réunion des particules métalliques fondues et préserve de l'action oxydante de l'air la fonte déjà formée. Le laitier ou la scorie est un mélange de plusieurs silicates qui accompagne le minerai dans son gisement ou, comme on l'a déjà dit, qui ne prend naissance que pendant la fusion aux dépens des substances ajoutées. Il est nécessaire que la scorie fonde à la température à laquelle le fer devient liquide. Si elle ne contient pas assez d'acide silicique, on ajoute du quartz, du sable ou de l'argile (*erbucs*), et si elle n'est pas assez riche en bases, on ajoute de la pierre calcaire (*castine*) ou du spath fluor. Le produit que l'on obtient en mêlant les minerais pauvres avec les minerais riches s'appelle le *mélange des minerais* et l'on désigne sous le nom de *lit de fusion* cet autre produit qui résulte de l'union du mélange des minerais avec les fondants, c'est-à-dire avec les substances destinées à former le laitier; le lit de fusion ne doit pas contenir plus de 50 pour 100 de fer.

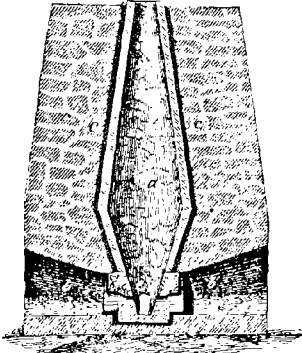


Fig. 1. — Fourneau à loupes.

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

Procédé du haut fourneau. — Maintenant on procède généralement à la fusion dans les *hauts fourneaux*, et quelquefois aussi (comme en Styrie) dans des *fourneaux à loupes*. Ces deux fourneaux ne se distinguent l'un de l'autre que par la manière dont leur creuset est disposé : les hauts fourneaux fonctionnent avec la poitrine ouverte, c'est-à-dire qu'ils ont un avant-creuset, duquel le laitier peut s'écouler d'une manière continue, tandis que les fourneaux à loupes ont la poitrine fermée, et l'on est obligé d'enlever de temps en temps de leur creuset la fonte et le laitier. [La figure 1 représente la coupe verticale d'un fourneau à loupes; *a* est la cuve entourée par la maçonnerie *cc*; *e* est une embrasure qui est murée pendant la fusion et pourvue d'un trou de coulée bouché avec de l'argile; *bb* sont deux autres embrasures, dans lesquelles sont placées les tuyères qui amènent le vent dans le fourneau.]

Description du haut fourneau. — Un *haut fourneau* (fig. 2) est un four-

neau à cuve de 14 à 55 mètres de hauteur, entouré d'une maçonnerie solide, appelée *muraillement A*, et dont la partie intérieure — la *chemise* ou la *cheminée intérieure* — a la forme de deux cônes tronqués accolés base à base. Le mur de la chemise proprement dite B est enveloppé par un deuxième qui forme la contre-paroi à laquelle se relie le muraillement A. Entre la chemise et la contre-paroi, on a ménagé un espace qui est rempli avec des corps mauvais conducteurs de la chaleur (cendre, gravois), et qui en même temps donne le jeu que nécessite la dilatation de la chemise sous l'influence de la

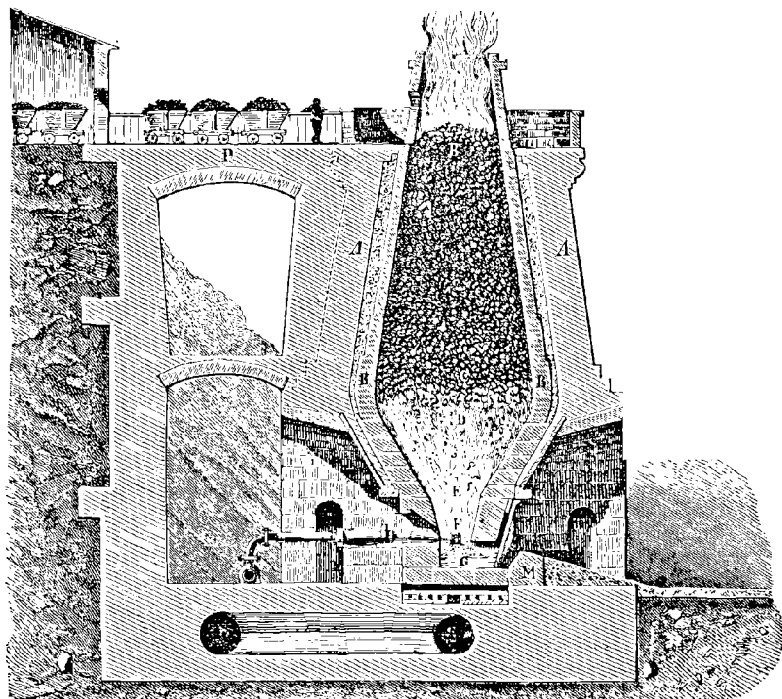


Fig. 2. — Haut fourneau.

chaleur. La partie de la chemise comprise en B et C se nomme la *cuve*, et celle qui se trouve entre D et E s'appelle les *étalages*. La partie B, qui correspond au plus grand diamètre de la chemise, porte le nom de *ventre*. Au-dessous des étalages, l'espace se rétrécit pour donner naissance à l'*ouvrage F*, dont la partie inférieure (le *creuset*) reçoit le fer brut fondu. Dans l'ouvrage, qui est la partie la plus importante du haut fourneau, parce que c'est là qu'a lieu la fusion, se trouvent trois ouvertures munies de tubes coniques ou *tuyères* (fig. 3) dans lesquels pénètrent les conduits (les *buses*) qui amènent l'air dans le haut fourneau. L'entrée de l'air dans les buses est réglée, comme le montre le dessin, au moyen d'une soupape conique ou simplement à l'aide d'un tiroir. D'après le diamètre des buses, on peut déterminer

facilement la quantité d'air qui doit être introduite dans le haut fourneau.

L'orifice supérieur A de la cuve se nomme le *gueulard* et il sert à introduire dans le haut fourneau le mélange des minerais avec les fondants, ainsi que le combustible. Le haut fourneau est bâti sur une pente, de telle sorte que l'on peut arriver par une route au gueulard, ou bien c'est le pont P (le *pont de gueulard*) qui conduit à cet orifice. La partie inférieure de l'ouvrage est prolongée en avant et forme l'*avant-creuset*, qui est limité par la *dame M*. Sur un côté la dame ne touche pas la paroi et laisse une fente, ap-

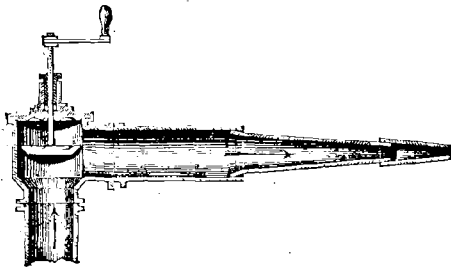


Fig. 3. — Tuyère.

pelée *trou de coulée*, qui, pendant la fusion, est bouchée avec de l'argile, mais qui plus tard sert pour faire écouler le fer fondu et le laitier. La dame est garantie par une plaque de fer. La paroi de la poitrine ne descend pas jusqu'au fond du creuset, mais elle se termine à une certaine hauteur au-dessus de celui-ci par une voûte ou par une pierre,

la *tympe*, qui est supportée par un morceau de fer massif, le fer de tympe. Les pierres de sole du haut fourneau forment le fond du creuset, les parois latérales sont formées par des briques, et la paroi postérieure par une pierre.

Soufflerie. — Pour faire arriver dans le haut fourneau l'air nécessaire à

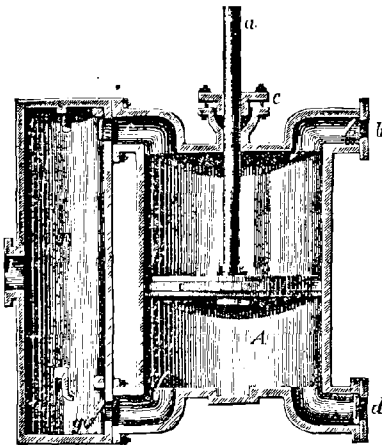


Fig. 4. — Soufflerie.

son alimentation, on se sert maintenant généralement de la *soufflerie cylindrique*. La disposition la plus convenable de cet appareil est représentée par la figure 4. Dans le cylindre en fonte A se trouve le piston cc, qui peut être mis en mouvement de haut en bas et de bas en haut, et dont la tige a pénètre dans le cylindre en traversant la boîte à étoupes e, afin d'obtenir en ce point une fermeture hermétique; par b et d le cylindre communique avec l'air extérieur, et par f et g avec la boîte E; au moyen des soupapes que portent ces orifices, et qui s'ouvrent et se ferment alternativement, la boîte E peut être remplie

avec de l'air. Par le tube h l'air arrive dans le foyer du haut fourneau. Pour régler la soufflerie, on peut se servir, comme cela a lieu à Decazeville, d'un grand ballon en tôle rivée, hermétiquement clos (fig. 5), dans lequel l'air de la boîte E pénètre par le tube A et se rend ensuite par C dans le haut

fourneau; B est une soupape de sûreté, qui peut s'ouvrir lorsque, par hasard, les conduits d'échappement de l'air viennent à se boucher. L'emploi de l'air chauffé est un des perfectionnements les plus importants de l'extraction du fer; avec l'air chauffé, la consommation du combustible est diminuée (l'économie du combustible s'élève à $\frac{1}{3}$ — $\frac{2}{5}$, par conséquent, en moyenne, à 0,366 de la quantité autrefois employée), et la production absolue est augmentée d'environ 50 pour 100; en outre, la marche du fourneau est plus régulière et le travail dans le creuset beaucoup plus facile, bien que dans certaines usines on ait une opinion contraire, parce que non-seulement il se produirait des irrégularités dans la marche du haut fourneau, mais encore parce que la température extrêmement élevée de l'ouvrage attaquerait trop fortement les pierres réfractaires, et que, par conséquent, la campagne serait notablement raccourcie. Pour chauffer l'air, on se sert soit des gaz du gueulard, soit d'appareils tubulaires spéciaux, ou bien enfin du système régénérateur de *Siemens* : dans ce système, les gaz du gueulard ou d'un générateur sont dirigés dans un espace lâchement rempli de briques réfractaires, et, après avoir arrêté le passage des gaz, on fait arriver l'air froid sur les briques devenues rouges; par ce

moyen, l'air peut être chauffé à une température beaucoup plus élevée que dans des appareils tubulaires, dont la substance ne résiste pas à une forte chaleur. On chauffe l'air jusqu'à 200 — 400°. Les fourneaux au coke exigent ordinairement par minute 50 — 100 mètres cubes d'air.

Marche de la fusion. — La mise en activité du haut fourneau a lieu de la manière suivante : on chauffe d'abord le fourneau en allumant du bois sur son fond, et ensuite on ajoute le combustible (en Allemagne on se servait autrefois le plus souvent de charbon de bois; maintenant, comme en Angleterre et en France, on emploie presque exclusivement le coke, quelquefois aussi l'anhracite, rarement la houille), jusqu'à ce que la cuve tout entière soit pleine de charbon rouge. En même temps on met la soufflerie en activité, et l'on ajoute des couches alternatives de minerai et de charbon. A mesure que le charbon brûle et que le minerai et le fondant entrent en fusion, les charges descendent peu à peu. La silice fond et se combine avec les terres et les oxydes pour former le laitier, ordinairement coloré par une certaine quantité de peroxyde de fer, tandis que le fer déjà réduit et à l'état demi-liquide se combine avec le carbone pour donner naissance à la fonte,

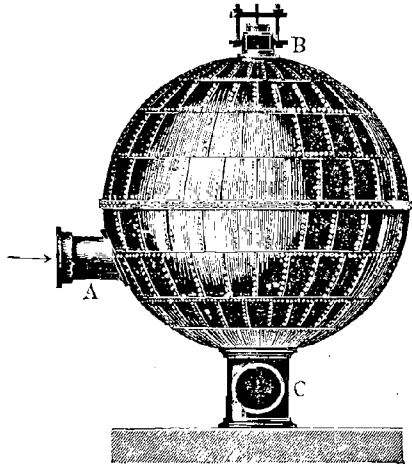


Fig. 5. — Ballon régulateur.

facilement fusible. Le fer fondu se rassemble au fond de l'ouvrage; le laitier, également en fusion, flotte sur le fer, et on le fait couler par-dessus la dame. Lorsque le fer liquide a presque atteint le niveau de la dame, on débouche le trou de coulée et l'on conduit le métal dans les moules au moyen d'un canal préparé dans le sable devant le haut fourneau. Pendant cette opération, qui a lieu toutes les douze heures, on arrête le vent des tuyères. La fonte ainsi moulée se présente sous forme de lingots (*saumons*) ou de barres (*guenses*). La fusion (la *campagne*) dure ordinairement aussi longtemps que le fourneau se maintient en bon état (souvent plusieurs années)⁴.

Dans les fourneaux à la houille de Dowlais, les matériaux consommés pour la fabrication de la fonte blanche ordinaire se composent, par tonne (1000 kilogrammes) de fonte obtenue, des éléments suivants (d'après *Petzholdt*):

Fer spathique.	1400 kilogr.
Hématite.	500 »
Scories de puddlage	500 »
Houille (maigre).	2100 »
Pierre calcaire.	700 »

Réactions chimiques à l'intérieur du haut fourneau. — Les réactions chimiques qui se produisent pendant le traitement du mélange de fusion

dans le haut fourneau offrent des différences très-grandes suivant la hauteur à laquelle on les considère. La figure 6 représente la coupe perpendiculaire de l'intérieur d'un haut fourneau rempli avec le mélange de fusion et le combustible. Les couches les plus minces indiquent le mélange de fusion, les plus épaisses le combustible. L'espace compris entre la surface supérieure du laitier liquide *ff* et le niveau du gueulard peut être partagé en cinq régions ou zones :

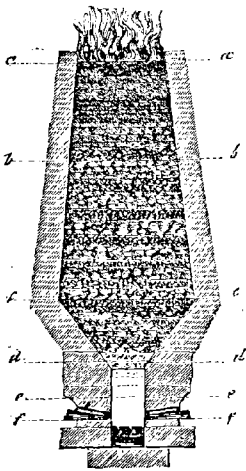


Fig. 6. — Coupe d'un haut fourneau chargé.

- 1° Zone de dessiccation, *ab*,
- 2° Zone de réduction, *bc*,
- 3° Zone de carburation, *cd*,
- 4° Zone de fusion, *de*,
- 5° Zone de combustion, *ef*.

Dans la partie supérieure de la cuve, dans la zone de dessiccation, le mélange de fusion est d'abord chauffé, puis complètement desséché. Dans l'intérieur de cette zone, c'est à peine si le minerai acquiert la température rouge faible. La zone de réduction a la plus grande étendue; dans la partie

⁴ Dans le midi du pays de Galles, la durée des campagnes est de 7 années environ; dans des circonstances particulièrement favorables elle va même jusqu'à 12 et 15 ans. D'après *Petzholdt*, à Pontypool (Angleterre), un haut fourneau a duré exceptionnellement 55 ans.

inférieure de la cuve, surtout au niveau du ventre, le peroxyde de fer est, par l'action des gaz réducteurs, transformé d'abord en une combinaison de protoxyde et de peroxyde de fer, et ensuite en fer métallique. Les agents réducteurs qui se trouvent dans cette zone sont les suivants : oxyde de carbone, hydrogène protocarboné, acide cyanhydrique ou vapeurs de cyanure de potassium. Dans un point de cette zone, le fer existe à l'état de fer malléable. Plus bas, dans la zone de carburation, se produit la carburation du fer, c'est-à-dire qu'il se forme du fer aciéreux qui, plus ou moins réuni en masse, descend de la zone de carburation dans la zone de fusion, où il se sature de carbone pour passer à l'état de fonte. La zone de combustion ou d'oxydation, comparée aux autres zones, offre une très-faible étendue; c'est dans cette zone que l'air, conduit par les buses dans le fourneau, arrive au contact du charbon fortement incandescent et forme avec ce dernier de l'acide carbonique; mais celui-ci, en traversant les couches plus élevées de charbon, est réduit en oxyde de carbone ($\text{CO}^2 + \text{C} = 2\text{CO}$); par la combustion de l'hydrogène contenu dans le combustible, il se forme aussi de l'eau qui, avec les vapeurs aqueuses introduites par l'air (et que dans ces derniers temps on a cherché à éliminer en faisant passer l'air sur de l'acide sulfurique anglais), est, par la haute température de la partie moyenne, décomposée en ses éléments, l'hydrogène et l'oxygène. Ces deux corps se combinent avec le charbon : l'oxygène forme de l'oxyde de carbone, et l'hydrogène de l'hydrogène protocarboné. En outre, l'azote du combustible (du coke), ainsi qu'une partie de l'azote de l'air atmosphérique amené par les tuyères, se combinent avec le charbon et forment du cyanogène (cyanures métalliques ou acide cyanhydrique)¹. Les gaz réducteurs arrivent au contact des minerais chauffés et produisent la réduction des oxydes métalliques, tandis que les gaz (gaz du gueulard, gaz du haut fourneau) se dégagent par le gueulard. Le fer réduit, en descendant plus bas, se combine avec le carbone et passe à l'état de fonte; il entre ensuite en fusion et se réunit en masse à la faveur de la scorie. Grâce à sa pesanteur, la fonte descend dans le fourneau, et, lorsqu'elle a atteint la région qui offre la température la plus élevée, son carbone agit sur l'alumine, la chaux, la silice, etc., dont les métaux se combinent avec le fer².

Des recherches récentes ont montré que l'acide cyanhydrique, qui se forme en si grande quantité dans le haut fourneau, coopère pour une grande part à la réduction des minerais de fer, en s'unissant, pour former des *cya-*

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

² D'après les recherches d'Ebelsmen, les gaz produits dans les différentes zones du haut fourneau : (1) au voisinage des tuyères, (2) à 0^m.67 au-dessus des tuyères, (3) au niveau du ventre, (4) à la moitié de la cuve et (5) au gueulard, offrent la composition suivante :

	1.	2.	3.	4.	5.
Acide carbonique.	8,11	0,16	0,17	0,68	7,15
Oxyde de carbone.	16,55	36,15	54,01	55,12	28,57
Hydrogène.	0,26	0,99	1,35	1,48	2,01
Azote.	75,10	62,70	64,47	62,72	62,47
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

nures métalliques, aux alcalis et aux terres contenus dans le combustible et la scorie. On a aussi avancé que la fonte elle-même ne contient pas seulement du carbure de fer, produit par la décomposition du cyanure de fer, mais qu'elle renferme aussi une certaine quantité de ce dernier corps (et peut-être de l'azoture de fer) ; n'oublions pas non plus d'indiquer la découverte de *Wöhler* relative aux cubes de titane qui se forment également dans le haut fourneau, et que l'on rencontre dans le fer désigné sous le nom de loup (ou de renard) : d'après ce savant, ces cubes ne sont pas du titane métallique, mais une combinaison d'azoture et de cyanure de titane. Les recherches de *Bunsen* et de *Playfair*, sur la fabrication de la fonte par le procédé anglais, ont montré à combien peut s'élever la production des cyanures métalliques dans les hauts fourneaux alimentés par de la houille : suivant ces expérimentateurs, la quantité du cyanure de potassium produit par jour dans un haut fourneau est égale à environ 412^k,500. *Eck* a aussi remarqué à Königshütte, dans la Silésie supérieure, la formation de cyanure et de sulfocyanure de potassium ; en se basant sur la richesse en potasse du minerai de fer (fer argileux), du fondant et de la houille, il a calculé que, dans le haut fourneau de Königshütte, 17^k,750 de cyanure de potassium pouvaient se former chaque jour. La transformation de l'alumine et de l'acide silicique en aluminium et en silicium se produit également dans la zone de fusion.

Distribution de la température dans le haut fourneau. — La figure 7

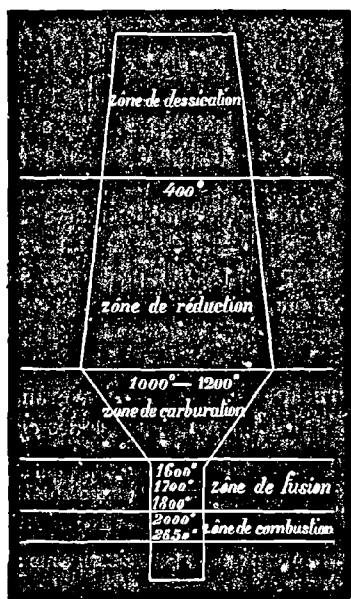


Fig. 7. — Distribution de la température dans le haut fourneau.

indique la température que l'on observe sur les limites des différentes zones du haut fourneau. La chaleur de la zone de combustion serait plus grande qu'elle ne l'est en réalité, si la transformation de l'acide carbonique en oxyde de carbone n'avait pour conséquence un abaissement considérable de température. Le gaz acide carbonique double son volume en passant à l'état d'oxyde de carbone par suite de sa combinaison avec un équivalent de carbone, et ce passage du carbone à l'état gazeux entraîne une absorption de chaleur.

Si l'on réfléchit que, dans les circonstances les plus favorables, il n'y a que 16,55 pour 100 du combustible qui soient réellement utilisés dans les hauts fourneaux, tandis que 83,45 pour 100 s'échappent en pure perte par le gueulard, sous forme de gaz combustibles, on ne doit pas s'étonner que l'on ait songé à tirer parti de ces gaz : les *gaz du gueulard* sont effectivement employés avec les plus grands avantages pour la fusion et l'affinage

du fer, pour le ressuage du fer affiné dans les fours à réverbère, pour chauffer l'air lancé dans le haut fourneau, pour griller les minerais, pour dessécher et carboniser le bois, etc.

Emploi des gaz du gueulard pour la préparation du sel ammoniac.

— Mais les applications de ces gaz ne semblent point être encore épuisées, car *R. Bunsen* et *L. Playfair* ont trouvé que les gaz des hauts fourneaux à houille renferment de l'ammoniaque en quantité telle, qu'il est possible, à l'aide de l'odorat, de reconnaître la présence de cette base, surtout dans les parties les plus basses de la cuve. Ces chimistes se sont assurés que l'on pouvait bien simplement utiliser l'ammoniaque, en conduisant les gaz, avant de les employer comme combustible, dans un condensateur renfermant de l'acide chlorhydrique, et l'on obtient ainsi une solution de sel ammoniac. Si l'on dirige cette solution en un courant continu dans la chaudière d'un fourneau à réverbère approprié à cet usage, et si l'on brûle au-dessus du liquide une petite portion du gaz qui arrive dans le fourneau, on peut régulariser l'évaporation de manière à obtenir le sel ammoniac comme produit métallurgique accessoire et sous forme d'une solution concentrée s'écoulant d'une manière continue. En Angleterre, le haut fourneau *Alfreton* a pu fournir de cette manière, comme produit accessoire, environ 122 kilogrammes de sel ammoniac par jour, et cela sans augmenter beaucoup la dépense et sans apporter le moindre trouble dans la marche de l'opération principale. La production de l'ammoniaque se rattache à la formation du cyanogène mentionnée précédemment. Le cyanure de potassium se décompose en ammoniaque et en formiate de potassium ($\text{KCAz} + 2\text{H}^2\text{O} = \text{AzH}^3 + \text{CHKO}^2$), lorsqu'il se trouve en présence de vapeurs aqueuses ; par une réaction inverse, le formiate d'ammonium, en perdant tout son oxygène sous forme d'eau, peut donner naissance à de l'acide cyanhydrique ($\text{CH} [\text{AzH}^4] \text{O}^2 - 2\text{H}^2\text{O} = \text{CAzH}$).

Scories du haut fourneau ou laitier. — Après la fonte, la scorie ou le laitier est, au point de vue quantitatif, le produit le plus important du haut fourneau ; sa qualité fournit à l'industriel de précieuses indications sur la marche ou allure de l'appareil. Lorsqu'elle se solidifie, elle doit offrir une couleur claire, et après la solidification elle doit être vitreuse ou pierreuse. On l'emploie pour fabriquer des pierres artificielles dans la construction des routes, pour préparer des ciments, dans la fabrication du verre à bouteilles et pour l'émaillage, on s'en sert aussi comme engrais et pour la fabrication des préparations d'alumine. Dans ces derniers temps, on a aussi cherché à utiliser le phosphore du laitier, dans lequel ce métalloïde se trouve sous forme de phosphate de calcium à côté des silicates d'aluminium, de protoxyde de fer et de potassium.

Fer brut ou fonte. — Le produit de la réduction des minerais de fer, sous l'influence d'une haute température, du carbone et de l'air injecté dans le haut fourneau, porte le nom de *fer brut* ou de *fonte*. La fonte se compose des corps suivants : fer, carbone (sous forme de graphite et de carbure de fer), silicium (sous forme de graphite de silicium et de siliciure de fer), soufre, phosphore, arsenic, aluminium. C'est à la présence du carbone que

la fonte doit sa couleur et ses autres propriétés. Autrefois on croyait que la couleur plus ou moins foncée du fer brut dépendait de la quantité plus ou moins grande de carbone qui s'y trouvait contenue, de sorte que l'espèce la plus foncée renfermait la quantité la plus grande de carbone, et la plus claire la plus petite. Mais maintenant il est démontré que les propriétés de la fonte ne dépendent pas de la quantité du carbone (et de son analogue le silicium) qu'elle contient, mais plutôt de l'espèce de ce corps et de la forme sous laquelle il se rencontre dans le fer brut; il est en outre prouvé qu'une partie du carbone et du silicium est combinée chimiquement avec le fer, tandis que la plus grande portion de ces deux corps est seulement mélangée mécaniquement avec le métal sous forme de graphite (graphite de carbone et graphite de silicium). Du reste, d'après les recherches récentes de *Frémy* et d'autres chimistes, il est probable que la fonte contient aussi fréquemment de l'azote, lequel ne serait pas sans influence sur les propriétés du fer brut; mais *Caron*, *Gruner*, *Rammelsberg* contredisent cette opinion. On distingue la *fonte blanche* et la *fonte grise*.

Fonte blanche. — La *fonte blanche* est caractérisée par sa couleur blanc d'argent, sa dureté, sa fragilité, son grand éclat et son poids spécifique élevé. Ce dernier s'élève à 7,58 — 7,68. Quelquefois on peut y reconnaître des prismes, et elle porte alors le nom de *fonte miroitante* ou de *floss miroitant* (fonte aciéreuse) : cette espèce de fonte peut être considérée comme une combinaison de CFe^6 ou plus exactement $\text{Fe}^6\text{C} + \text{Fe}^8\text{C}$ (avec 5,93 p. 100 de carbone). Si la fonte blanche a une structure fibreuse rayonnée et si sa couleur passe au gris bleuâtre, elle porte le nom de *floss à fleurs*. Si la couleur blanche disparaît encore plus, et si la cassure commence à devenir grenue, on obtient une variété, la *fonte poreuse*, qui tient le milieu entre la fonte blanche et la fonte grise.

Le manganèse joue un grand rôle dans la formation de la fonte miroitante. Le protoxyde de manganèse contenu dans le minerai est en partie scorifié et forme une scorie facilement fusible, qui, fondant à une basse température, favorise la formation de la fonte blanche et empêche la réduction des substances nuisibles, ce qui fait que le fer est plus dense et plus tenace. Une autre partie du protoxyde de manganèse du minerai passe sous forme de carbure de manganèse dans la fonte et rend celle-ci, par suite de son poids atomique plus petit, apte à recevoir une plus grande quantité de carbone. Il se forme ainsi une fonte miroitante, qui parfois contient plus de 5 pour 100 de carbone et 4, 6 et même 15 pour 100 et plus de manganèse⁴. Dans la pré-

⁴ [Suivant *Troost* et *Hautefeuille* (1875), les fontes manganésifères présentent dans leur coulée, au sortir du haut fourneau, des particularités qui les distinguent immédiatement des fontes ordinaires. Tandis que celles-ci lancent des étincelles et ne dégagent que de temps en temps quelques bulles gazeuses pendant leur refroidissement, les fontes manganésifères émettent durant leur solidification une si grande quantité de gaz combustible, qu'une nappe gazeuse brûle d'une manière continue au-dessus du métal liquide. Pendant la solidification, le dégagement se fait par jets nombreux. Les gaz brûlent comme du gaz hydrogène et non comme de l'oxyde de carbone. C'est à la présence du manganèse dans les fontes qu'est dû ce phénomène, ce métal augmentant beaucoup la solubilité de l'hydrogène et diminuant ou annulant même celle de l'oxyde de carbone.]

paration de l'acier avec une fonte miroitante riche en manganèse, celui-ci empêche le carbone de brûler trop rapidement, parce que le manganèse s'oxyde plus tôt que le carbone et abandonne son carbone au fer, ce qui ralentit l'affinage.

Comme succédanés de la fonte miroitante on produit maintenant pour le procédé Bessemer, des alliages de fer et de manganèse riches en ce dernier métal et auxquels on donne le nom de *ferro-manganèse*. *H. Sturm* y a trouvé (1875) :

Carbone.	6,21
Silicium.	0,28
Phosphore.	0,06
Cuivre.	0,14
Manganèse.	69,64
Fer.	25,45
	<hr/>
	99,79

[Les procédés primitivement employés (procédés de *Prieger* et d'*Henderson*) pour la préparation du ferro-manganèse étaient coûteux et ne permettaient de produire par jour que de petites quantités de l'alliage. A l'aide de la méthode suivie par la *Compagnie des fonderies et forges de Terre-Noire, la Voulte et Bességes*, on peut maintenant obtenir industriellement le ferro-manganèse, ainsi que les alliages du fer avec le silicium, le tungstène ou le titane, lesquels sont également employés depuis quelque temps dans la fabrication de l'acier. De la tournure, de la grenaille ou de la limaille de fer, ou de l'éponge de fer en poudre grossière, ou tout autre débris de fonte ou d'acier suffisamment divisés, sont mélangés, suivant les proportions convenables pour l'alliage que l'on veut obtenir, avec des minerais finement pulvérisés contenant du manganèse, du tungstène ou du titane, ou plusieurs de ces métaux réunis, ou avec du quartz également pulvérisé; le mélange est arrosé, de façon à l'humecter complètement et uniformément, avec une dissolution ammoniacale ou de l'eau acidulée; il est ensuite comprimé à la main ou mécaniquement, puis enfermé dans un moule en fonte ou en fer. Le mélange s'échauffe fortement, et au bout de quelques heures, en ouvrant le moule, on trouve une masse compacte très-dure, que l'on casse au marteau en fragments de grosseur voulue, lesquels résistent parfaitement à la chaleur rouge et ne commencent à se désagréger qu'au point de fusion de la fonte. En traitant ces fragments dans un haut fourneau, on obtient du ferro-manganèse, en renfermant du manganèse en toutes proportions (depuis 25 jusqu'à 75 pour 100), ou du siliciure de fer avec 22 pour 100 de silicium, ainsi que des alliages de fer et de tungstène ou de titane ou des alliages triples de ces métaux. Mais pour produire ces différents alliages, il faut opérer à une très-haute température, en injectant de l'air très-chaud et à une forte pression, et alors, en présence des bases énergiques contenues dans le mélange de fusion, le fourneau est très-rapidement attaqué, surtout dans les parties inférieures. Pour obvier à ce grave inconvénient, on a été conduit à adopter les dispositions suivantes : La cuve est faite en briques

réfractaires, aussi dures que possible, dans la pâte desquelles l'alumine est en quantité prédominante; l'ouvrage est en chaux, en magnésie ou en alumine pure, et le creuset en charbon, en chaux ou en alumine. Le creuset en charbon est fait d'une seule pièce; dans ce but, on moule dans une caisse en tôle forte un mélange de graphite pur ou de charbon de corne, ou de coke pur et de goudron; la caisse étant bien close, on porte le tout au rouge sombre pendant plusieurs heures, et l'on obtient ainsi une masse compacte, très-dure, sans fissures et sans joints. L'ouvrage est renfermé dans une enveloppe conique en tôle rattachée à la plaque de fonte portant la cuve. Le creuset est simplement appliqué par pression contre la partie inférieure de l'ouvrage, et il peut être changé à volonté. Grâce à ces dispositions, on peut renouveler facilement et en peu de temps les parties usées. Le vent est chauffé à 550° au moins et injecté avec une pression de 13 à 15 centimètres de mercure.]

Fonte grise. — La *fonte grise* a une couleur qui varie du gris clair au gris-noir foncé; sa structure est grenue ou finement écailleuse; son poids spécifique est en moyenne égal à 7,0, par conséquent beaucoup plus petit que celui de la fonte blanche. Elle est moins dure que cette dernière. — Lorsqu'un échantillon de fonte renferme en même temps les deux espèces, soit que celles-ci forment des couches séparées, soit que l'une se trouve dispersée dans la masse de l'autre, on désigne cette variété sous le nom de *fonte truitée*. Cette fonte est principalement employée pour la fabrication des objets coulés. Au point de vue chimique, la *fonte blanche* et la *fonte grise* se distinguent l'une de l'autre par les proportions du carbone chimiquement combiné qu'elles renferment : la première ne contient que du carbone combiné (4 — 5 p. 100), la deuxième en renferme peu (0,5 — 2 p. 100), mais on y trouve, mélangée mécaniquement, une assez forte proportion de ce corps (1,5 — 3,7 p. 100). Relativement au point de fusion de la fonte, il est à remarquer que la fonte blanche, la plus riche en carbone, est la plus fusible; la fonte grise est beaucoup plus fluide que la blanche. La fonte ne peut pas être forgée, elle devient cependant molle et flexible à la chaleur rouge, de manière à pouvoir être coupée facilement avec une scie à bois ordinaire, mais elle se dissocie sous le marteau. A cause de sa fluidité, la *fonte grise* est employée de préférence pour la confection des objets coulés, elle remplit parfaitement les moules et en reproduit fidèlement les contours, tandis que la fonte blanche donne en se solidifiant des angles obtus et des surfaces concaves, et pour cette raison ne peut jamais servir au moulage. La fonte grise est en outre suffisamment molle pour être limée, polie, forée et tournée; la fonte blanche est au contraire tellement *dure* qu'elle résiste à tout travail mécanique. Lorsque la fonte grise en fusion est refroidie *rapidement*, elle se transforme en fonte *blanche*. Si au contraire on laisse refroidir *lentement* la fonte blanche fondue à une haute température, elle se change en fonte *grise*. La fonte *blanche* convient spécialement pour la préparation du fer ductile et de l'acier par affinage, et c'est pourquoi on lui donne le nom de *fonte d'affinage*.

Les propriétés de la fonte obtenue dans le haut fourneau ne dépendent pas seulement du mélange de fusion, elles sont aussi beaucoup influencées par la température à laquelle se fait l'opération. Il paraît qu'avec tous les mélanges de fusion il se forme toujours en premier lieu de la fonte blanche et que celle-ci ne peut passer à l'état de fonte grise qu'à une température beaucoup plus élevée. Si l'on opère la réduction en employant des proportions convenables de minerai, de fondant et de combustible, la marche du fourneau est dite *régulière*. On obtient de cette façon une fonte renfermant une quantité convenable de carbone et dans laquelle la fonte blanche domine. Dans cette marche le laitier n'a jamais une couleur foncée, parce qu'il ne contient qu'une petite quantité de protoxyde de fer. Lorsque, par suite de la prédominance du minerai et par conséquent de l'insuffisance du combustible, la température nécessaire pour la carburation du fer n'est pas atteinte, la réduction n'a lieu souvent que d'une manière incomplète, et alors une grande partie du protoxyde de fer passe dans le laitier et lui communique une couleur foncée. Dans ce cas le fourneau a une marche qui est dite *irrégulière*. Lorsque le combustible prédomine, ce qui entraîne une élévation trop grande de la température, le fourneau a une *marche chaude*, et il se forme de la fonte grise.

Composition de la fonte. — Les résultats suivants des recherches chimiques effectuées sur quelques espèces de fontes pourront donner une idée générale de la composition de ce produit.

α. FONTE GRISE.

	a.	b.	c.	d.	e.	f.	g.	h.	i.	k.
Graphite	2,174	5,156	2,641	2,500	1,054	0,78	1,500	2,78	1,79	} 6,05
Carbone comb. chim.	0,086	1,347	1,021	0,700	0,561	0,85	—	Indét.	0,50	
Phosphore	0,459	0,842	0,928	0,210	0,156	0,16	—	1,81	Indét.	6,57
Soutre	0,056	1,267	1,159	0,068	0,115	0,27	0,088	0,12	0,19	0,06
Silicium	3,265	2,721	3,061	2,880	1,052	1,52	3,500	3,85	Indét.	2,41
Manganèse	0,588	2,401	0,834	—	—	—	—	—	—	6,28
Aluminium	0,028	—	—	—	—	—	—	—	—	0,08
Chrome	0,027	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Vanadium	0,012	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Cuivre	0,009	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Arsenic	0,015	—	—	—	—	—	—	0,07	—	—
Antimoine	0,011	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Cobalt, nickel	0,035	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Zinc	Traces.	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Calcium	0,072	—	—	—	—	—	—	—	—	0,46
Magnésium	0,010	—	—	—	—	—	—	—	—	0,25
Titane	0,024	—	—	—	—	—	—	—	—	—

a à i Fonte en coke ou à l'anthracite. a Fonte noire, d'après *Fresenius*. b Fonte très-grise de Gartsherrie. c Fonte grise de même provenance. d Fonte d'Écosse. e et f Fontes grises et truitées de Haaslinghausen. g Fonte au coke de Siegen. h Fonte grise de mine des marais de Meppen (Frise orientale). i Fonte truitée de même provenance. k Fonte grise de mine des marais d'Elbo dans l'Helsingland; au charbon de bois.

β. FONTE MIROITANTE.

	a.	b.	c.	d.	e.	f.	g.
Carbone	4,525	5,80	5,82	5,75	4,20	5,48	4,166
Soufre	0,014	Traces.	0,05	—	Traces.	0,08	0,055
Phosphore	0,059	?	0,05	—	0,05	0,15	0,090
Silicium	0,997	0,52	0,17	0,45	0,08	0,20	0,584
Manganèse	10,707	4,66	6,95	2,25	0,10	4,50	5,920
Cobalt	Traces.	—	—	—	—	—	Traces.
Nickel	0,016	—	—	—	—	—	Traces.
Zinc	—	—	—	—	—	0,50	—
Cuivre	0,066	0,146	0,078	—	—	—	0,046
Plomb	—	—	—	—	—	—	—
Potassium	0,065	—	—	—	—	—	—
Aluminium	0,077	—	—	—	—	—	0,068
Calcium	0,091	—	—	—	—	—	Traces.
Magnésium	0,045	—	—	—	—	—	0,058
Titane	0,006	—	—	—	—	—	—
Arsenic	0,007	—	—	—	—	—	0,052
Antimoine	0,004	—	—	—	—	—	—
Etain	—	—	—	—	—	—	0,026
Azote	0,014	—	—	—	—	—	—
Oxygène dans le laitier	0,665	—	—	—	—	—	—

a De Lohe, d'après *Fresenius*. b De même provenance, d'après *Karsten*. c De Mägdessprung, d'après *Bromeis*. d De Vordernberg, d'après *Schafhäütl*. e Fonte obtenue avec du fer magnétique de Suède, d'après *Tookey*. f Fonte de franklinite américaine. g Fonte miroitante de Saint-Louis.

γ. FLOSS A FLEURS ET FONTE POREUSE.

	a.	b.	c.	d.	e.	f.
Graphite	—	0,270	—	0,88	0,50	0,50
Carbone comb. chim.	4,922	1,750	5,40	2,45	2,00	1,90
Soufre	0,018	0,261	—	2,51	—	1,40
Phosphore	—	0,429	—	0,91	—	1,20
Silicium	—	0,939	0,14	1,12	0,16	1,20
Manganèse	—	0,166	—	2,71	—	0,58
Cuivre	Traces.	0,020	—	—	—	—
Magnésium	—	—	—	—	—	—
Calcium	—	—	—	—	—	—
	g.	h.	i.	k.	l.	
Graphite	—	—	—	—	—	—
Carbone comb. chim.	—	5,31	3,47	2,90	3,85	4,71
Soufre	—	—	—	—	0,02	0,02
Phosphore	—	—	—	—	0,04	0,07
Silicium	—	Traces.	0,09	0,53	0,41	0,54
Manganèse	—	—	0,85	0,22	0,98	0,06
Cuivre	—	—	—	—	—	—
Magnésium	—	—	—	—	0,01	0,02
Calcium	—	—	—	—	0,17	0,05

a Floss à fleurs de Styrie, d'après *Karsten*. b Fonte rayonnée de Gittelde dans le Harz. c Fonte rayonnée de Liezen. d Fonte rayonnée de Gartsherrie, d'après *Gurtl*. e Floss à fleurs de Sava en Carinthie. f Floss à fleurs de Calder en Angleterre. g Fonte poreuse, rayonnée et grenue de Vordernberg, d'après *Buchner*. h et i Fontes poreuses à grandes et à petites lacunes de même provenance, d'après *Schafhäütl*. k Fonte poreuse, d'après *Widtermann*. l Fonte poreuse de Styrie, d'après *Percy*.

Les analyses suivantes effectuées sur plusieurs fontes de Styrie permettent de se faire immédiatement une idée de la composition des différentes sortes de fontes :

	Carbone.	Graphite.	Silicium.
Fonte miroitante.	4,19	—	0,02 à 0,26
— rayonnée.	3,55	—	0,45
— poreuse à grandes lacunes.	2,75	—	0,01
— poreuse à petites lacunes	2,67	—	0,01
— mousseuse.	2,56	—	0,05
— blanche.	3,94	—	0,57
— truitée	0,56	2,87	0,66
— grise.	0,48	5,01	0,55

Le laitier normal offrait la composition suivante :

Acide silicique.	45,726
Alumine.	5,579
Chaux.	21,757
Magnésie.	7,842
Protoxyde de fer	7,526
Protoxyde de manganèse.	7,526
Soufre.	0,415

Statistique de la production de la fonte. — La production de la fonte dans les principaux pays industriels de la terre s'élève actuellement (1875) à environ 15 milliards de kilogrammes ainsi répartis :

Angleterre, pays de Galles et Écosse.	7,100,000,000 kilogr.
France.	1,581,000,000 »
Amérique du Nord	4,090,000,000 »
Allemagne.	1,500,000,000 »
(Alsace-Lorraine seule.	205,000,000)
Belgique.	450,000,000 »
Autriche-Hongrie.	334,925,000 »
(Hongrie seule.	91,800,000)
Russie.	500,000,000 »
Suède.	225,000,000 »
Luxembourg.	55,000,000 »
Australie.	100,000,000 »
Italie.	57,500,000 »
Espagne.	60,000,000 »
Norwège.	25,000,000 »
Danemark.	15,000,000 »

15,585,420,000 kilogr.

et créant une valeur d'environ 5,500,000,000 de francs.

Sur 100 parties de fonte, 75 servent à la préparation de l'acier et du fer ductile, et 25 seulement pour la fabrication d'objets moulés.

[En France, 47 départements ont participé, en 1875, à la fabrication de la fonte brute ou de la fonte moulée de 1^{re} fusion. Ils ont produit :

	QUANTITÉ.	PRIX DES 100 KILOGR.	VALEUR DE LA PRODUCTION.
Fonte brute.	1,276,682,400 kilogr.	13 ^{fr} ,53	170,142,027 fr.
Fonte moulée de 1 ^{re} fusion	95,812,500 »	22 ,93	21,972,659 »
	<u>1,372,494,900 kilogr.</u>		<u>192,114,686 fr.</u>

Les départements dans lesquels on fabrique de la fonte moulée de 2^e et 3^e fusion sont beaucoup plus nombreux, bien que cette production atteigne à peine le cinquième de la première; la Seine, le Nord, les Ardennes et le Pas-de-Calais sont ceux qui en fabriquent le plus. La production totale a été, pour l'année 1873, de 285,268,900 kilogr., représentant (à 33 fr. 06 les 100 kilogr.) une valeur de 95,413,946 francs.]

La mise en œuvre du fer est un exemple frappant de la puissance de perfectionnement du travail industriel. Si un quintal (= 100 kilogr.) de fer métallique coûte dans le minerai 0 fr., 833, un quintal de fer a

Sous forme de fonte	une valeur de 7 ^{fr} ,50 à 12 ^{fr} ,50
» d'objet coulé	» 22 ,50
» de fer en barres	» 25 ,00
» de tôle	» 30 ,00
» de fil	» 32 ,50
» d'acier fondu	» 67 ,50
» de lames de couteau	» 3750 à 5250 francs.
» de ressort de montre le plus fin	» 15 millions de francs.

Un quintal d'or coûte 360,000 francs; un quintal de fer coûte donc, dans certaines circonstances, 400 fois plus qu'un quintal d'or.

MOULAGE DE LA FONTE.

Moulage en première et en seconde fusion. — Pour la fabrication des *objets de fonte* on emploie généralement une fonte grise légèrement truitée, qui se distingue par sa densité, sa solidité, la netteté avec laquelle elle se moule et une mollesse suffisante pour être travaillée mécaniquement. Bien que le moulage puisse être effectué *directement* au sortir de la fonte du haut fourneau (*moulage en première fusion*), on préfère refondre les *saumons* ou les *gueuses*, et l'on se sert dans ce but de *creusets*, de *fourneaux à cuve* ou de *fours à réverbère* (*moulage en seconde fusion*). Les creusets (de graphite ou d'argile réfractaire) ne sont employés que pour le moulage des petits objets : on y fond ordinairement 2,5 - 15 kilogr. de métal.

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

Dans le cubilot perfectionné de *Krigar*, l'air n'est jamais amené par des buses, mais par de grands canaux voûtés.

A. *Ledebur* (1874) a fourni les indications suivantes relativement à la question de savoir si l'on doit préférer le moulage en première fusion ou le moulage en deuxième fusion : le moulage direct de la fonte sortant du haut

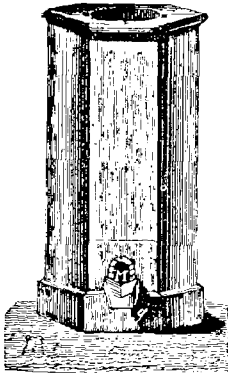


Fig. 8.

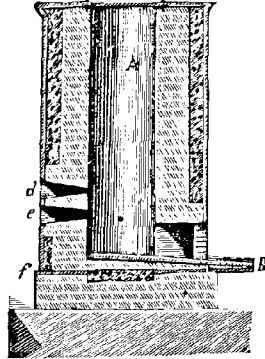


Fig. 9.

Cubilot ou fourneau à la Wilkinson.

fourneau peut, dans certaines circonstances, offrir pour l'objet moulé, la même garantie de solidité que le moulage à l'aide du cubilot; dans certains cas la refonte dans le cubilot communique même au métal de mauvaises qualités. Le choix du moulage direct ou indirect paraît donc dépendre de la qualité de la matière fondue, de la manière dont l'opération est effectuée, et enfin de la destination de l'objet moulé.

Four à réverbère. — Pour la seconde fusion de la fonte en *four à réverbère*, on se sert d'un fourneau à réverbère ordinaire, dont la *sole de fusion*, recouverte avec du sable, est un peu inclinée dans la direction de sa longueur, et munie d'un *trou de coulée* sur son côté le plus bas et le plus étroit; on fait fondre le métal sur la sole, et, lorsqu'il est en fusion, on le retire par le trou de coulée. Dans le *foyer*, on entretient un feu de houille, dont la flamme, en passant par-dessus une cloison peu élevée (*pont de chauffe*), vient couvrir la sole de fusion dans toute sa longueur, et pénètre ensuite dans une cheminée offrant une grande hauteur. Du trou de coulée, le fer est reçu directement dans les moules, ou bien on en remplit des poches et des chaudières enduites d'argile, que les ouvriers transportent auprès des moules, dans lesquels le métal est ensuite versé. Dans un four à réverbère, on peut refondre en une seule fois plus de 2500 kilogr. de fer brut. Il est à remarquer que dans les fourneaux à réverbère la fonte se trouve en contact avec l'air atmosphérique, et que, sous l'influence de cet agent, elle est partiellement décarburée, ce qui lui ôte de sa qualité pour la fabrication des objets moulés.

Moules. — La préparation des *moules* constitue une partie importante et difficile du moulage de la fonte. On distingue plusieurs méthodes de mou-

lage, basées sur les différences que présentent les moules dans leur composition : 1° *Moulage en sable maigre* (ou *sec*) ; il s'effectue dans des moules faits avec du sable, qui doit être assez fin pour que les objets les plus délicats puissent y être moulés, et assez cohérents pour que les angles les plus aigus demeurent inaltérés. Ce sable contient de l'argile en quantité suffisante pour que, humecté avec de l'eau, on puisse en former des balles ; on lui donne de la porosité en y ajoutant de la poussière de charbon afin que les vapeurs aqueuses, qui se forment lors du contact de la fonte chaude avec le sable humide, puissent se dégager facilement. Pour les objets dont l'un des côtés est plan, comme les grillages, les plaques, les roues, etc., on emploie le *moulage à découvert*, c'est-à-dire que l'on verse le métal sur une partie du sol de l'usine, qui est recouverte avec du sable de moulage, dans lequel on a reproduit l'empreinte du modèle, de manière que sa surface soit horizontale. Pour des objets plus compliqués, pour des pots, par exemple, on se sert du *moulage en châssis*. Les moules de sable ne sont pas desséchés avant la coulée de la fonte. — 2° *Moulage en sable gras* ; il se pratique dans des moules de sable et d'argile, qui doivent être desséchés avec soin avant le moulage. — 3° *Moulage en argile* ; il s'effectue dans des moules fabriqués avec de l'argile qui a été tamisée, humectée, et, pour l'empêcher de se fendre pendant la dessiccation, pétrie avec des excréments de cheval. — 4° *Moulage en coquille* ; pour ce dernier on se sert de moules en fonte. Le moulage en coquille n'est employé que rarement et seulement pour la fabrication des cylindres destinés au laminage de la tôle, lesquels doivent avoir une grande dureté ; on l'emploie aussi pour fabriquer les roues de wagons, les pistons de locomotives, des cloches, des projectiles, etc. Cette méthode de moulage est basée sur la propriété que possède la fonte grise en fusion de se transformer en fonte blanche dure, lorsque, par suite d'un refroidissement rapide, elle redevient promptement solide. Par conséquent, si l'on verse le fer brut dans des moules de fonte (coquilles), qui conduisent bien la chaleur, la couche extérieure du métal, sous l'influence du refroidissement rapide, devient blanche et dure. On peut de cette façon couler des cylindres, qui, tout en étant très-durs à la surface, ne sont cependant pas cassants, parce que, à l'intérieur, ils sont formés de fonte grise.

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

de ceux pour lesquels on ne veut pas et ne peut pas faire un modèle particulier, par exemple pour les grandes chaudières, les cloches, etc. On distingue dans un moule trois parties principales :

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

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

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

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

d'os, de battitures de fer, d'oxyde rouge de fer, de peroxyde de manganèse ou d'oxyde de zinc. La fonte décarburée modérément et dans toute sa masse porte le nom de *fonte malléable*. C'est de cette manière que l'on fabrique maintenant ces innombrables petits objets de fonte, qu'autrefois on avait l'habitude de forger, comme, par exemple, des clefs, des mouchettes, des boucles, etc. Ces objets peuvent être aciérés superficiellement par la trempe en paquet (voyez Acier); on fait ainsi maintenant des ciseaux et des couteaux (même des rasoirs) moulés, qui se distinguent à peine des instruments d'acier. On recouvre fréquemment les objets moulés avec un vernis de goudron de houille et de graphite, ou d'huile de lin et de noir de fumée, ou bien encore on les bronze et on les brunit.

Fonte émaillée. — Afin de préserver de la rouille et de l'action des acides faibles les ustensiles de cuisine en fonte, on a l'habitude de les *émailler* à l'intérieur; dans ce but, on enlève l'oxyde qui se trouve à la surface du métal avec de l'acide sulfurique étendu, dans le vase on agite une bouillie composée de borax, de quartz, de feldspath, d'argile et d'eau, sur l'enduit humide on répand une poudre fine de feldspath, de carbonate de sodium, de borax et d'oxyde de zinc, et ensuite on chauffe les ustensiles dans un moufle jusqu'à la fusion de la masse vitrifiable. La *tôle vitrifiée* fabriquée en France est analogue à la fonte émaillée. La masse vitrifiable se prépare en fondant ensemble 150 parties de poudre de flint-glass, 20,5 parties de carbonate de sodium et 12 parties d'acide borique. La tôle vitrifiée est principalement employée à la place des vases de zinc et des ustensiles de tôle étamée; on en fait des moules à sucre et des cristallisoirs pour l'acide stéarique.

b. FER DUCTILE.

* [1. **Extraction directe du fer ductile**¹. — Dans les départements des Pyrénées (Hautes, Basses et Orientales) et de l'Ariège, en Corse, en Catalogne, en Italie, en Suède, aux Indes orientales, à Bornéo et à Madagascar, on traite les minerais de fer dans des fourneaux très-bas, et, en une seule opération, on obtient du fer ductile, sans transformer d'abord le métal en fonte. Ce procédé, désigné sous le nom de *méthode catalane* ou *française*, ne peut être employée que pour des minerais très-riches et très-fusibles², parce

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

² [Les minerais employés dans l'Ariège présentent, d'après *François*, la composition moyenne suivante :

Peroxyde de fer	62,474
Peroxyde de manganèse	6,215
Chaux	2,790
Alumine	1,014
Magnésic	0,545
Silice	14,725
Eau	12,112
Perte	0,137
	100,000]

que, au lieu d'introduire une substance destinée à fondre la gangue, on sacrifie à cet effet une partie de l'oxyde de fer lui-même, et la scorie qui en résulte étant beaucoup plus fusible que celle des hauts fourneaux, on n'est pas obligé d'élever autant la température, ce qui fait que le fer ne passe pas à l'état de fonte.

Un *fourneau catalan* (fig. 10) consiste en un creuset quadrangulaire, profond de 7 à 8 centimètres, et établi dans un massif de grosse maçonnerie

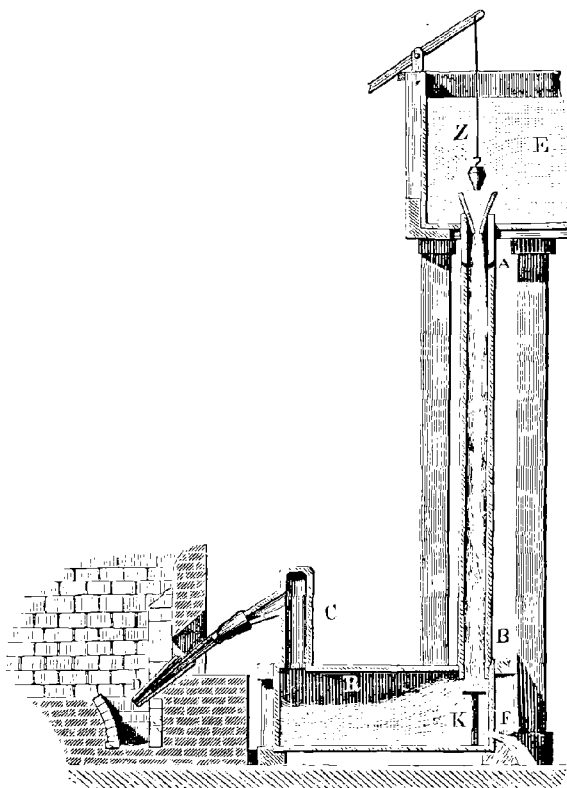


Fig. 10. — Fourneau catalan.

en pierres sèches, reliées avec de l'argile ; le fond de ce creuset est fermé par une pierre réfractaire en granit ou en grès ; une des faces latérales porte le nom de *chio* et présente un orifice par lequel on fait écouler de temps en temps les scories. La tuyère D, qui amène l'air dans le foyer, est inclinée de 35 à 40° sur l'un des bords du creuset, et le vent est fourni par une soufflerie à eau désignée sous le nom de *trompe*. Celle-ci se compose d'un bassin supérieur E, alimenté par l'eau d'une source, de deux tuyaux de bois AB (un seul est représenté sur la figure) qui traversent le fond du bassin E, d'une

caisse inférieure R munie de deux ouvertures : l'une F, placée au bas, l'autre supérieure, sur laquelle est disposé le tube C, terminé par un ajutage auquel est adaptée une buse pénétrant dans la tuyère D. Les tuyaux AB sont rétrécis supérieurement par des planches maintenues par des tringles, en A ils sont percés de trous inclinés, que l'on nomme *aspirateurs*, et leurs orifices inférieurs se trouvent dans la caisse R à une petite distance au-dessus d'une languette K. L'eau du bassin E pénètre dans les tuyaux AB et entraîne avec elle l'air extérieur qui se trouve ainsi aspiré par les trous pratiqués en A. L'eau se brise sur la banquette et s'échappe par l'orifice inférieur F, tandis que l'air entraîné s'échappe par la tuyère D. A l'aide du bouchon Z, fixé à un levier articulé, on peut faire varier la quantité d'eau qui tombe dans la trompe, et par suite aussi la quantité d'air aspiré.

Le combustible employé dans les forges catalanes est le charbon de bois. On introduit d'abord dans le creuset du charbon incandescent jusqu'au-dessus de la tuyère, et l'on divise le foyer en deux parties au moyen d'une pelle. D'un côté on place le minerai, préalablement grillé et écrasé, et de l'autre (du côté de la tuyère) le charbon. Le creuset chargé, on retire la pelle, et l'on donne le vent d'abord avec précaution, et ensuite aussi fort que possible. A mesure que le charbon diminue, on en ajoute de nouveau et l'on verse par-dessus successivement du menu minerai appelé *greillade*, qui se forme dans le cassage du minerai en roche. Devant la tuyère, le charbon se transforme en acide carbonique en présence d'un excès d'air; l'acide carbonique, traversant ensuite une masse de charbon incandescent, passe à l'état d'oxyde de carbone qui réduit le minerai. Mais la totalité de l'oxyde de fer n'est pas réduite; une partie reste à l'état de protoxyde et se combine avec la gangue du minerai en formant un silicate multiple très-fusible; une grande partie de ces scories coulent dans le creuset, d'où on les fait sortir par l'orifice de la face de chio. Ce n'est qu'au bout de deux heures que le fer métallique commence à se montrer, et cinq heures environ après le commencement de l'opération, l'ouvrier rassemble avec son ringard les grumeaux de fer spongieux, pour en former une masse appelée *loupe*, qu'il enlève et qu'il porte sous un lourd marteau mù par une roue hydraulique; les scories s'écoulent sous l'action du marteau et le fer spongieux devient plus compacte. Le métal est ensuite divisé en lopins, qui sont forgés et étirés en barres.

Dans les foyers catalans une opération dure ordinairement six heures; elle produit de 140 à 150 kilog. de fer marchand, pour une consommation de 470 kilog. de minerai et de 500 kilog. de charbon. Le fer ainsi obtenu est très-fort et de bonne qualité, et comme il est presque toujours mélangé de petits grains d'acier, il ne peut pas être facilement laminé, mais il est fort recherché pour certains usages.]

2. Fabrication du fer ductile par affinage de la fonte. — L'opération à l'aide de laquelle on transforme la *fonte* en *fer ductile* ou *fer affiné*, est désignée sous le nom d'*affinage*; elle est basée, dans ce qu'elle a d'essentiel, sur la propriété que possède la fonte de pouvoir être débarrassée, par oxyda-

tion, de la plus grande partie de son carbone et des autres corps étrangers qu'elle renferme. La fonte *blanche* est seule employée pour l'affinage, et on la prend aussi pauvre que possible en carbone, parce qu'elle se ramollit avant de fondre, qu'elle reste longtemps fluide, et que, par conséquent, elle offre une grande surface aux agents oxydants; en outre, le carbone, qui dans la fonte blanche est combiné chimiquement, brûle plus facilement que le graphite de la fonte grise.

[Les expériences calorimétriques effectuées dans ces derniers temps par *Troost* et *Hautefeuille* pouvaient faire penser que dans l'affinage de la fonte le manganèse facilite la purification de celle-ci en se combinant aux matières étrangères. Il en est souvent ainsi; mais le manganèse joue aussi, suivant les mêmes chimistes, un rôle plus simple, celui de réducteur de l'oxyde de fer. En effet, l'élimination du soufre exige, pour être poussée assez loin, une oxydation prolongée qui fournit un métal intimement mélangé d'oxyde de fer. L'addition de ferro-manganèse, composé très-riche en carbone, restitue cet élément au fer et réduit l'oxyde, tant par lui-même que par le carbone restitué; l'oxyde de manganèse passe facilement dans les scories, en entraînant d'autres impuretés. En résumé, le rôle du manganèse, que ce métal préexiste dans les fontes d'affinage, ou qu'il ait été ajouté, est dû : 1° à la formation de composés qui se produisent avec un dégagement de chaleur plus grand que celui des composés correspondants de fer; 2° à la scorification facile de ces composés, car ils jouissent de la propriété de s'oxyder en dégageant plus de chaleur que ceux qui contiennent la même proportion de fer.]

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

- 1° L'affinage au charbon de bois, ou affinage allemand; dans cette méthode, on fait tomber goutte à goutte la fonte en fusion dans un courant d'air;
- 2° L'affinage à la houille, appelé aussi puddlage ou affinage par la méthode anglaise; en agitant la fonte liquide on la met en contact intime avec l'air;
- 3° La préparation du fer ductile par insufflation d'air dans la fonte en fusion (d'après la méthode de *Bessemer*) constitue un troisième procédé, qui sera décrit à propos de l'acier.

Affinage au charbon de bois ou affinage au petit foyer. — Dans l'*affinage au charbon de bois* la fonte blanche (si c'est de la fonte grise qu'il s'agit d'affiner, il faut d'abord lui faire subir un commencement d'affinage, c'est-à-dire la transformer en la modification blanche, qui porte alors le nom de *fine-métal*), en plaques de 4 — 4,3 mètres de longueur sur 27 centimètres de largeur et 4 — 9 centimètres d'épaisseur, est fondue dans le foyer *a* (fig. 11), en prenant la précaution qu'elle ne soit exposée au vent de la soufflerie que lorsqu'elle est à l'état liquide. Ce foyer est garni avec des plaques de fer, et la tuyère *c* amène l'air nécessaire pour l'opération. On remplit d'abord le foyer avec du charbon de bois incandescent, on arrête le vent, et on pose la fonte en saumons sur la plaque *b*, et à mesure que son extrémité antérieure fond on la pousse vers le foyer. Sous l'influence de l'air amené par la tuyère, le carbone de la fonte est continuellement transformé en acide

carbonique et le métal décarburé. Le sable adhérent aux saumons, l'acide silicique formé par oxydation du silicium de la fonte, ainsi que celui qui a été introduit dans la masse par la cendre du bois, doivent également être pris en considération ; ces corps se combinent avec le protoxyde de fer, produit en même temps, pour donner naissance à du silicate de protoxyde de fer

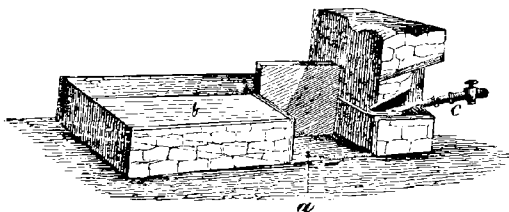


Fig. 11. Affinage au charbon de bois.

basique, à la *scorie pauvre* (ou *crue*, qui contient sur 100 parties, 68,84 de protoxyde de fer et 31,16 d'acide silicique)¹, qui surnage sur le fer fondu et que pendant l'opération on enlève de temps en temps, sans cependant découvrir complètement le fer. Cette scorie mélangée avec des battitures de fer (combinaison de protoxyde et de peroxyde de fer) est employée dans l'opération suivante pour produire la décarburation du fer. Si l'on chauffe au rouge de la fonte (carbure de fer) avec une combinaison de protoxyde et de peroxyde de fer et du silicate de protoxyde de fer basique, le fer oxydé cède son oxygène au carbone de la fonte et il se forme de l'oxyde de carbone et du fer ductile. Lors de l'affinage toutes les autres substances contenues dans le fer brut, comme l'aluminium, le phosphore, le manganèse, etc., passent aussi dans la scorie sous forme d'alumine, d'acide phosphorique, de protoxyde de manganèse. — Lorsque tout le saumon de fer brut est fondu, on enlève les scories et on expose la masse de fer au vent de la soufflerie en la retournant fréquemment ; le fer, en perdant de plus en plus son carbone, devient plus fluide et entre en fusion. On continue cette opération (le *désornage*) jusqu'à ce que le fer soit affiné. La scorie qui se forme après le désornage est d'autant plus riche en protoxyde de fer que l'affinage est plus près de sa fin ; elle porte maintenant le nom de *scorie riche* (ou *douce*, ayant à peu près la composition $\text{SiO}^2, \text{Fe}^2$), et elle est également employée, comme la scorie pauvre mélangée avec des battitures de fer, pour favoriser la décarburation de la fonte. La scorie riche n'est jamais cristalline, mais toujours compacte et d'un poids spécifique plus grand que celui de la scorie pauvre. Après le désornage, l'affineur procède à l'*avalage de la loupe*, opération qui consiste à rendre demi-liquide la masse de fer en l'exposant à une forte chaleur, afin que la scorie se sépare. Lorsque l'affinage est terminé, on retire du feu la masse de fer affinée (*loupe, loup*) et on la porte encore rouge

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

sous le *marteau à soulèvement a* (fig. 12), qui est mis en mouvement par un arbre à cames (*cinglage de la loupe*). Par le choc du marteau toutes les particules de scorie sont éliminées. La loupe est ensuite coupée en morceaux (*lopins*) et ceux-ci sont forgés en barres. Avec 100 parties de fonte on obtient en moyenne 70 — 75 parties de fer ductile.

Affinage suédois. — L'*affinage suédois* (le procédé wallon) se distingue du procédé allemand parce qu'on ne met en œuvre à la fois qu'une petite quantité de fer et que l'on n'ajoute pas de scorie. La décarburation se fait par la seule influence de l'oxygène de l'air. Cette méthode exige beaucoup de combustible, et il s'oxyde une quantité de fer considérable; mais le métal obtenu ne contient pas de scorie et a pour cette raison une densité plus grande.

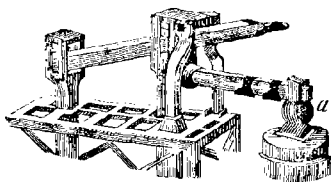


Fig. 12. — Marteau à soulèvement.

Puddledage ou affinage au four à réverbère. — Dans les pays où, comme en Angleterre, le charbon de bois, à cause de son prix élevé, ne peut pas être employé pour l'affinage de la fonte, on se sert du charbon de terre; maintenant ce dernier combustible est aussi employé sur le continent à la place du charbon de bois. La houille permet une production plus grande, et bien que la qualité du fer ainsi obtenu ne soit pas excellente, ce procédé est aussi économique que facile à mettre en pratique. Comme, à cause de la présence du soufre dans la houille, on doit éviter un contact immédiat de celle-ci avec le fer, on emploie pour la décarburation de la fonte un fourneau à réverbère (*four à puddler*).

Finage. — Le puddlage proprement dit est précédé du *finage* ou *mazéage*, opération qui a pour but d'améliorer la qualité de la fonte et de transformer le carbone libre en carbone combiné. Le finage consiste à faire refondre la fonte sur un lit de coke et sous le vent d'une soufflerie.

[Le foyer dans lequel s'exécute cette fusion porte le nom de *feu de finerie*. Il se compose d'un creuset rectangulaire A (fig. 13 et 14), dont les parois latérales et postérieure sont formées avec des caisses en fonte D, D et C, dans lesquelles circule un courant continu d'eau froide, pour empêcher leur fusion. Le vent, produit par une machine soufflante cylindrique, est amené par six tuyères bb, semblables à celles d'un haut-fourneau, et autour desquelles circule de l'eau froide pour les préserver de la fusion. L'eau destinée à refroidir ces tuyères ainsi que les parois du creuset est fournie par les caisses rr; après avoir circulé autour des tuyères et dans les caisses, l'eau échauffée se rend dans les réservoirs NN. La paroi antérieure E du foyer est percée, à la hauteur de la sole, d'un trou de coulée o (fig. 14), par lequel on fait sortir le métal fondu. WW sont les tuyaux qui amènent le vent de la soufflerie, VV les soupapes, à l'aide desquelles on règle la quantité d'air lancé dans le foyer, HH des plaques de fonte traversées par les tuyères et supportant les parois latérales supérieures II du foyer; M est la

cheminée qui repose sur le bâti en fonte KK et la traverse L; B est un massif en briques réfractaires formant le fond du creuset, qui est recouvert de

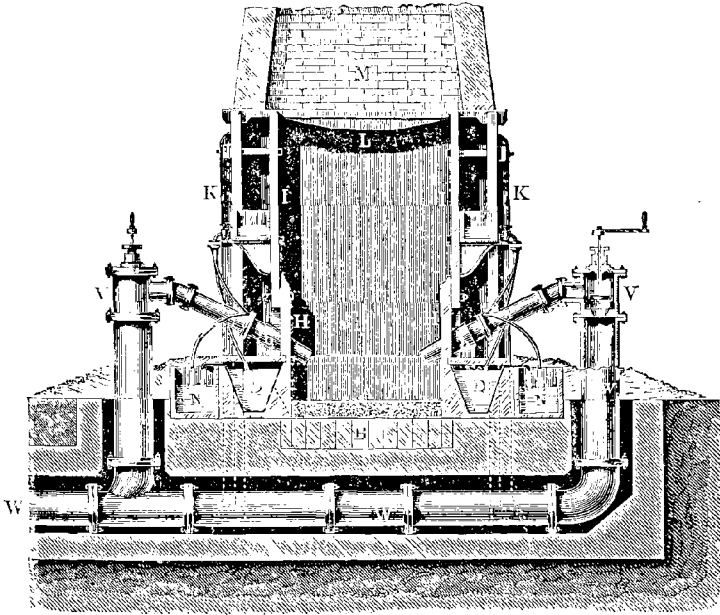


Fig. 13. — Feu de finerie, coupe verticale.

sable; G est une plate-forme pour les ouvriers. Pour procéder au finage, on remplit le creuset avec une quantité convenable de coke, on étage par-des

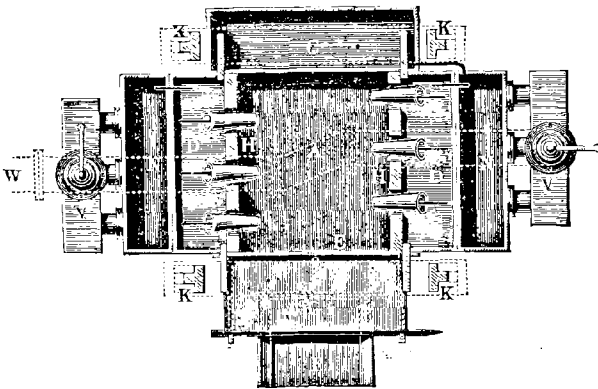


Fig. 14. — Feu de finerie, plan.

sus 1000 à 1200 kilogr. de gueuses de fonte et l'on met la soufflerie en activité. La fonte entre en fusion et coule sous forme de gouttelettes à travers

le vent des tuyères; lorsqu'elle est entièrement descendue dans le creuset, on laisse agir pendant quelque temps encore le vent des tuyères à la surface du métal en fusion, on débouche ensuite le trou de coulée, et la fonte se rend dans une large rigole F, où elle s'étend sous forme de nappe; les scories coulent par-dessus. Lorsque le creuset est vidé, on jette de l'eau sur la masse, afin de refroidir brusquement le métal, qui devient ainsi très-cassant. Cette nouvelle fonte, qui est blanche et couverte à sa surface de nombreuses boursofflures, porte le nom de *fine-métal*. On peut juger par les analyses suivantes du changement chimique qui s'est opéré dans la fonte pendant l'opération du finage.]

Une fonte grise qui présentait la composition suivante :

Fer.	95,1
Carbone.	2,5
Silicium.	1,0
Soufre.	0,5
Phosphore.	0,7
Manganèse.	0,2

a donné un fine-métal qui était composé de

Carbone.	2,4
Silicium.	0,1
Soufre.	0,4
Phosphore.	0,2
Manganèse.	0,05

Il résulte de là que la teneur en carbone n'est pas modifiée par le finage, mais que la proportion du silicium est beaucoup diminuée; la quantité du phosphore et du soufre est peu modifiée, tandis que le manganèse passe presque entièrement dans la scorie sous forme de silicate.

Four à puddler. — La figure 15 représente un four à puddler en per-

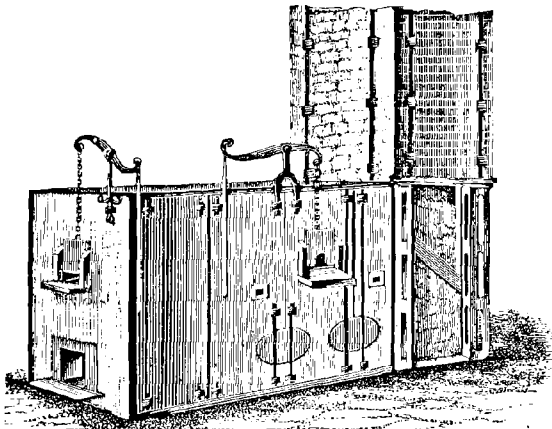


Fig. 15. — Four à puddler.

spective, la figure 16 suivant une coupe longitudinale. F est la grille, A la sole et B le canal par lequel les gaz sont conduits dans la cheminée. La sole A

consiste en une boîte de fonte quadrangulaire, dans laquelle peut arriver librement l'air atmosphérique après avoir traversé la grille. Sur cette sole on étend une couche de scories d'affinage, auxquelles on a ajouté des battitures de fer, et l'on chauffe la masse, jusqu'à ce que sa surface soit devenue molle. La fonte à décarburer (qui doit être de la fonte blanche) est chauffée par quantités de 150 à 175 kilog. jusqu'à ce qu'elle soit ramollie; ensuite on l'étend sur la sole au moyen d'un ringard et on la brasse en chauffant continuellement. D est une porte qui peut être fermée et ouverte avec facilité. Sur le fer demi-liquide se montrent de petites flammes bleues produites par la combustion de l'oxyde de carbone, et le fer devient plus tenace et plus pâteux. La plus grande partie de la scorie qui se forme pendant le puddlage s'écoule sur un plan incliné B, d'où on l'enlève de temps en temps par l'ouverture C. Lorsque le puddlage est terminé, on forme des boules avec le fer demi-liquide étendu sur la sole, et à l'aide du *marteau frontal*, d'un *marteau-pilon* ou *marteau à vapeur*, ou d'une *machine à cingler*, on

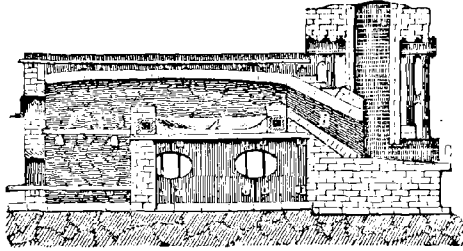


Fig. 16. — Coupe longitudinale du four à puddler.

expulse la scorie du métal. Lorsqu'on doit employer pour le puddlage de la fonte grise ou de la fonte truitée, il faut, comme on l'a déjà dit plus haut, la transformer en fonte blanche ou *fine-métal*, avant de la soumettre au puddlage proprement dit.

Théorie du puddlage. — Sous l'influence du courant d'air qui arrive au contact de la fonte en fusion sur la sole du fourneau, il se forme une grande quantité de protoxyde et de peroxyde de fer combinés, dont l'oxygène élimine le carbone de la fonte en le transformant en oxyde de carbone, qui se dégage sous forme de bulles brûlant avec une flamme bleuâtre. A mesure que la décarburation avance, la masse devient moins fusible et il se produit dans son intérieur des noyaux solides de fer ductile, dont la quantité va toujours en augmentant; et ces noyaux sont rassemblés au moyen du ringard, puis soudés lâchement ensemble. Dans cette opération il se sépare du fer renfermant encore du carbone et que l'on décarbure complètement en continuant de brasser. Cependant, dans la pratique, ce procédé n'est pas aussi simple : en effet, 1° il n'est pas possible de mettre toute la combinaison de protoxyde et de peroxyde de fer en contact avec la fonte, ce qui fait que le fer retient facilement une certaine quantité d'oxyde, qui empêche l'adhésion des particules métalliques. On a essayé d'éliminer cet excès

d'oxyde en ajoutant de la scorie pauvre qui se transforme en scorie riche. Une perte de fer s'élevant à 4—5 p. 100 est produite par la séparation de la combinaison de protoxyde et de peroxyde de fer, et à cette perte s'en ajoute encore une autre, d'environ 5 p. 100, occasionnée par la combustion du carbone. 2° La fonte renferme de la scorie de haut-fourneau et de la silice qui y adhère mécaniquement, etc. Pendant le puddlage la silice libre s'unit avec la scorie; si maintenant, dans la dernière période du puddlage, le carbone faisant défaut, cette scorie riche en silice se trouve en contact avec le protoxyde de fer, elle cède partiellement sa silice à l'oxyde de fer et forme avec celui-ci une scorie riche, qui adhère aux parois et à la sole du four, et une scorie basique de haut-fourneau, difficile à fondre, qui reste mélangée avec le fer. Jusqu'à présent il est tout à fait impossible, à l'aide du puddlage, d'éliminer cette scorie. La propriété d'être cassant à froid et à chaud d'un fer qui renferme 2 p. 100 ou plus de cette scorie trouve dans ce fait une explication facile.

Emploi du gaz. — Depuis quelque temps, au lieu de chauffer le four à réverbère avec de la houille et l'air atmosphérique, on emploie fréquemment comme combustible les *gaz du gueulard* ou des *gaz de générateur*. On désigne sous ce dernier nom des gaz combustibles produits dans un appareil en forme de cuve — le générateur — par la combustion incomplète de matières, qui consistent ordinairement en déchets de bois, de charbon de bois, débris de lignite, tourbe, etc., que l'on ne peut guère utiliser autrement; ces gaz ont une composition analogue à celle des gaz du gueulard, mais l'oxyde de carbone y est prédominant. Le générateur est placé tout près du fourneau à réverbère, de telle sorte que les gaz qui y sont produits arrivent dans le fourneau presque aussi chauds que s'ils se dégagèrent directement du générateur. On emploie aussi depuis quelques années le régénérateur de *Siemens*, qui donne des résultats excellents. Le principe sur lequel il repose a pour point de départ la même idée fondamentale que la machine calorifique (machine d'*Ericson*). De même que dans celle-ci on employait des toiles métalliques pour transporter la chaleur perdue de l'air sortant sur l'air entrant, de même, dans le régénérateur de *Siemens avec chauffage au gaz*, on se sert d'une chambre lâchement remplie de briques réfractaires, afin de recueillir la chaleur contenue dans le gaz employé, qui s'échappe par la cheminée, et de la conduire pour l'y utiliser sur la sole de combustion. S'il y a deux de ces chambres, on obtient deux effets différents au moyen d'une absorption et d'une restitution alternatives de la chaleur des chambres: d'abord on utilise une grande quantité de chaleur, qui sans cela serait perdue, et ensuite on alimente le feu avec de l'air chaud, et de cette façon on élève la température de combustion. Mais l'appareil de *Siemens* ne subit aucune interruption dans sa marche, car deux autres chambres chauffent aussi le combustible, qui dans ce but est toujours transformé préalablement en gaz dans un générateur. Pour le chauffage de ce gaz, absolument comme pour celui de l'air qui se dirige sur le feu, il existe deux chambres qui absorbent et qui restituent alternativement de la chaleur.

Lorsque le fer contient trop de phosphore, on l'en dépouille lors du puddlage en ajoutant au métal fondu la mixture de *Schafhaütl*, qui est un mélange de peroxyde de manganèse, de sel marin et d'argile. D'après *Richter*, la litharge convient mieux pour oxyder le soufre de la fonte que le peroxyde de manganèse. On a aussi proposé d'employer la vapeur d'eau surchauffée pour l'élimination du soufre. Dans ces derniers temps, on a cherché à éliminer le phosphore et le soufre par volatilisation, en ajoutant à la fonte en fusion du spath fluor (procédé d'*Henderson*), de l'iode ou des combinaisons iodées, comme l'iodure de potassium.

Procédé d'Ellershausen. — Le procédé d'*Ellershausen*, qui depuis 1869 est en usage dans différentes localités pour la fabrication du fer ductile, consiste à mélanger intimement du minerai de fer pulvérisé avec la fonte liquide sortant du haut-fourneau, afin de raccourcir l'opération du puddlage et d'obtenir un rendement plus élevé et un produit meilleur.

Four rotatif de Danks. — Les tentatives répétées que l'on a faites pour

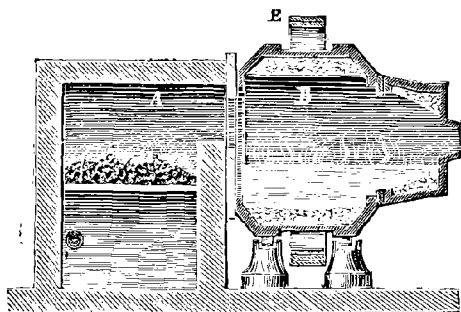


Fig. 17. — Four rotatif de Danks (coupe longitudinale).

remplacer dans le puddlage la main-d'œuvre par les moyens mécaniques, ont conduit d'abord à la construction du puddleur mécanique, puis à la découverte des fours mobiles, parmi lesquels le *four rotatif de Danks* (1874) occupe le premier rang. La figure 17 représente le four en coupe verticale, la figure 18 en perspective.

Le four A a une grille qui est analogue en apparence aux fours à puddler ordinaires, mais qui en diffère cependant en ce que l'air nécessaire à la combustion est aussi amené au-dessus de la grille par une série de buses. Le pont de chauffe est protégé par une plaque refroidie avec de l'eau. La sole tournante ou l'œuf B est formée de segments de fonte et recouverte intérieurement d'un enduit réfractaire composé d'un mélange de minerai de fer et de bauxite. Elle est pourvue de deux armatures munies de gorges pour les poulies sur lesquelles se meut l'appareil; elle porte en outre une roue dentée E, à laquelle le mouvement est transmis par F à l'aide d'une petite machine à vapeur oscillante. Pendant que l'un des orifices de la sole tournante est fermé par le pont de chauffe, l'autre sert comme porte de charge et comme porte de travail (c'est-à-dire pour l'extraction de la loupe). D est la cheminée.

Pour mettre l'appareil en activité, on garnit d'abord la surface interne de la sole tournante avec une pâte épaisse de minerai de fer pulvérisé et d'argile réfractaire; on ajoute ensuite une quantité de minerai de fer en poudre à peu près égale au cinquième de ce qu'il faut encore pour terminer

la garniture, on chauffe l'appareil et on le fait tourner lentement, jusqu'à ce que le minerai soit complètement fondu; dans la masse en fusion on projette maintenant quelques gros morceaux de minerai de fer, qui débordent le bain de 6 à 18 centimètres, et on laisse celui-ci se solidifier. On répète l'opération et on laisse le bain se solidifier dans un autre point, et ainsi de suite, jusqu'à ce que tout le four soit uniformément garni. On emploie deux tonnes à deux tonnes et demie de minerai de fer pour garnir un four destiné à recevoir une charge de 350 kilogrammes.

L'opération elle-même est maintenant effectuée de la manière suivante : la fonte est introduite dans le four, soit à l'état liquide, soit à l'état solide; dans le dernier cas, la fusion dure de trente à trente-cinq minutes, la rotation de l'appareil étant incomplète. Lorsque la fonte est liquéfiée, on fait

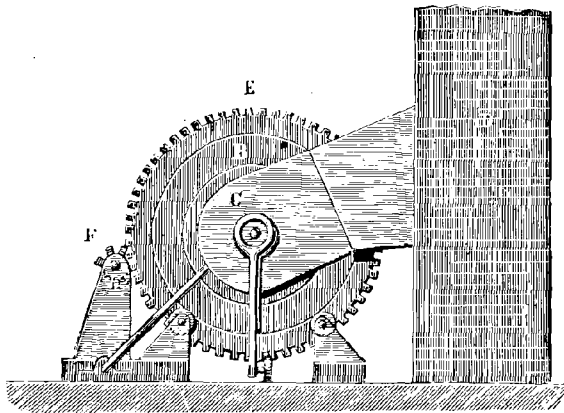


Fig. 18. — Four rotatif de Danks (perspective).

faire un ou même deux tours par minute, et l'on conserve cette vitesse pendant environ cinq à dix minutes; pendant ce temps on projette un mince filet d'eau sur la paroi descendante du four et l'on fait ainsi éclater la scorie et le fer oxydé, dont les fragments tombent au fond du bain et exercent une action oxydante. Au bout de cinq à dix minutes le fer devient épais et l'on met l'appareil à l'état de repos. Le trou de coulée est amené juste au-dessus du niveau du fer, et maintenant on chauffe plus fortement. La scorie fond, et en poussant le métal devenu pâteux vers le pont de chauffe, le puddleur réussit à faire écouler la majeure partie de la scorie. On élève de nouveau la température et l'on fait mouvoir l'appareil avec une vitesse de six à huit tours par minute, afin de former les loupes; le contenu de l'appareil, vivement projeté de côté et d'autre, parcourt la dernière phase de l'opération, et le fer commence à se rouler en boules. Une vitesse moindre (deux à trois tours par minute) permet la formation de la loupe, qui, après quelques manœuvres, peut être retirée du four par le puddleur et ensuite cinglée. Environ 50 p. 100 de fer sont enlevés à la garniture du four, et

c'est pour cela que la charge ne donne pas de déchet, mais que l'on obtient en plus 10 à 15 p. 100 de fer.

Le four rotatif de *Danks* remplace déjà dans beaucoup de localités (en Angleterre, notamment) le four à puddler ordinaire et, d'après l'opinion de *P. Tunner*, il doit être considéré comme le complément du procédé Bessemer.

[*Four rotatif de Pernot*. — Avec le four *Danks* il n'est pas possible de traiter des charges de fonte de plus de 300 à 350 kilogr., et en outre le poids considérable de l'unique loupe que l'on obtient nécessite des appareils cingleurs et des laminoirs beaucoup plus puissants que ceux employés précédemment. Le four rotatif imaginé par *Pernot* (1873) fait disparaître ces inconvénients et permet, par suite, de conserver l'ancien matériel; dans ce dispositif, la sole d'un four à puddler ordinaire est transformée en une cuve circulaire inclinée, de façon qu'elle émerge par moitié du bain de fonte, et tournant autour d'un axe incliné. La partie émergée reçoit le contact de la flamme, s'oxyde, et, repassant sous le bain par la rotation, produit la réaction de l'affinage; en outre, le mouvement de rotation, soit par entraînement, soit par force centrifuge, fait remonter la fonte sur le plan incliné en lame mince, et développe énormément la surface exposée à l'oxydation. L'autel est incliné comme la sole, et celle-ci est établie sur un chariot en fonte mobile portant le mouvement. La voûte reste la même, ainsi que la porte de travail, par laquelle le puddleur peut, à la fin de l'opération, découper les loupes de la grosseur qu'il désire. La sole est en tôle garnie à chaud avec des oxydes de fer (minerai de Mokta-el-Hadid) et des déchets de fer, que l'on oxyde et que l'on fond; afin d'empêcher la sole de trop s'échauffer, on la refroidit à l'aide d'un courant d'eau dirigé sur sa surface extérieure. La charge de 800 à 1000 kilogr. de fonte portée au rouge dans un four à réchauffer est fondue en 35 minutes; on opère le brassage en faisant faire à la sole environ trois tours par minute. Au bout de 10 minutes, le bain commence à s'épaissir; on élève la température. La réaction dure environ 30 minutes; on travaille alors le fer pendant 35 minutes, puis on fait les loupes pendant 30 minutes. Le four *Pernot*, appliqué au puddlage de diverses variétés de fonte dans l'usine de *Petin, Gaudet et C^{ie}*, à Saint-Chamond, a donné de très-bons résultats, et l'économie qu'il procure est au mois de 20 fr. par tonne.]

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

Un laminoir (fig. 19) est essentiellement composé des parties suivantes : B, B' et A, A' sont des cylindres de fonte cannelés; la paire AA' sert à la fabrication du fer plat, la paire BB' à la fabrication du fer carré. Au moyen des vis o, o, les cylindres supérieurs peuvent être rapprochés aussi près que l'on veut des inférieurs. Les tubes i, i amènent de l'eau sur les parties qui s'échauffent. Les pièces M et N offrent une disposition qui permet de rompre la communication du laminoir avec la force qui le met en mouvement. Les roues F et c transmettent le mouvement aux roues F' et c' appartenant

aux cylindres supérieurs A' et B' et font tourner ceux-ci en sens inverse. Après avoir, à l'aide du marteau, donné aux morceaux de fer chauffés au rouge une forme convenable, on les fait passer successivement dans les cannelures de plus en plus petites du laminoin, et de cette façon on les amincit et on les allonge. On coupe des barres très-minces à l'aide des *cylindres-fendeurs*, lesquels consistent en disques de fer aciéré alternativement grands et petits, qui sont fixés solidement sur des arbres de fonte (fig. 20). On distingue différentes variétés de fer ductile : le *fer carré* dont la section est carrée, le *fer plat* dont la section est un rectangle à dimensions variables, enfin le *fer rond*, qui a une section circulaire. La variété la plus mince du fer plat se nomme *feuilleard* (*fer en bandes*) ; sous le nom de *fer en barres dentelé* ou de *fer carillon*, on désigne un fer carré forgé, dont les faces ne sont pas unies mais crénelées (parce qu'elles ont conservé les empreintes du marteau). Les variétés quadrangulaires minces constituent le *fer à clous*. On distingue en outre le *fer façonné* avec des sections très-variées (rails).

[**Corroyage du fer puddlé.** — Le fer puddlé est toujours mal soudé, rempli de fissures, ce qui fait qu'on ne peut l'employer qu'à un nombre d'usages très-restreint. Pour améliorer sa qualité, on le soumet à une opération désignée sous le nom de *corroyage* (réchauffage, ballage). Dans ce but, on coupe les barres de fer en morceaux de deux décimètres, à l'aide de puissantes cisailles mues par la vapeur et l'on réunit ces morceaux en paquets ou *trousses* qu'on lie avec du fil de fer et qu'on introduit dans un four à réverbère (*four à souder*, *four à réchauffer*). Quand les trousses sont à la température du blanc soudant, c'est-à-dire à une température à laquelle les morceaux de fer ramollis peuvent se souder entre eux par la pression, on les retire du four et on les fait passer entre des laminoin. Toutes les pièces se soudent intimement et donnent des barres bien homogènes. En répétant plusieurs fois le

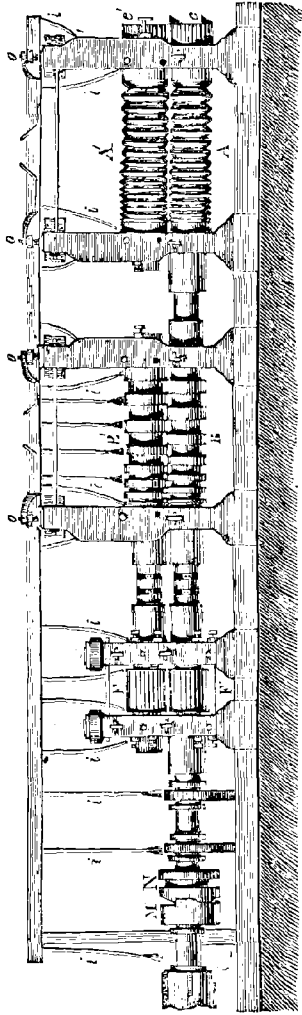


Fig. 19. — Train de laminoin.

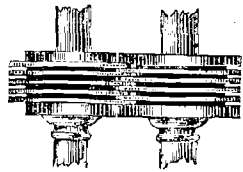


Fig. 20. — Cylindres fendeurs.

corroyage, on obtient du fer ductile de première qualité. Afin de diminuer autant que possible le déchet produit par l'oxydation partielle du fer à chaque corroyage, on a soin de maintenir sur la grille du four à souder une épaisse couche de combustible que l'air est obligé de traverser avant de pénétrer dans l'intérieur du four. En outre, la porte de travail est placée à la base de la cheminée, de sorte que l'air qui s'introduit par cette ouverture est entraîné par le tirage dans la cheminée et n'oxyde pas le métal placé sur la sole.]

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

Fabrication du fil de fer. — Pour la fabrication du fil de fer on emploie un fer tenace, solide et à cassure fibreuse. Autrefois on se servait de tenailles à l'aide desquelles on étirait le fer en le faisant passer à travers des trous; maintenant on emploie le *laminoir* pour les gros fils et la *filière* pour les petits. Le laminoir ne convient que pour la fabrication des gros fils dont le diamètre n'est pas inférieur à 7 millim. 5. Un laminoir propre à cet usage se compose de trois cylindres munies de cannelures rondes qui se correspondent; dans leur rotation ces cylindres saisissent les tiges de fer qu'on leur présente et les pressent en leur donnant la forme des cannelures. On donne aux cylindres du laminoir une vitesse telle qu'ils exécutent 240 tours dans une minute. Comme leur diamètre est égal à 28 centimètres, l'espace parcouru par chaque cylindre s'élève à 2^m,50 environ par seconde, ou en d'autres termes il sort des rouleaux 2^m,50 de fil en une seconde. Pour fabriquer le fil fin, on fait passer le gros fil dans des trous pratiqués à cet effet dans un corps dur maintenu immobile, et cet étirage est répété dans

des trous de plus en plus petits, jusqu'à ce que le fil ait acquis la finesse désirée. Le fil chauffé au rouge, qui a préalablement été laminé jusqu'à 15 millim. de diamètre, est enroulé sur la bobine A (fig. 21). On fait passer l'extrémité du fil, rendue un peu pointue, à travers le trou de la filière B, dont le diamètre est un peu plus petit que celui du fil, on la fixe à

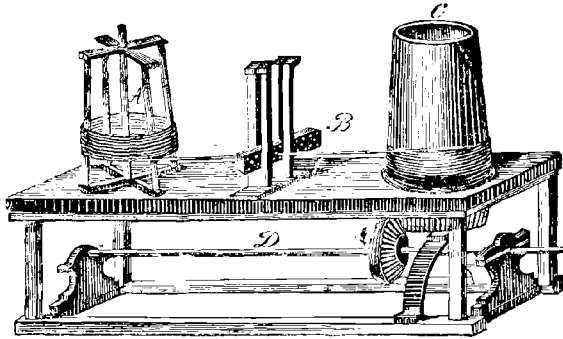


Fig. 21. -- Appareil pour la fabrication du fil de fer ou table de tréfilerie.

l'anneau *c* (fig. 22) de l'autre bobine conique C, qui est mise en mouvement par l'arbre D (fig. 21) et des roues coniques s'engrénant l'une dans l'autre. Au moyen d'un débrayage mécanique, la bobine C peut être laissée en repos ou mise en mouvement. La coupe de cette bobine, représentée par la figure 22, et le dessin de la figure 21 nous dispensent de donner d'autres explications. La forme des trous de la filière offre une très-grande importance. Pour obtenir un fil rond et de grosseur uniforme, les trous doivent être parfaitement circulaires et aussi lisses que possible. Si les trous étaient cylindriques, c'est-à-dire s'ils avaient le même diamètre dans toute leur étendue, on verrait presque toujours le fil se briser plutôt que s'amincir tout d'un coup. C'est pour cela que l'on fait généralement les trous en forme d'entonnoir. Les filières sont en acier; pour étirer des fils fins on emploie aussi à la place des filières de fer des pierres précieuses percées de trous. C'est à peine si l'on peut étirer plus de trois ou quatre fois le fil de fer, sans qu'il soit nécessaire de le chauffer au rouge. Lorsque le fil n'est pas chauffé dans des vases tout à fait clos, il se forme à sa surface de l'oxyde, qui, avant un nouvel étirage, doit être soigneusement enlevé avec de l'acide sulfurique étendu. On a trouvé que, lorsque l'acide tient un peu de sulfate de cuivre en dissolution, la pellicule extrêmement mince de cuivre, qui se précipite sur le fer, facilite l'étirage ultérieur en diminuant le frottement dans les trous de

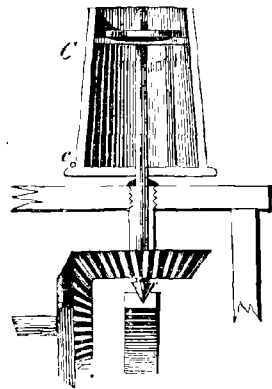


Fig. 22. -- Coupe d'une bobine de la table de tréfilerie.

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

Propriétés du fer ductile. — Le fer ductile (*fer affiné, fer malléable, fer forgé, fer doux*) est un agrégat de fibres qui, d'après *Fuchs*, sont formées par des cristaux extrêmement petits placés les uns à côté des autres. Sous l'influence de forts ébranlements, de chocs, etc., les molécules du métal prennent un autre arrangement et la structure fibreuse se change en structure grenue; le même effet se produit également lorsqu'on vient à chauffer le fer, puis à le refroidir en le plongeant dans l'eau; dans ces cas, il devient moins solide, comme le montrent les observations faites sur les essieux des wagons et sur les chaînes. Le fer est de couleur gris clair, il a une cassure grenue ou dentelée; son poids spécifique est de 7,60 — 7,90 (celui du fer chimiquement pur est de 7,844). La proportion du carbone contenu dans le fer s'élève à 0,24 — 0,84 p. 100, et sur cette quantité on ne trouve que des traces de carbone mélangé mécaniquement. Le fer ductile est par conséquent un mélange de fer avec un peu de carbure de fer. Le fer le plus pauvre en carbone que l'on rencontre dans l'industrie est le fil à cardes, dans lequel *Boussingault* n'a trouvé que 0,04 p. 100 de carbone.

L'analyse chimique de quelques fers ductiles a donné les résultats suivants: 1° fer anglais du pays de Galles (sud); 2° fer de Mägdesprung dans le Harz; 3° fer suédois de Danemora.

	1	2	3
Fer.	98,904	98,965	98,775
Carbone.	0,411	0,400	0,843
Silicium.	0,084	0,014	0,118
Manganèse	0,045	0,305	0,054
Cuivre	—	0,520	0,068
Phosphore.	0,101	—	—

Le fer doux a la propriété de ne pas devenir cassant et de pouvoir encore être forgé, lorsque après l'avoir fait rougir on le refroidit en le plongeant dans l'eau froide. Il est beaucoup plus mou que les fontes blanches et gris clair, et il peut être facilement limé et travaillé avec le ciseau, la machine à

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

[**Production du fer ductile en France.** — La production totale du fer (fer marchand et rails) et de la tôle s'est élevée, en 1875, aux chiffres suivants :

	QUANTITÉ	PRIX DES 100 KILOG.	VALEUR DE LA PRODUCTION
Fer marchand et rails.	818,953,500 kilog.	51 fr. 59	258,827,560 fr.
Tôle (et fer-blanc). . .	175,053,300 »	46 » 14	62,453,262 »
	<hr/> 953,986,800 kilog.		<hr/> 321,280,822 fr.

Parmi les 47 départements qui fabriquent du fer et de la tôle, ceux du Nord et de la Loire occupent le premier rang.]

c. ACIER.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

1° *Acier d'affinage au feu de charbon de bois* (acier brut, acier naturel,

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

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

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

[On emploie quelquefois pour la fabrication de l'acier puddlé le même four que pour le puddlage de la fonte, mais il est préférable de se servir de fours de plus petites dimensions. Le four rotatif de *Pernot* (voy. page 42) a été aussi appliqué récemment (1875) à la préparation de l'acier puddlé; sur la sole tournante établie sur un chariot dans un four à chaleur régénérée et mise en mouvement, on dépose la fonte préalablement chauffée au rouge et on termine en chargeant d'un seul coup et à froid les bouts de rails et de fer que l'on doit ajouter à cette fonte. Celle-ci entre en fusion rapidement et se tient constamment dans la partie la plus basse de la sole, tandis que les matières solides sont entraînées dans le mouvement de rotation, pénètrent dans le bain de fonte et en ressortent tour à tour en produisant une certaine agitation; elles entrent bientôt en dissolution, et l'on obtient ainsi un métal fondu très-homogène. Lorsque l'affinage est complet, c'est-à-dire lorsque le métal est devenu du fer doux, on ajoute dans le four la quantité de fonte miroitante nécessaire pour obtenir la dureté que l'on veut donner

à l'acier fabriqué. On procède ensuite à la coulée, en perçant la sole avec un ringard pointu.]

3^e *Acier Bessemer*. — La méthode de préparation de l'acier imaginée par J. Bessemer de Sheffield, en 1856, consiste à injecter violemment de l'air dans de la fonte en fusion sortant directement du haut fourneau ou refondue dans un cubilot ou un four à réverbère; il se produit ainsi, sans addition d'un combustible particulier, par suite de la combustion du silicium, du manganèse et d'une petite quantité de fer, une température suffisamment élevée sans que l'opération subisse aucune interruption dans sa marche, et il se forme du silicate de fer qui absorbe l'oxyde de fer et qui de même que dans les autres procédés d'affinage exerce une action oxydante sur le carbone et les autres substances étrangères. L'oxydation est poussée assez loin pour qu'il se forme du fer ductile, et l'on transforme ensuite celui-ci en acier par addition de fonte pure riche en carbone (fonte miroitante, ferro-manganèse) — *procédé anglais dans une poire ou cornue mobile* — ou bien on n'élimine que la quantité de carbone suffisante pour obtenir de l'acier — *procédé suédois dans des fours fixes*, rarement dans la cornue, comme cela a lieu à l'usine royale de Marienhütte.

Par suite de l'oxydation énergique, l'opération est beaucoup plus rapide que l'affinage au petit foyer et dans des fours à réverbère, et pendant l'oxydation du silicium, il brûle même une partie du carbone à cause de l'élévation de la température. Tandis que dans le procédé Bessemer des charges de 5,000 à 10,000 kilogrammes n'exigent pour leur conversion que 20 à 25 minutes, il faut pour le travail de 5,000 kilogrammes de fonte environ une semaine et demie avec l'affinage au petit foyer, et un jour et demi avec le puddlage. A cause de cette marche rapide de l'opération, le soufre qui peut être contenu dans la fonte ne peut être qu'incomplètement éliminé, et, par suite de la formation d'une scorie acide, la séparation du phosphore est à peu près impossible; c'est pourquoi on ne doit employer que de la fonte contenant aussi peu que possible de ces substances. Dans le procédé anglais l'épuration est meilleure que dans le procédé suédois, parce que la fonte est d'abord transformée en fer ductile et ensuite carburée de nouveau avec une quantité déterminée de fonte miroitante contenant une proportion connue de carbone; en outre, la première méthode est plus facile à diriger et donne un produit plus homogène que la seconde, parce qu'il est difficile, l'opération tout entière ne durant que quelques minutes, de s'arrêter exactement au point où il y a encore le carbone nécessaire pour la formation de l'acier que l'on désire obtenir. C'est pourquoi le procédé suédois est employé plus rarement que le procédé anglais. Comparativement à l'affinage au petit foyer et au puddlage, le procédé Bessemer fournit sans combustible particulier et avec une production plus grande un produit liquide exempt de scorie, sans cependant permettre une séparation aussi complète des matières étrangères.

La meilleure fonte pour le procédé Bessemer est une fonte grise, contenant du manganèse et du silicium et autant que possible exempte de soufre

et de phosphore. Lorsque dans une pareille fonte en fusion on fait passer un violent courant d'air, le silicium et le manganèse, avec un peu de fer, brûlent d'abord et donnent une température si élevée, que celle-ci suffit pour maintenir la masse liquide pendant tout le reste de l'opération. Le manganèse, qui s'oxyde presque en même temps que le silicium, augmente la durée de la conversion, le graphite agit de la même manière dans la première période, parce que, comme dans l'affinage de la fonte, il se transforme en carbone combiné avant sa combustion. Dans les fontes grises riches en manganèse, le silicium serait le plus souvent combiné avec le manganèse. Avec les fontes blanches pauvres en silicium ne contenant que du carbone combiné chimiquement, celui-ci est brûlé énergiquement avec un peu de fer dès le commencement, l'opération est encore plus rapide, ce qui n'est pas favorable à la séparation des matières étrangères, la température produite ne suffit pas pour maintenir la masse suffisamment liquide, et il se produit un acier à consistance épaisse et mélangé avec de la scorie, qui ne devient pas dense sous le marteau. Comme une faible proportion de soufre nuit moins à l'acier qu'au fer ductile, les bonnes fontes au coke peuvent donner des résultats satisfaisants, surtout si elles renferment du manganèse, qui contribue à l'élimination du soufre, mais non à celle du phosphore. La teneur maxima en phosphore que l'on puisse admettre pour la fonte destinée à la fabrication de l'acier Bessemer est de 0,05 à 0,15 p. 100. Une fonte avec 0,01 p. 100 de phosphore et 0,01 p. 100 de soufre a donné de bons résultats, une autre avec 0,52 p. 100 de phosphore et 0,05 p. 100 de soufre en a fourni de très-mauvais.

L'appareil anglais pour la préparation de l'acier Bessemer (le *convertisseur*) est un vase de tôle en forme de poire (A, fig. 25), revêtu intérieurement d'argile réfractaire; il est suspendu sur deux tourillons horizontaux, autour desquels on peut le faire pivoter à l'aide d'une roue dentée H, dans laquelle s'engrène une crémaillère I, mue par le piston d'une presse hydraulique. Sur le fond de la cornue est appliquée, par pression hydraulique à l'aide de k, une boîte à air M, de laquelle des tuyères ayant généralement 49 à 84 orifices, laissent pénétrer le vent extrêmement divisé dans l'intérieur de l'appareil. Du tuyau L, muni en N d'une soupape pour régler l'afflux de l'air, celui-ci arrive par le tube o autour du tourillon d, descend dans le tube e et pénètre dans la boîte à air M par le tube D, qui est fixé à e au moyen de l'étrier f. Le manchon m qui entoure le tourillon d repose sur le support E.

Pour mettre l'appareil en activité, on procède de la manière suivante :

Le convertisseur étant incliné sous un angle d'un peu plus de 90°; on y fait couler par son col la fonte en fusion (5,000, 5,000 ou 10,000 kilogrammes), de façon qu'elle ne pénètre pas dans les orifices des tuyères et ne bouche pas celles-ci. L'appareil est ensuite redressé et on y fait arriver le vent, qui doit avoir une pression assez forte pour offrir une résistance suffisante à la fonte qui pénètre dans les orifices des tuyères et se disséminer dans toute la masse liquide. Dans cette *première période* (*période de finage* ou de *scorification*), le silicium, le manganèse et un peu de fer s'oxydent en

produisant une température supérieure à celle du point de fusion du fer ductile, il se forme une scorie composée de silicate de protoxyde de fer et de silicate de protoxyde de manganèse et le graphite se transforme en carbone combiné chimiquement, sans qu'il s'en brûle de grandes quantités. On se rend compte de la marche de l'opération surtout en observant à l'orifice du convertisseur l'aspect de la flamme, des étincelles et des matières projetées; l'examen de la flamme au spectroscope et l'aspect des échantillons prélevés sur la masse donnent aussi de précieuses indications. Pendant les quatre premières minutes environ, on n'aperçoit pas de flamme, dans les deux minutes suivantes on voit une petite flamme pointue et, au bout de

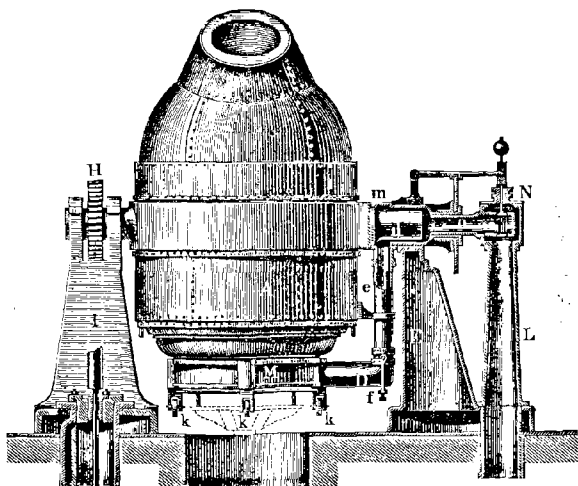


Fig. 23. — Convertisseur.

six à huit minutes, une flamme mobile accompagnée d'explosions, tandis que, à ces différents moments, le spectroscope montre d'abord un spectre continu peu intense produit par des étincelles de métal incandescent, puis un spectre clair avec des éclairs de raies de sodium, et enfin un spectre clair avec des raies de sodium persistantes, des raies de lithium rouges et les deux raies du potassium.

Avec les explosions commence la *deuxième période* (*période d'éruption* ou *d'ébullition*), dans laquelle le carbone est brûlé par l'oxyde de fer (protoxyde et peroxyde) qui se trouve maintenant en grande quantité; par suite de la vivacité et de l'abondance avec laquelle il se forme de l'oxyde de carbone, la masse s'élève (bouille) et des particules de scories et de fer sont projetées violemment par le col du convertisseur. La flamme devient claire et épaisse, puis elle diminue d'épaisseur inférieurement tout en restant claire, et au spectroscope on aperçoit, outre les lignes mentionnées précédemment, les lignes claires de l'oxyde de carbone dans le rouge, le vert et le bleu,

puis ces lignes deviennent plus évidentes dans le vert. Quatorze minutes environ après le commencement de l'opération, cette période est terminée; dans la *troisième période* qui suit (*période d'affinage*), le bain métallique est devenu tranquille, les éruptions ont cessé et avec le carbone qui reste encore il se brûle beaucoup de fer, ce que l'on reconnaît à une vive éruption d'étincelles; en même temps la flamme devient moins claire et plus petite. Lorsque la flamme a disparu et que les raies vertes de l'oxyde de carbone sont transformées en un spectre continu, le carbone est brûlé, au bout de dix-huit à vingt minutes environ, et la masse contient du fer oxydé. Maintenant on incline le convertisseur après avoir arrêté le vent et par son col on y introduit à l'état liquide de la fonte miroitante riche en manganèse ou du ferro-manganèse en quantité convenable pour obtenir de l'acier contenant une proportion déterminée de carbone. On redresse ensuite le convertisseur et on laisse les masses se mêler d'elles-mêmes, ou bien on y fait encore passer un courant d'air afin que le mélange se fasse mieux. Le manganèse agit comme épurateur. En inclinant le convertisseur on fait ensuite couler le produit dans des moules.

[A. *Bérard*, ingénieur français, a modifié récemment le procédé Bessemer afin de le rendre applicable à toutes les fontes sans exception. Après avoir traité la fonte en fusion par une injection d'air, comme le fait *Bessemer*, il fait passer à travers le bain métallique un courant d'hydrogène carboné chauffé au rouge. Ce gaz réduit l'oxyde de fer formé pendant la période d'oxydation, élimine le soufre et le phosphore sous forme de combinaisons hydrogénées, et retarde en même temps la décarburation de la fonte, ce qui permet une épuration plus complète. Cette méthode donne un produit bien supérieur à l'acier Bessemer : tandis que ce dernier offre une cassure plus ou moins semblable à celle de la fonte, qu'il se trempe mal et se soude difficilement, l'autre, au contraire, présente l'aspect grenu de l'acier fondu, se travaille et se soude facilement, se trempe bien et est aussi résistant que les meilleurs aciers.]

On fabrique avec le métal de *Bessemer* de la tôle pour chaudières à vapeur, des bandages de roues, des essieux de voitures, des rails, des canons, des projectiles et des objets lourds et durs. L'acier *Bessemer* paraît moins convenable pour les outils, tels que tarières, ciseaux, instruments de tour, limes, etc.; et surtout dans les cas où il importe que les outils conservent leur tranchant d'une manière durable. L'acier mou de Bessemer (*fer de Bessemer*) est une excellente matière pour la fabrication des tôles minces qui doivent être étamées ou employées pour la confection d'objets estampés. De l'Angleterre le procédé Bessemer s'est répandu depuis 1862 en Suède, en France, dans la confédération du Nord, dans l'Allemagne du Sud, en Autriche, en Russie et en Italie. Dans l'Amérique du Nord on a aussi commencé en 1866 à appliquer la méthode de *Bessemer*. D'après une évaluation faite à l'occasion de l'exposition de Paris en 1867, les quantités suivantes d'acier Bessemer sont produites chaque année (cette évaluation montre en même temps combien est grand le bénéfice que recueille l'inventeur *Bes-*

semer, auquel les usines ont dû payer jusqu'en 1870 un droit de 2 francs 50 centimes par 100 kilogrammes) :

	NOMBRE D'USINES	CONVERTISSEURS: PAR USINE	PRODUIT PAR SEMAINE
Angleterre.	15	50	6,000,000 kilogr.
Prusse.	6	22	1,460,000 —
France.	6	12	880,000 —
Autriche.	6	14	650,000 —
Suède.	7	15	530,000 —

La fabrique d'acier Bessemer établie à Seraing (Belgique) produirait par semaine environ 60,000 kilogrammes d'acier. Dans l'Italie supérieure il existe deux usines à acier Bessemer. Il résulte des évaluations précédentes que la quantité d'acier Bessemer qui peut être produite en Europe atteint presque le chiffre de 475,000,000 de kilogrammes, bien que la production réelle de 1869 n'ait pas dépassé 300,000,000 de kilogrammes, parmi lesquels 70 pour 100 environ doivent être attribués à l'Angleterre.

A Seraing, on a préparé *cinq* sortes d'acier Bessemer :

1. Teneur en carbone 0,25 — 0,35 pour 100. Dénomination : extra mou. Usages : armes, canons, tôle à chaudières, rivets, cordes d'acier, etc. ;

2. Teneur en carbone 0,35 — 0,45 pour 100. Dénomination : mou. Usages : pièces de machines, essieux, bandages, rails, etc. ;

3. Teneur en carbone 0,45 — 0,55 pour 100. Dénomination : demi-mou ou demi-dur. Usages : bandages, rails, tiges de pistons, etc. ;

4. Teneur en carbone 0,55 — 0,65 pour 100. Dénomination : dur. Usages : ressorts de toutes espèces, instruments tranchants, limes, lames de scie, tarières, etc. ;

5. Teneur en carbone 0,65 et au-dessus. Dénomination : très-dur. Usages : plumes fines, instruments délicats, broches, etc.

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

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

Tunner (1855) ou fonte malléable, en chauffant au rouge, sans la faire fondre, de la fonte blanche avec des corps oxydants (peroxyde de fer, peroxyde de manganèse, oxyde de zinc).

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

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

La préparation de l'acier cémenté s'effectue de la manière suivante : les barres de fer sont rangées par lits avec la poudre carbonifère (cément) dans des caisses en briques réfractaires, qui peuvent être fermées hermétiquement. [Deux de ces caisses sont placées dans le four représenté par la figure 24 ; J est la grille sur laquelle on brûle de la houille ou du bois (rarement) ; L est le cendrier, et KK sont les caisses. Une partie de la flamme produite en J passe par les ouvertures latérales *nn* d'abord en *tt* et en *pp* au-dessous des caisses, et de là par *ll* le long de celles-ci ; une autre portion se rend par l'ouverture supérieure *o* dans le canal moyen *u*. Au-dessous des caisses est la voûte N en briques réfractaires, de chaque côté de laquelle sont les conduits PP, munis des registres *aa*, permettant de régler le tirage. Q est une voûte sous laquelle se rassemble la fumée pour s'échapper ensuite par la cheminée. Les ouvertures *ww* servent pour introduire et retirer les barres métalliques ; les ouvertures *xx*, qui traversent les parois des caisses, servent pour retirer des barres d'épreuve pendant l'opération, afin de surveiller celle-ci. T est un orifice fermé avec un bouchon mobile, et par lequel on peut surveiller la marche du feu. R est une porte en tôle par laquelle on peut pénétrer pour effectuer les réparations. La maçonnerie du four se compose de la partie intérieure ZZ en briques réfractaires et du mur extérieur WW, lesquels sont séparés par un intervalle rempli de scories ou de matières analogues ; *yy* sont des canaux ménagés dans la fondation du four et

qui s'ouvrent au niveau du sol de l'usine.] Les caisses KK étant en place et chargées avec les barres et le ciment, on chauffe au rouge sans interruption pendant six jours ; au bout de ce temps, on laisse refroidir le four et l'on retire les barres de fer transformées en acier. Un four contient 15,000

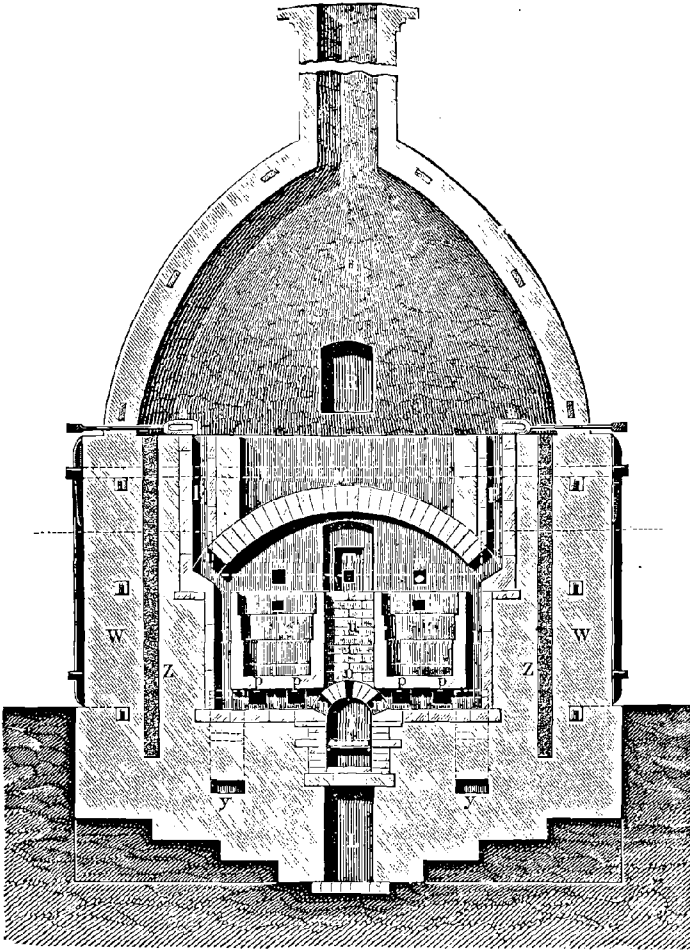


Fig. 24. — Four à cémentation.

à 17,500 kilogrammes de fer. Les ciments doivent renfermer les substances nécessaires pour la production de cyanure de potassium ou bien contenir tout formé un cyanure métallique, comme par exemple le cyanure de baryum, parce que des recherches récentes semblent démontrer que le cyanogène (CAz) doit être regardé comme la source du carbone dans la formation de l'acier cémenté. L'acier brut obtenu par cémentation est après

l'opération cassant et ordinairement recouvert d'ampoules (d'où son nom d'*acier poule*).

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

Acier fondu. — L'*acier fondu*, dont l'industrie moderne a tiré un parti si important pour la fabrication d'une foule d'objets (canons, cloches, bandages de roues de locomotives et de wagons, essieux et autres parties de locomotives, ancres, canons de fusil, tiges de pompe et outils), se prépare en fondant de l'acier d'affinage (au feu de charbon de bois ou au four à réverbère), de l'acier *Martin*, de l'acier *Bessemer* ou de l'acier cémenté. En ayant soin de choisir convenablement la matière à fondre, on peut obtenir un acier fondu ayant les propriétés désirées.

La fusion de l'acier a lieu dans des creusets en terre réfractaire chauffés avec du coke dans un fourneau à tirage naturel ou à l'aide de houille brûlant avec flamme dans un four à réverbère construit comme un four de verrerie, ou enfin au moyen d'un régénérateur de *Siemens* avec chauffage au gaz.

[La figure 25 représente un fourneau au coke à tirage naturel; A est le foyer dans lequel on introduit les creusets avec le combustible par l'ouverture supérieure qu'on ferme ensuite avec le couvercle B, muni de la poignée a. C est la grille, D le cendrier, et E un espace voûté conduisant au cendrier. b est un renard par lequel les flammes du foyer pénètrent dans la cheminée G, et d un canal faisant communiquer le cendrier avec la cheminée, afin de régulariser le tirage.

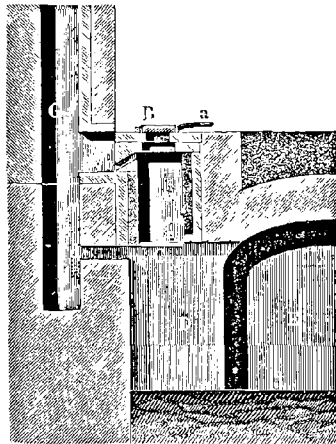


Fig. 25. — Fourneau à tirage naturel pour la préparation de l'acier fondu.

Le four représenté par la figure 26 est un four double à la houille avec foyer unique A; B est le cendrier, qui est fermé, et dans lequel on introduit

le vent d'une soufflerie par le conduit C. Les flammes se partagent supérieurement à droite et à gauche et, passant par-dessus les ponts de chauffe *aa*, elles viennent chauffer les creusets *oo* placés des deux côtés, après quoi

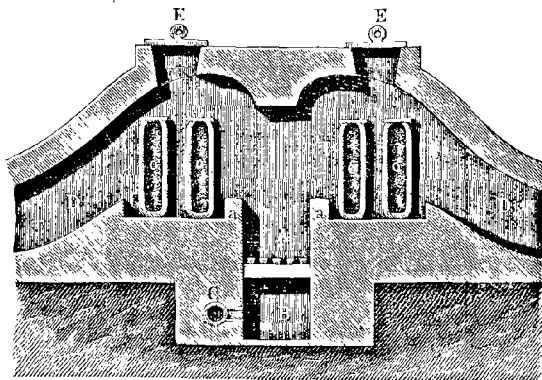


Fig. 26. — Four à réverbère pour la préparation de l'acier fondu.

les gaz de la combustion sont conduits par les canaux DD dans la cheminée. EE sont les couvercles qui ferment les ouvertures par lesquelles on introduit et on retire les creusets.

Un four à acier fondu du système *Siemens* est représenté par la figure 27.

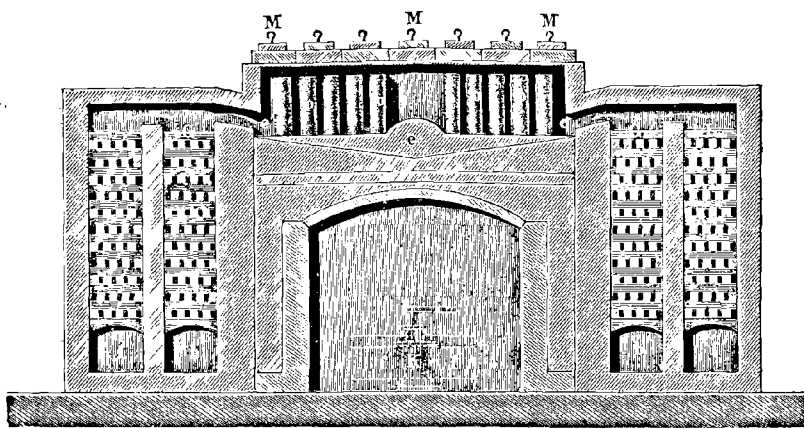


Fig. 27. — Four de Siemens pour la préparation de l'acier fondu.

Les gaz combustibles produits dans un générateur sont amenés par le canal *b* dans le régénérateur *G* préalablement chauffé, ils s'échauffent dans leur marche ascendante et enfin arrivent en *c* sur la sole du four ; sur celle-ci se trouvent deux séries de creusets *oo*, qui sont séparées l'une de l'autre par la saillie *e*. L'air nécessaire pour la combustion se rend par *ff* dans le régé-

nérateur L et vient ensuite se mêler avec les gaz sortant de G. Lorsque la flamme a chauffé les creusets, elle se partage en c' en deux parties. Une partie des gaz de la combustion traverse de haut en bas le régénérateur G' , lui abandonne la plus grande partie de sa chaleur et sort par le canal b' , qui conduit à la cheminée; l'autre partie passe par L' et se rend également, par f' , dans la cheminée. Lorsque les régénérateurs G et L ont perdu presque toute leur chaleur et les régénérateurs G' et L' ont au contraire acquis une assez haute température, par suite du passage des gaz de la combustion, on dirige les gaz combustibles par $b' G'$ et l'air par $f' L'$ en c' sur l'autre côté de la sole, et alors les produits de la combustion arrivent en c et se dégagent partie par $G b$, partie par $L f$, dans la cheminée. En K' se trouve une soupape au moyen de laquelle on fait passer l'air soit en f , soit en f' ; une autre soupape semblable existe également pour le renversement de la marche des gaz combustibles. MM sont les couvercles qui ferment les ouvertures par lesquelles on introduit et on retire les creusets.]

L'acier fondu est coulé sous forme de barres dans des moules en fer. Après le refroidissement, les barres d'acier sont de nouveau chauffées au rouge, puis allongées à l'aide du marteau ou du laminoir; le métal ainsi préparé se nomme alors *acier fondu raffiné*. Celui-ci est beaucoup meilleur que l'acier préparé avec le même fer, mais par corroyage de l'acier cémenté brut. La fabrique la plus importante de toute l'Europe est celle de *Fr. Krupp*, à Essen (Prusse), dans laquelle l'acier puddlé est la principale matière soumise à la fusion¹. Si l'on considère les excellentes qualités de l'acier fondu et la facilité avec laquelle on peut, à l'aide du moulage, donner à ce métal (le meilleur de tous, eu égard à la solidité, la ténacité, l'élasticité et la dureté) la forme désirée, on ne tarde pas à s'apercevoir qu'un vaste champ est ouvert aux applications de l'acier fondu et qu'un élément d'une valeur inappréciable est offert à l'art des constructions mécaniques.

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

¹ En 1864, la fabrique d'acier fondu de *Krupp* a produit avec 6,600 ouvriers 27,000,000 de kilogr. d'acier fondu. Il y a dans la fabrique 565 machines à vapeur (avec une force de 5,160 chevaux) et 54 marteaux à vapeur. En janvier 1866, l'établissement occupait plus de 8,000 ouvriers. La production en 1865 s'éleva à 50,000,000 de kilogrammes d'acier fondu, et celle de 1866 à environ 60,000,000. Le canon d'acier fondu de *Krupp* exposé à Paris au Champ de Mars en 1867 pesait 50,000 kilogr. A l'Exposition internationale de Vienne (1875) on voyait deux produits envoyés par *Krupp*, qui dépassaient de beaucoup tout ce qui était sorti de cet établissement. C'étaient : 1° un canon gigantesque en acier fondu, d'une longueur de 6^m,7, d'un diamètre de 1^m,46 et du poids de 38,000 kilogr.; 2° un bloc d'acier fondu, long de 4 mètres et de 4^m,5 de diamètre; son poids était exactement de 50,000 kilogr. La fabrique d'acier fondu de Bochum avait exposé entre autres une cloche pesant près de 15,000 kilogr., ainsi qu'un intéressant objet d'acier fondu consistant en 22 roues de wagons adhérentes entre elles et formant un seul morceau.

[Acier phosphoreux. — On croyait autrefois que le bon acier ne doit pas contenir plus de 0,05 pour 100 de phosphore; et comme le phosphore ne peut être éliminé du fer ni dans le procédé *Bessemer*, ni dans le procédé *Martin-Siemens*, on pensait qu'il ne fallait employer pour ces procédés que des fers presque complètement exempts de phosphore. On n'a pu, jusqu'à présent, trouver une méthode pratique pour séparer le phosphore du fer; mais on a découvert récemment que l'acier peut contenir, sans inconvénient, une proportion de phosphore beaucoup plus grande que celle indiquée plus haut, si toutefois sa teneur en carbone est en même temps diminuée, ou en d'autres termes, plus un acier est pauvre en carbone, plus il peut contenir de phosphore sans que sa qualité soit altérée. Ainsi, par exemple, un acier qui renferme 0,3 pour 100 de phosphore et seulement 0,15 pour 100 de carbone, peut très-bien servir pour la fabrication des rails. Pour obtenir cet acier phosphoreux, il faut ajouter au bain décarburé dans le convertisseur *Bessemer* ou mieux dans le four *Martin-Siemens*, un ferro-manganèse dont la teneur en carbone, comparée à celle en manganèse, soit plus faible que dans l'alliage ordinairement employé. Au Creuzot, on se sert dans ce but d'un ferro-manganèse de Terrenoire contenant 40 à 50 pour 100 de manganèse et environ 5 pour 100 de carbone; on ajoute à la fonte décarburée dans le four *Martin-Siemens* environ 2 pour 100 de cet alliage, c'est-à-dire à peu près 1 pour 100 de manganèse.]

[Métal à canon de Frémy. — D'après *Frémy* (1874), le meilleur métal à employer pour la fabrication des bouches à feu est un alliage particulier, qui par sa composition et ses propriétés vient se placer entre le fer et l'acier. Pour obtenir le nouvel alliage, désigné par son inventeur sous le nom de *métal à canon*, on fait fondre ensemble trois parties de fer avec une partie de bon acier. En variant les proportions des deux éléments, on peut produire tous les degrés de dureté nécessaires au service de l'artillerie. Le choix du fer et de l'acier est très-important; les meilleurs fers sont ceux qui proviennent des forges catalanes ou de l'affinage des fontes au charbon de bois; l'acier doit être aussi pur que possible; l'acier cémenté est le meilleur, viennent ensuite les aciers puddlé, Bessemer et Martin.

Le métal à canon est plus fusible que le fer, on peut le fondre dans un four à acier et en former des masses offrant une grande homogénéité; il offre la dureté et surtout l'élasticité qu'exige la confection des bouches à feu. Transformé en tubes et soumis à l'épreuve de la poudre, il se dilate et revient exactement à sa forme primitive, condition essentielle pour la justesse du tir. Lorsque ces tubes se brisent par un excès de charge, ils se déchirent en quelque sorte, sans donner lieu à des projections redoutables.]

Trempe en paquet. — Il est souvent suffisant pour certains usages industriels de se servir de fer mou converti en acier seulement à sa surface. On nomme cette opération la *trempe en paquet* (cémentation incomplète); elle s'effectue de la manière suivante : on nettoie la surface de l'objet avec de l'émeri, on l'enveloppe dans une poudre carbonifère (cément : voyez page 55) et on le chauffe au rouge dans un fourneau à vent ordinaire sans

soufflerie. On transforme le fer en acier à la surface, en le couvrant lorsqu'il est rouge avec de la poudre de prussiate jaune de potasse ou bien avec un mélange d'argile et de borax en poudre.

Propriétés de l'acier. — L'acier est de couleur blanc-gris clair, il n'est pas doué d'un très-grand éclat, sa cassure est grenue et homogène, et d'un grain d'autant plus serré qu'il est meilleur. La texture grenue de l'acier est caractéristique; de l'acier mou de bonne qualité n'offre jamais la structure si grossièrement granuleuse de la fonte grise, ni la structure fibreuse du fer doux. L'acier trempé ressemble par sa cassure à l'argent le plus fin et c'est à peine si à l'œil nu on peut distinguer les grains. Lorsqu'il est rouge, il peut, comme le fer ductile, être coupé et soudé; seulement il faut agir avec précaution, afin d'éviter une décarburation. Il est en outre fusible comme la fonte, de telle sorte qu'il réunit les avantages de celle-ci à ceux du fer doux. En plongeant de l'acier mou dans de l'acide chlorhydrique ou de l'azotique étendu, sa structure est mise en évidence; ce moyen peut être employé pour juger et pour comparer la qualité de l'acier. Son poids spécifique varie entre 7,62 et 7,92. Il diminue lorsqu'on le trempe (il descend par exemple de 7,92 à 7,55). La proportion du carbone est comprise entre 0,6 et 1,9 pour 100. La solidité et la dureté de l'acier sont proportionnelles à la richesse en carbone. L'acier ne contient pas de graphite. *Boussingault* a trouvé récemment (1870) dans les espèces suivantes d'acier :

Acier cimenté.	0, 8	— 2,0 p. 100 de carbone.
Acier puddlé	1, 2	— » —
Acier fondu (préparé avec acier cimenté)	0, 9	— 1,8 —
Acier à ressorts de montre	1, 9	— » —
Acier pour canons.	0,59	— » —
Acier pour canons de fusil.	0,45	— » —

La souplesse et l'élasticité que possède à un haut degré l'acier de bonne qualité, diminuent avec la dureté. Refroidi brusquement lorsqu'il est rouge (*trempe*), l'acier devient plus dur et plus cassant, de sorte qu'il raye le verre et résiste à la lime. Un morceau d'acier poli chauffé graduellement prend peu à peu différentes colorations (couleurs de recuit). En effet, lorsqu'on soumet l'acier à l'action de la chaleur, il se forme à sa surface une mince couche d'oxyde, qui offre les couleurs que nous remarquons à la surface d'une bulle de savon ou sur une goutte d'huile que nous versons sur de l'eau; nous aurons l'occasion de revenir sur ce sujet à propos de la *métallochromie*. On nomme *recuit* l'opération qui a pour but de produire cette coloration. Pour se faire une idée exacte de la température et du degré de dureté qui lui correspond, on se sert des couleurs de recuit. Comme il est assez difficile de chauffer uniformément un morceau d'acier, on emploie quelquefois dans ce but des bains métalliques. On se sert de différents alliages d'étain et de plomb que l'on chauffe jusqu'à leur point de fusion. L'acier dur comme du verre est maintenu plongé dans le métal fondu, jusqu'à ce qu'il ait acquis la température du bain métallique. Le tableau suivant donne la composition

des bains que l'expérience a montrés comme étant les plus convenables pour le recuit des instruments tranchants :

NOM DES INSTRUMENTS	BAIN MÉTALLIQUE		POINT DE FUSION	COULEUR DE RECUIT
	Pb	Sn.		
Lancettes.	7	4	220°	A peine jaune pâle.
Rasoirs.	8	4	225°	Du jaune pâle au jaune-paille.
Canifs.	8 1/2	4	232°	Jaune-paille.
Ciseaux.	14	4	254°	Brun.
Haches, fers de rabots, couteaux de table.	19	4	265°	Pourpre.
Épées, ressorts de montres, ressorts de crinolines.	48	4	288°	Bleu clair.
Poignards, tarières, scies fines.	50	2	292°	Bleu foncé.
Scies à main et scies à guichet.	dans l'huile de lin bouillante.		516°	Bleu-noir ¹ .

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

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

On ne saurait méconnaître que des substances autres que le charbon peuvent aussi transformer le fer en acier; le durcissement du fer à l'aide du borax indique que le carbone pourrait être remplacé par le bore, qui appartient au groupe du carbone, peut-être aussi par le silicium. Il est en outre positif que, indépendamment du carbone, des métaux étrangers peuvent communiquer à l'acier les propriétés qui le caractérisent; ainsi l'acier de *tungstène*, que l'on prépare depuis quelques années, notamment en Styrie, doit ses excellentes qualités, qui consistent surtout en une grande dureté et une grande ténacité, à la présence de petites quantités de tungstène. [Le manganèse exerce aussi une influence très-favorable sur les propriétés de l'acier; il le rend très-soudable et très-malléable; les aciers sulfurés, phosphorés et carburés les plus durs se laissent parfaitement forger quand ils renferment assez de manganèse, et, comme l'ont montré des analyses récentes, ils peuvent contenir de fortes proportions de ce dernier métal (0,55 à 0,86 pour 100) sans être rendus fragiles, comme cela a lieu pour la fonte.]

Acier damassé. — L'acier *damassé* est une espèce renommée qui sert pour la fabrication des lames damasquinées, dont la matière première est tirée de Caboul dans l'Afghanistan; lorsqu'on attaque la surface de cet acier avec un acide, il s'y produit des veines inégales (damas); la fusion ne détruit pas cette propriété. On a cherché à expliquer celle-ci en admettant que le carbone est combiné avec le fer de diverses manières et que ces dif-

férentes combinaisons du carbone se séparent suivant leur tendance plus ou moins grande à cristalliser. Cet acier (aussi nommé *wootz*) est fabriqué dans les Indes orientales par les indigènes de la manière suivante : la fonte, préparée par un procédé très-imparfait, est, après avoir été réduite en fragments, mélangée avec 10 pour 100 de bois de *Cassia auriculata* coupé très-menu, le mélange est ensuite introduit dans des creusets, puis couvert avec des feuilles d'*Asclepias gigantea*, les creusets sont lutés avec de l'argile humide, puis chauffés dans un fourneau à une température aussi élevée que possible pendant environ deux heures et demie. L'acier ainsi obtenu est encore chauffé une fois avant d'être forgé. L'acier wootz ne doit pas, comme on le croyait, ses excellentes qualités à la présence d'une certaine quantité d'aluminium, car *Rammelsberg* n'a pas trouvé d'aluminium dans le wootz véritable.

Boussingault (1872) analysant deux espèces différentes de wootz leur a trouvé la composition suivante :

Carbone combiné	1,553	0,0167
Graphite	0,512	0,0055
Silicium	0,045	0,0006
Soufre	0,181	traces.
Aluminium	0,000	0,0000
Phosphore	—	traces.
Arsenic	0,057	0

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

	1	2	3	4	5	6	7
Fer.	97,91	98,154	98,602	98,75	99,01	99,12	99,351
Carbone.	C β } 1,19 C γ }	1,750 0,010	1,580 traces.	1,02 0,15	0,41 0,08	1,82	0,552
Silicium							
Soufre.	traces.	0,003	—	—	—	—	0,001
Phosphore	—	—	traces.	—	—	—	0,001
Manganèse	—	—	0,012	—	—	—	—
Cuivre.	0,57	—	—	—	—	—	—
	100,00	100,000	100,000	100,00	99,50	101,90	99,917

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

Différentes sortes d'acier et de *fers*, analysées par *Boussingault*, contenaient les quantités suivantes de silicium :

Fer suédois, 1 ^{er} échantillon	0,00164
— 2 ^e —	0,00187
Fil à cardes	0,00190
Fil pour fleuristes	0,00250
Acier fondu	0,00070
Acier fondu concentré	0,00440
Acier de Chine	0,00070
Acier fondu pour ressorts de voitures	0,00094
Acier <i>Krupp</i> , étiré	0,00440
Acier fondu de tungstène	0,00093
Acier wootz	0,00062

Gravure sur acier. — Pour la gravure sur acier (*sidérogaphie*), on se sert de plaques d'acier fondu dont on décarbure la surface, afin de pouvoir la graver, et que l'on convertit de nouveau en acier après la gravure. Une plaque de ce genre est employée comme matrice pour préparer des poinçons, qui servent à transporter à volonté la gravure sur d'autres plaques. Les poinçons sont faits avec un cylindre d'acier fondu, qui doit avoir une surface assez grande pour que celle-ci couvre exactement la plaque. Le cylindre est décarburé à sa surface et ensuite pressé contre la matrice; le dessin apparaît alors en relief sur le poinçon. Celui-ci est ensuite trempé et il peut maintenant servir pour transporter le dessin sur cuivre ou sur une plaque d'acier ramollie. Au lieu de graver la plaque, on peut l'attaquer avec des mordants : on dessine comme à l'ordinaire, l'on attaque le dessin tracé sur l'acier à l'aide d'un liquide corrosif, tel que l'acide azotique, l'azotate d'argent ou le sulfate de cuivre. Une dissolution de 2 parties d'iode et de 5 parties d'iodure de potassium dans 40 parties d'eau constitue un excellent mordant.

État actuel de l'industrie de l'acier. — Les expositions internationales de Londres (1851 et 1862), de Paris (1855 et 1867) et de Vienne (1873) ont montré les progrès énormes réalisés par l'industrie de l'acier depuis un quart de siècle. Les résultats, vraiment dignes d'admiration, peuvent être résumés de la manière suivante : 1° Dans la fabrication actuelle de l'acier, ce qu'il y a de remarquable c'est l'effort que l'on fait à peu près généralement pour produire abondamment et à bon marché cet acier qui, par suite de sa ténacité et de sa dureté plus grandes, peut être employé avec avantage comme succédané du fer doux et du bronze dans la fabrication des gros objets, mais qui ne peut pas être appliqué de la même manière à la confection des objets délicats. A cet égard il suffit de rappeler les canons, les rails, les cloches, les arbres pour bateaux à vapeur, etc., dont on fabrique déjà avec l'acier des quantités assez grandes. On a renoncé à l'acier de qualité supérieure : de là le développement croissant de la fabrication de l'acier puddlé aux dépens de la préparation de l'acier naturel; de là aussi dans la fabrication de l'acier fondu, qui convient principalement pour produire un acier de texture homogène, l'introduction de méthodes reposant sur l'emploi direct de la fonte (d'après les procédés de *Bessemer*, de *Heaton*, de *Hargreaves*, de *Martin* et de *Uchatius*) et même de minerais de fer (d'après les méthodes de *Chenot*, de *Liebermeister*, de *Siemens* et de *Gurtl*). 2° L'industrie de l'acier a trouvé dans l'acier fondu pour machines une nouvelle matière extrêmement précieuse, qui, préparée à un prix proportionnellement peu élevé, peut être appliquée à des usages pour lesquels on n'employait autrefois que le fer ductile. A cette catégorie appartiennent l'acier fondu pour machines fabriqué par *Krupp*, l'acier Bessemer, ainsi que des espèces d'acier (comme l'acier Martin) que l'on prépare en fondant ensemble de la fonte ou du fer doux avec de l'oxyde de fer. Il semble que l'acier soit destiné à remplacer le fer doux dans la construction des machines, ainsi que l'acier dur plus riche en carbone ou l'acier à outils, en tant qu'il s'agit d'articles n'ayant pas be-

soin d'être trempés. Cette révolution, qui donne à l'industrie de l'acier un caractère tout nouveau, est déjà très-avancée et elle prend tous les jours un développement plus grand.

La production annuelle de l'acier en Europe peut être évaluée (1875) à 674,463,000 kilogrammes, ainsi répartis :

Grande-Bretagne	140,030,000	kilogr.
France	167,663,000	—
Belgique	6,250,000	—
Empire d'Allemagne	246,050,000	—
Autriche-Hongrie	90,000,000	—
Suède	~12,500,000	—
Russie	7,500,000	—
Italie	5,750,000	—
Espagne	750,000	—

674,463,000 kilogr.

[Les aciers des diverses espèces sont fabriqués en France dans 16 départements; les départements qui en produisent le plus sont ceux de la Loire, de Saône-et-Loire, du Gard, de l'Allier, du Rhône, de la Nièvre, de la Seine, de l'Isère et de l'Ariège. La production totale s'est élevée, en 1875, à 198,412,000 kilogrammes, représentant (au prix moyen de 42 fr. 10 les 100 kilog.) une somme de 83,043,261 francs.]

Nomenclature des produits ferreux malléables. — Afin de faire disparaître la confusion qui règne depuis quelques années au sujet de la distinction des fers et des aciers, une commission internationale, constituée à l'occasion de l'exposition de Philadelphie, en 1876, a proposé l'adoption de la nomenclature suivante :

1° Tout composé ferreux malléable, comprenant les éléments ordinaires du fer¹ et obtenu soit par réunion de masses pâteuses, soit par paquetage ou tout autre procédé n'impliquant pas la fusion, en un mot tout ce que l'on a désigné jusqu'à ce jour par le nom *fer doux*, sera appelé à l'avenir *fer soulé* (*weld-iron*, en anglais; *Schweiss-Eisen*, en allemand).

2° Tout composé analogue qui, par une cause quelconque, durcit sous l'action de la trempe et fait partie de ce qu'on appelle aujourd'hui *acier naturel*, *acier de forge*, ou plus particulièrement *acier puddlé*, sera appelé *acier soulé* (*weld-steel*; *Schweiss-Stahl*).

3° Tout composé ferreux malléable, comprenant les éléments ordinaires du fer qui aura été obtenu à l'état *fondus*, mais qui ne durcit pas sensiblement sous l'action de la trempe, sera appelé *fer fondu* (*ingot-iron*; *Fluss-Eisen*).

4° Enfin tout composé pareil qui, par une cause quelconque, durcit sous l'action de la trempe, sera appelé *acier fondu* (*ingot-steel*; *Fluss-Stahl*).

¹ [C'est-à-dire que la commission exclut de sa définition les alliages spéciaux, contenant autre chose que les éléments *habituels* du fer et de l'acier. Ainsi, lorsque le fer renferme une proportion sensible de chrome, de tungstène, de phosphore, etc., on devra se servir des termes de fers ou d'aciers *chromés*, *wolframisés*, *phosphorés*, ou d'aciers au *chrome*, au *tungstène*, au *phosphore*, etc.]

L. Gruner fait remarquer, au sujet de cette nomenclature, que la commission internationale ne s'est préoccupée que des types, c'est-à-dire de ce qui est du *fer doux* proprement dit et de l'*acier* proprement dit. Mais ces types n'excluent pas les passages, ou produits intermédiaires, tels que le *fer dur aciéreux* entre le fer et l'acier, ou l'*acier sauvage* et l'*acier moulé* entre l'acier proprement dit et la fonte. Les noms proposés doivent être considérés comme des noms de *genre* qui, loin d'exclure, appellent plutôt les noms *spécifiques*, destinés à faire connaître les usages, les qualités spéciales, les procédés de fabrication, etc. On distinguera donc nécessairement les *fers soudés au bois* et les *fers soulés au coke*, ou les fers affinés *au bois* et les fers *puddlés*; de même on distinguera toujours, parmi les aciers *soudés*, les aciers *de forge*, les aciers *naturels*, les aciers *puddlés*, les aciers *corroyés*, etc.; et parmi les aciers et les fers doux *fondus*, les aciers et les fers doux *Bessemer* ou *Martin-Siemens*, etc.; les aciers *fins* ou *aciers au creuset*, etc., les aciers fondus *doux*, *mi-durs*, *durs*, etc., les aciers pour *resorts*, pour *limes*, pour *outils*, etc. Ces noms spécifiques devront toujours être subordonnés aux noms génériques indiqués précédemment.]

PRÉPARATIONS DE FER

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

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

Préparation du sulfate de fer. — Comme produit accessoire de la fabrication de l'alun. Les substances employées pour la fabrication de l'alun (mines d'alun) renfermant toujours de la *pyrite* (Fe S^2), sous forme de fer sulfuré blanc ou de fer sulfuré jaune, qui en s'effleurissant et sous l'influence du grillage se transforme en sulfate de protoxyde de fer et en peroxyde de fer, on obtient très-fréquemment le vitriol vert comme produit accessoire de la fabrication de l'alun, en évaporant les eaux mères ferrugineuses, qu'on laisse ensuite cristalliser. Dans quelques localités, comme à Goslar dans le Hartz, on extrait d'abord le sulfate de fer en évaporant le liquide que l'on a obtenu par lixiviation du fer sulfuré effleuré, et l'on ajoute à la solution qui reste une combinaison de potasse ou d'ammoniaque, afin d'en extraire de l'alun.

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

Dans le traitement pour cuivre des eaux de cémentation et l'extraction hydrométallurgique du cuivre, on obtient fréquemment du vitriol vert comme produit accessoire.

Avec le fer et l'acide sulfurique. On prépare quelquefois le sulfate de fer avec des déchets de fer (par exemple les résidus ferrugineux de la réduction de la nitrobenzine dans les fabriques d'aniline), et surtout avec des déchets de fer-blanc (dont on retire aussi la petite quantité d'étain qui y adhère — 3 à 5 pour 100); ces matières sont traitées par l'acide des chambros ou par un acide sulfurique qui a déjà servi pour l'épuration du pétrole brut ou dans les fabriques d'aniline (avec de l'acide azotique) pour la préparation de la nitrobenzine, etc.

Dans les usines de Freiberg, on extrait le vitriol vert comme produit accessoire de la purification de l'acide sulfurique métallurgique : avec un minerai, composé en majeure partie de monosulfure de fer, et de l'acide sulfurique on dégage l'hydrogène sulfuré nécessaire pour la précipitation de l'acide arsénieux.

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

Avec le fer spathique et l'acide sulfurique. Dans les localités où le fer spathique (carbonate de protoxyde de fer, FeCO_3) se rencontre à l'état pur, on peut se servir de ce corps pour la préparation du vitriol vert : dans ce but, on dissout le minéral dans l'acide sulfurique, et l'on évapore la solution à cristallisation.

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

Les cristaux qui se trouvent sur le fond et sur les parois, les *tables*, sont moins bien formés.

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

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

Minium de fer. — Le *minium de fer*, qui, il y a quelque temps, a été recommandé pour la peinture en bâtiments comme succédané du minium ordinaire, se compose de peroxyde de fer (59,8-91,0 pour 100, d'après *C. v. Weise*) et d'argile, et se présente sous forme d'une poudre fine de couleur brun-rouge foncé. Un minium de fer hollandais contenait :

Peroxyde de fer.	85,57
Argile.	8,45
Eau.	6,00
	<hr/>
	100,00

Le minium de fer est beaucoup plus avantageux pour la peinture en bâtiment que le minium de plomb. Les prix d'une peinture au minium de fer et d'une peinture au minium de plomb sont entre eux comme 20 est à 39.

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

57,03 de potassium,	} Cyanogène,
17,04 de carbone.	
19,89 d'azote.	
13,25 de fer,	
12,79 d'eau.	

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

En grand, on prépare le prussiate de potasse en chauffant au rouge dans

des vases de fer avec du carbonate de potassium aussi exempt que possible de soufre, du charbon azoté obtenu par calcination en vases clos de *déchets animaux*, comme la corne, les sabots, le sang, les débris de laine, les rognures de cuir, les vieilles chaussures, les planures de cuir, les tendons. On prend, pour 100 parties de carbonate de potassium, 75 parties de charbon, ou, d'après *Runge*, 400 parties de charbon de corne pour 100 parties de carbonate de potassium, et 100 parties de limaille de fer. La fusion des matières brutes s'effectue dans des vases de fer clos (mouffles, poires), ou bien dans un fourneau à réverbère ouvert. Le moufle ou la poire (fig. 28) est une chaudière *a*, ovoïde ou pyriforme, dont le diamètre est égal à 1^m,20 suivant la longueur, et à 0^m,8 suivant la largeur; ses parois ont 12 à 15 centimètres

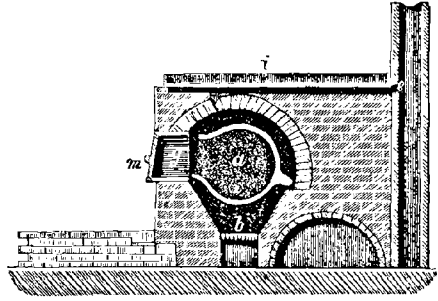


Fig. 28. — Moufle pour la calcination du charbon azoté avec la potasse.

d'épaisseur. A la partie antérieure se trouve une ouverture de 27 centimètres de diamètre munie d'un col court un peu évasé en dehors; la partie postérieure est munie d'un tourillon en forme de pyramide triangulaire et de 27 à 30 centimètres de longueur. Le moufle est scellé dans un fourneau de manière à avoir une position un peu inclinée (de telle sorte que le tourillon occupe une position un peu plus basse que l'ouverture); le ventre se trouve libre dans le fourneau, et il est lèché en dessous et en dessus par la flamme qui s'élève de la grille *b*. La fumée s'échappe par *e*. L'ouverture *g* laissée dans le mur et à travers laquelle on pénètre dans le moufle est fermée à l'aide d'un obturateur en tôle *m*; les gaz qui se dégagent du moufle se réunissent au-dessus de celui-ci et s'échappent dans la cheminée par les carneaux *c* et *e*. Le charbon azoté finement pulvérisé et intimement mélangé avec la potasse, est introduit dans le moufle et chauffé peu à peu au rouge. Tous les quarts d'heure on brasse la masse avec un ringard de fer, et, après huit heures de chauffe, on enlève les matières pour les remplacer par un nouveau mélange. Dans la chaudière *i*, qui se trouve au-dessus du moufle, on évapore la lessive. Comme ces mouffles sont percés très-promptement, leur emploi est très-coûteux. En tournant le moufle dans le fourneau, de manière que l'endroit percé se trouve en dessus, et en bouchant celui-ci avec de l'argile, on peut encore se servir de l'appareil pendant quelque temps.

Les mouffles sont maintenant remplacés presque partout par des chaudières en fonte, qui forment la sole d'un *four à réverbère*. La chaudière ou la coupelle *a* (fig. 29) a 10 centimètres d'épaisseur, son diamètre est égal à 1^m,8 et son bord a environ 10 centimètres de hauteur. Sur la grille *b* on jette le combustible, dont la flamme privée d'air arrive dans le foyer de

fusion en passant par-dessus le pont de chauffe *g*, et après avoir traversé l'échappement *c* situé un peu plus bas se dirige dans la cheminée *e*, si l'on ne préfère pas conduire d'abord les gaz de la combustion sous une ou deux chaudières évaporatoires. *H* est la voûte du four.

[En Angleterre on effectue ordinairement la calcination du mélange de charbon azoté et de potasse dans des chaudières à ouverture légèrement rétrécie et disposées verticalement. Chaque chaudière a son foyer particulier et est pourvue d'un agitateur mécanique dont la tige traverse le couvercle formé de deux pièces, et reçoit son mouvement, à l'aide de roues d'angle, d'une transmission générale. Au moyen de ce dispositif, on réalise une économie sérieuse de main-d'œuvre.]

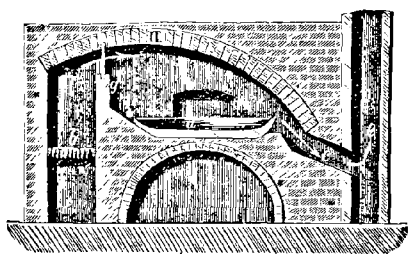


Fig. 29. — Four à réverbère pour la calcination du charbon azoté avec la potasse.

La masse noire ainsi obtenue, appelée *métal*, en terme d'atelier, est épuisée par l'eau bouillante, et le liquide qui en résulte (la *lessive brute* ou *lessive de sang*) laisse, après évaporation, déposer par le refroidissement du prussiate de potasse que l'on purifie par une nouvelle cristallisation. Les résidus épuisés (le *noir* ou le *dépôt*) sont employés *comme engrais*.

[L'eau mère provenant de la cristallisation du prussiate de potasse contient une certaine quantité de carbonate de potassium non décomposé pendant la calcination, ainsi que d'autres sels potassiques. De ce liquide on retire par évaporation et calcination une masse saline, désignée sous le nom de *potasse bleue*, qui est utilisée dans la fabrication même du prussiate; on la fait entrer dans les mélanges à calciner pour remplacer une certaine proportion de potasse fraîche.]

La théorie de la formation du prussiate de potasse est la suivante : Du carbonate de potassium, du charbon azoté et sulfuré, et du fer sont en présence. Par l'action du charbon il se forme du potassium et du sulfure de potassium, ainsi que de petites quantités de sulfocyanure de potassium. Le sulfure de potassium cède son soufre au fer et forme du sulfure de fer, tandis que le potassium provoque la combinaison de l'azote et du carbone, et le produit de l'union de ces deux corps, le cyanogène, s'unit au potassium pour former du cyanure de potassium. Lorsqu'on lessive avec de l'eau la masse noire calcinée, le cyanure de potassium et le sulfure de fer se décomposent mutuellement, et il se forme du prussiate de potasse et du sulfure de potassium, qui reste en dissolution dans l'eau mère ($6\text{KCAz} + \text{FeS} = \text{K}^3\text{S} + \text{K}^4\text{FeCy}^6$). D'après *Emil Meyer* (1868), il est plus avantageux de choisir pour la transformation du cyanogène en ferrocyanogène une autre combinaison de fer que le sulfure. Il recommande dans ce but le carbonate de fer. Du reste, le ferrocyanure de potassium cristallise beaucoup plus complètement et est beaucoup plus pur en employant des

dissolutions exemptes de sulfure de potassium. *V. Liebig* et plus tard *R. Hoffmann* (de Marienberg, Hesse) ont montré que dans la masse noire calcinée il n'y a que du cyanure de potassium et du fer, mais pas de prussiate de potasse tout formé. Ce n'est que par l'action de l'eau ou de l'air humide que ce dernier sel prend naissance. *R. Hoffmann* a aussi observé avec *Nöllner* que par un lent refroidissement de la masse fondue il se sépare souvent du cyanure de potassium pur. Fréquemment on ajoute au mélange à calciner du cuir, du sang desséché, etc., non carbonisés; cette pratique a l'avantage de produire de l'ammoniaque qui donne lieu à la formation de cyanure de potassium. D'après *P. Havrez* (de Verviers), le *suint de la laine* est une matière très-convenable pour la préparation du prussiate jaune de potasse; en effet, cette substance contient non-seulement de la potasse, mais encore une certaine quantité d'azote, et en outre elle fournit un combustible. 100 kilogrammes de suint contiennent 40 kilogrammes de carbonate de potassium, 1 ou 2 kilogrammes de cyanure de potassium et plus de 50 kilogrammes de carbures d'hydrogène combustibles, dont la puissance calorifique est égale à 40 kilogrammes de houille.

On a aussi cherché à produire du cyanure de potassium en faisant agir l'ammoniaque sur du carbonate de potassium chauffé au rouge, et l'on a également tenté, dans le même but, l'emploi de l'azote de l'air atmosphérique. [Cette dernière méthode a été appliquée en grand par *Possoz et Boissière*, d'abord à Grenelle en 1843 et l'année suivante en Angleterre, à Newcastle sur la Tyne.] Elle consiste à chauffer au rouge-blanc pendant dix heures du charbon de bois pulvérisé imprégné avec 30 pour 100 de carbonate de potassium, puis à faire passer de l'air à travers ce charbon, qui est renfermé dans de grands cylindres en briques réfractaires maintenus verticalement. [Le charbon cyanuré ainsi obtenu, après s'être refroidi en passant dans une allonge en fonte, est reçu dans un réservoir où on le chauffe avec de l'eau et du fer spathique en poudre, afin de transformer en prussiate de potasse le cyanure de potassium contenu dans le charbon; le produit est ensuite lessivé et les liqueurs saturées sont évaporées à cristallisation.] Cependant il ne semble pas que ce procédé puisse, pour le moment, être substitué à l'ancien. La préparation du cyanure de baryum avec l'azote atmosphérique, suivie de la transformation du produit en prussiate de potasse, paraît avoir plus d'avenir, parce que l'expérience a montré que la baryte provoque beaucoup plus facilement que la potasse l'union du carbone et de l'azote pour former du cyanogène (*Margueritte et Sourdeval*). D'après le procédé de *Gélis* (1861), on prépare le prussiate de potasse en faisant agir l'un sur l'autre le sulfure de carbone et le sulfure d'ammonium; avec du sulfure de potassium on transforme le sulfocarbonate $[(\text{AzII})^2\text{CS}^2]$ ainsi obtenu en sulfocyanure de potassium, dont la formation est accompagnée d'un dégagement de sulfure d'ammonium et d'hydrogène sulfuré. Enfin, le sulfocyanure de potassium (CAzSK) est converti en prussiate de potasse (et en sulfure de fer) par calcination avec du fer ($6\text{CAzSK} + 6\text{Fe} = \text{K}^3\text{FeCy}^6 + 5\text{FeS} +$

K²S). Suivant *E. Meyer* (1874), la fusion du sulfocyanure de potassium avec le fer ne réussit pas d'une manière satisfaisante, parce que pendant la calcination une grande partie du cyanogène est décomposée par l'oxygène qui est toujours contenu dans le fer métallique employé pour la réduction. Le sulfocyanure de potassium est en quelque sorte ici une matière brute, qui n'a de valeur, comme les substances animales, que par sa grande richesse en azote, mais en même temps le soufre contenu dans ce corps exerce une influence fâcheuse. D'après une méthode décrite par *H. Fleck* en 1863, la fabrication du prussiate de potasse peut être effectuée en faisant agir un mélange de *sulfate d'ammonium*, de soufre et de charbon sur du sulfure de potassium en fusion, qui se transforme d'abord en sulfocyanure de potassium. La moitié de l'azote employé sous forme de sulfate d'ammonium reste à l'état de cyanogène dans la masse fondue, tandis que l'autre moitié se dégage sous forme de sulfure d'ammonium, qui peut être de nouveau converti en sulfate d'ammonium. Le sulfocyanure de potassium se change en présence du fer métallique en cyanure de potassium et en sulfure de fer; et celui-ci sert à son tour pour provoquer la formation du prussiate de potasse dans la solution de la masse fondue.

[*Gautier-Boucard*, dans son usine d'Aubervilliers, prépare du prussiate de potasse avec le *mélange de Laming* ayant servi à l'épuration du gaz de houille (voy. t. II, Éclairage au gaz). La matière retirée des cuves d'épuration est d'abord débarrassée du sulfate d'ammonium qu'elle renferme au moyen de lavages à l'eau froide. Le résidu insoluble (qui est un mélange de carbonate de calcium, de soufre, de sulfure, de sulfocyanate, de cyanure de fer et de sciure de bois) est ensuite additionné de chaux (dans la proportion de 30 kilogrammes par mètre cube) et le tout est soumis à un lessivage méthodique à l'eau froide. Les liqueurs ainsi obtenues tiennent en dissolution du ferrocyanure de calcium; les premières, qui sont plus riches en ce dernier sel, sont traitées par le carbonate de potassium; il se forme du carbonate de calcium insoluble et du prussiate de potasse qui reste en dissolution et qu'on extrait en évaporant le liquide à cristallisation. Les dernières liqueurs, trop faibles pour être concentrées, sont traitées par le sulfate de protoxyde de fer, et le précipité bleuâtre ainsi obtenu est transformé par oxydation en bleu de Prusse.]

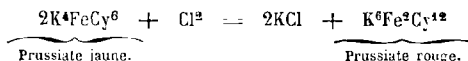
Usages du prussiate jaune de potasse. — Le prussiate jaune de potasse sert dans l'industrie pour préparer le prussiate rouge, le bleu de Prusse, le cyanure de potassium; on l'emploie dans la teinture pour produire le bleu et le rouge-brun; il sert également pour transformer à sa surface le fer en acier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

Prussiate rouge de potasse. — Le *prussiate rouge de potasse* (ferricyanure de potassium, cyanoferride de potassium ou sel de Gmelin, $K^3Fe^3Cy^{12} = K^3Fe^3[(C^3Az^3)^4]$) est également un corps fréquemment employé en teinture. Ce sel cristallise en beaux prismes rhombiques rouges, anhydres,

qui se dissolvent dans 4 parties d'eau. Il se compose pour 100 parties de :

35,58 de potassium, .	}	Cyanogène,
21,65 de carbone. . .		
25,54 d'azote. . . .		
17,29 de fer.		

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



D'après *E. Reichardt* (1869), le chlore peut être remplacé avec succès par le brome.

[On rencontre maintenant dans le commerce du prussiate rouge de potasse en dissolution plus ou moins concentrée (*prussiate rouge liquide*), qu'on expédie dans des cruches de grès aux industriels qui en font usage; lorsque ce liquide doit être utilisé pour la teinture, on y ajoute ordinairement une certaine quantité d'acide tartrique¹.]

Le prussiate rouge de potasse est surtout employé pour teindre en bleu les étoffes de laine et (mêlé avec une lessive de soude ou de potasse) comme rongeur (liqueur de Mercer) dans l'impression des indiennes, afin de produire des dessins blancs sur des tissus teints en bleu d'indigo. Dans ce dernier cas, il agit comme un ozonide, puisqu'il repasse à l'état de ferrocyanure de potassium. On emploie aussi le ferricyanure de potassium dans la production du noir et du violet d'aniline. Aux couleurs de bois (bois de Campêche et bois de Brésil) il donne des nuances plus noires, par suite d'une oxydation.

Cyanure de potassium. — Le *cyanure de potassium* (KCy) est fréquemment employé dans la dorure et l'argenteure galvaniques comme réducteur des oxydes métalliques. En outre, on s'en sert souvent depuis quelque

¹ [Le prussiate rouge liquide ne contenant pas toujours la même quantité de ferricyanure de potassium, il est indispensable, avant de l'employer, de déterminer sa richesse, et, en outre, de rechercher s'il n'a pas été additionné frauduleusement de substances inertes ou nuisibles aux opérations de la teinture, etc. Voyez à ce sujet *P. Bolley, Manuel d'essais et de recherches chimiques*, 2^e édit. française, traduite par *L. Gautier*. Paris, 1877, p. 333.]

temps pour la préparation du *grenat soluble* (isopurpurate de potassium) avec l'acide picrique et de l'acide crésylpurpurique avec l'acide trinitrocrésylique. Dès que cette combinaison sera préparée en grand et à bon marché, il faut s'attendre à la voir appliquer à des usages encore plus nombreux¹.

Pour préparer le cyanure de potassium, on chauffe dans un creuset de porcelaine du prussiate jaune de potasse desséché, tant qu'il se dégage de l'azote. Du bicarbure de fer se sépare au fond du creuset et l'on décante le cyanure de potassium qui surnage ($K^4FeCy^6 = 4KCy + FeC^2 + 2Az$). Avec 10 parties de prussiate jaune de potasse on obtient 7 parties de cyanure de potassium. Il a été dit page 17 que du cyanure de potassium se forme lors du traitement des minerais dans le haut fourneau. D'après la méthode de *Liebig*, on chauffe 1 molécule de prussiate jaune de potasse avec 1 molécule de carbonate de potassium ($K^4FeCy^6 + K^2CO^3 = 5KCy + KCAzO + CO^2 + Fe$). On obtient ainsi avec 10 parties de prussiate 8,8 parties de cyanure de potassium, qui est mélangé avec 2,2 parties de cyanate de potassium. En ajoutant du charbon pendant la fusion, une partie du cyanate de potassium est transformée en cyanure. Pour les usages industriels un mélange de cyanure de potassium et de cyanure de sodium est beaucoup plus économique. On prépare ce mélange en fondant ensemble 8 parties de prussiate jaune de potasse sec avec 2 parties de carbonate de sodium également sec. La masse fond très-promptement et le fer du prussiate de potasse se sépare complètement et facilement de la masse fluide. Le cyanure ainsi obtenu se décompose moins facilement à l'air que le cyanure de potassium et il peut être préparé à une température beaucoup plus basse. L'acétylure de potassium (C^2K^2) se transforme au rouge par absorption d'azote en cyanure ($C^2K^2 + 2Az = 2KCAz$) ; cette réaction, observée par *Berthelot* (1869), mérite d'attirer l'attention relativement à la formation du cyanure de potassium.

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

a. Le *bleu de Prusse neutre* (bleu de Paris, bleu d'Erlangen, bleu de Hambourg) s'obtient en versant une solution de prussiate jaune de potasse dans une dissolution de perchlorure de fer ou d'un sel d'oxyde ferrique ($3K^4FeCy^6 + 2Fe^2Cl^6 = 12KCl + Fe^7Cy^{18}$). Il se forme un précipité d'un bleu magnifique, très-volumineux, qui ne peut être lavé que difficilement et qui renferme toujours une petite quantité de prussiate jaune de potasse, qu'il est impossible d'éliminer par le lavage.

b. Le *bleu de Prusse basique* prend naissance lorsqu'on précipite du prussiate jaune de potasse avec une solution de protoxyde de fer ; il se forme

¹ [En dissolvant à froid, dans 1 litre d'eau distillée, 50 grammes de cyanure de potassium et 20 grammes d'hyposulfite de sodium et ajoutant ensuite une quantité d'ammoniaque suffisante pour rendre la liqueur bien alcaline, on obtient un liquide tout à fait convenable pour nettoyer les pièces d'argenterie qui ont jauni.]

un précipité blanc de ferrocyanure de fer ($\text{Fe}^2, \text{FeCy}^6$), qui devient bleu sous l'influence de l'air ou des agents oxydants. Ce changement de coloration se produit de la manière suivante : une partie du fer s'oxyde, une partie du cyanure de fer s'empare du cyanogène devenu libre et se transforme ainsi en cyanide, qui s'unit à la portion de cyanure non altérée pour former du bleu de Prusse, auquel se trouve mêlé du peroxyde de fer. On prétend que le bleu de Prusse basique se distingue du bleu de Prusse neutre parce qu'il est soluble dans l'eau. Cette assertion est inexacte, en tant que la solubilité de cette combinaison est occasionnée par le prussiate jaune qu'elle renferme.

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

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

de cuivre obtenu par précipitation du chlorure ou de l'azotate de cuivre et rendu impur par de la chaux.

b. Nouvelles méthodes. — Les nouvelles méthodes à l'aide desquelles on peut préparer le bleu de Prusse sont les suivantes : 1° Cette méthode repose sur l'emploi du chlore à l'état d'eau régale pour décomposer le précipité blanc préparé comme on sait au moyen du prussiate jaune de potasse et du vitriol vert. Ce dernier sel doit être le plus possible exempt de peroxyde. En outre, la solution de prussiate de potasse doit être encore bouillante, afin d'éviter le plus possible l'oxydation du précipité et son bleuissement prématuré, conséquence de l'oxydation. C'est pourquoi il faut filtrer le précipité blanc immédiatement et aussi rapidement que possible. Le bleu produit par l'action oxydante du chlore, de l'acide azotique, etc., sur le précipité blanc possède seul l'intensité de coloration voulue, tandis que le précipité devenu bleu au contact de l'air donne toujours un couleur peu riche, même s'il a été débarrassé par digestion avec de l'acide chlorhydrique de l'hydrate de protoxyde de fer qu'il renfermait. Le lavage et la dessiccation se font comme à l'ordinaire. 2° Dans un autre procédé on produit le bleuissement du précipité blanc au moyen de perchlorure de fer (ou de sulfate de peroxyde de fer), qui alors se transforme en protochlorure ou en sulfate de protoxyde, qui sert ensuite à la place du vitriol vert pour produire le précipité blanc. 3° Une autre méthode est basée sur l'emploi d'une dissolution de perchlorure de manganèse ($Mn^2 Cl^6$) pour produire le bleuissement du précipité blanc. Les raisons qui peuvent faire préférer cette méthode à une autre dépendent uniquement de circonstances locales. Comme la valeur commerciale des minerais de manganèse dépend de leur richesse en peroxyde de manganèse et comme en outre les minerais ordinaires contiennent généralement une assez grande quantité de sesquioxyde de manganèse, qui peut être éliminé à froid par l'acide chlorhydrique, on pourrait élever la valeur commerciale des minerais de manganèse en les faisant digérer dans l'acide chlorhydrique et en même temps se procurer pour la fabrication du bleu de Prusse un réactif propre à produire le bleuissement. 4° Une dissolution d'acide chromique (ordinairement un mélange de bichromate de potassium et d'acide sulfurique) peut aussi être employée pour bleuir le précipité blanc; cependant cette méthode ne peut aussi être recommandée que dans certaines conditions, parce que le sel de chrome qui se forme est en général difficile à utiliser.

Bleu de Turnbull ($Fe^3, Fe^2 Cy^{12}$). — Si l'on mélange une solution de prussiate rouge de potasse avec une solution de sulfate de protoxyde de fer, dont la quantité n'est pas suffisante pour produire la décomposition complète du prussiate rouge de potasse, on obtient le précipité connu en Angleterre sous le nom de *bleu de Turnbull*, qui se compose essentiellement de ferricyanure de fer et qui contient aussi du prussiate jaune combiné chimiquement ($K^6 Fe^2 Cy^{12} + FeSO^4 = 3KSO^4 + Fe^3, Fe^2 Cy^{12}$).

Préparation du bleu de Prusse avec les produits secondaires de la fabrication du gaz de houille. — Il y a quelques années *Mallet*, ainsi que

E. v. Seybel, de Liesing (près Vienne), et *Gautier-Bouchard*, de Paris, ont essayé avec succès de préparer le bleu de Prusse avec les *produits secondaires de la fabrication du gaz de houille* : le mélange de *Laming* et la chaux qui ont servi pour l'épuration du gaz, l'eau ammoniacale. La chaux d'épuration ne contient pas seulement du cyanure de calcium et du cyanure d'ammonium, elle renferme aussi une assez grande quantité d'ammoniaque libre. Pour extraire celle-ci séparément, on expose la chaux à l'action de la vapeur d'eau et on dirige l'ammoniaque qui se dégage dans de l'acide sulfurique. On lessive ce qui reste avec de l'eau. La lessive contient en dissolution les combinaisons du cyanogène, à l'aide desquelles on prépare le bleu de Prusse suivant la manière ordinaire. D'après les expériences de *Krafft*, 4,000 kilog. de chaux d'épuration, traités suivant le procédé indiqué, donnent 15-20 kilog. de sels ammoniacaux et 12-15 kilog. de bleu de Prusse. *Gautier-Bouchard*, dans son usine d'Aubervilliers, retire environ 15 kilog. de cette dernière substance d'un mètre cube de mélange de *Laming* ayant servi à l'épuration du gaz (voy. p. 72). *Phipson* avance qu'une tonne de charbon de Newcastle donnerait une quantité de cyanogène correspondant à 2,5-4 kilog. de bleu de Prusse. Dans la fabrication du charbon animal on prépare aussi accessoirement du bleu de Prusse.

Bleu de Prusse soluble. — Comme le bleu de Prusse ordinaire, à cause de son insolubilité dans l'eau, ne peut être employé que comme couleur opaque, et comme en outre le bleu de Prusse basique ne se dissout qu'en présence du prussiate de potasse, la découverte de la solubilité du bleu de Prusse pur dans l'acide oxalique et la possibilité de l'employer sous cette forme comme couleur transparente offre une grande importance pour l'industrie des couleurs. D'après le procédé indiqué par l'inventeur, il faut mettre le bleu de Prusse en digestion pendant 1-2 jours avec de l'acide chlorhydrique concentré ou avec de l'acide sulfurique que l'on étend avec une égale quantité d'eau après l'avoir mélangé avec le bleu de Prusse, puis enlever l'acide, laver complètement le bleu, le dessécher et le dissoudre dans l'acide oxalique. Les proportions suivantes sont celles qui sont les plus convenables pour obtenir une solution se conservant bien : 8 parties de bleu de Prusse traité par l'acide sulfurique : 4 partie d'acide oxalique et 256 parties d'eau. D'après d'autres indications, on obtient un bleu de Prusse complètement et facilement soluble dans l'eau : 1° en précipitant une solution aqueuse de *protoiodure de fer* avec du *prussiate jaune de potasse* ajouté en excès ; 2° en mélangeant une solution de perchlorure de fer dans l'alcool étheré avec une solution aqueuse de prussiate jaune de potasse.

Propriétés et usages du bleu de Prusse. — Le bleu de Prusse pur est bleu foncé, il a un reflet cuivré, il est insoluble dans l'eau et l'alcool et il est décomposé par les solutions alcalines, les acides concentrés, ainsi que par la chaleur. Il est d'autant meilleur qu'il est plus léger et plus poreux. A l'état sec il retient encore plus de 20 p. 100 d'eau. On l'emploie principalement dans la peinture à l'aquarelle et dans la peinture à la colle, et plus rarement dans la peinture à l'huile. Le bleu de Prusse trouve son applica-

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

COBALT

(Co = 59; densité = 8,7.)

Cobalt métallique. — Le cobalt se rencontre dans la nature principalement sous forme d'*arséniure de cobalt* (*smalline, cobalt arsénical*) CoAs_2 (contenant 3-24 p. 100 de cobalt et 0-35 p. 100 de nickel) et de *sulfoarséniure de cobalt* (*cobaltine, cobalt gris*) CoAsS (avec 30-34 p. 100 de cobalt). On prépare maintenant en grand le *cobalt métallique* à Iserlohn et dans la fabrique de couleurs bleues de Pfannenstiel, près Aue. Le cobalt possède une couleur gris d'acier tirant sur le rougeâtre et un vif éclat métallique et il se laisse bien polir. On dit qu'il peut être forgé et étiré et qu'il surpasse le fer lui-même en ténacité, mais ces indications ont besoin d'être confirmées. *Cl. Winkler* et d'autres n'ont pas réussi à produire le cobalt en feuilles et en fils. Il ne fond qu'à une température très-élevée. Il se dissout lentement dans les acides étendus, rapidement dans l'acide azotique et dans l'eau régale⁴.

Couleurs de cobalt. — Les minerais destinés à la préparation des couleurs de cobalt sont grillés afin d'oxyder le cobalt et de volatiliser le soufre et l'arsenic. Lorsqu'ils ont été grillés, les minerais de cobalt sont désignés sous le nom de *safré*. Suivant la pureté des minerais grillés, on distingue

⁴ [A. Valenciennes a présenté à l'Académie des sciences, en 1870, de magnifiques échantillons de *cobalt fondu*, qui avait été préparé dans la grande fabrique de produits chimiques de Saint-Denis. Ce métal, fondu dans un creuset de magnésium, renfermé lui-même dans un creuset de plombagine, a l'aspect du fer poli; il est plus dur, se tourne facilement et donne des rubans en spirale comme le fer de bonne qualité. D'après Valenciennes, le cobalt s'allie très-facilement au cuivre; les alliages obtenus fondent à une température voisine du point de fusion du cuivre; ils sont ductiles et peuvent être martelés quand ils sont recuits.]

les safres ordinaires (OS), moyens (MS) et fins (FS et FFS). Ils consistent essentiellement en sesquioxyde et protoxyde de cobalt, arsenic, nickel, avec des traces d'oxyde de manganèse, d'oxyde de bismuth, etc. Les safres sont employés pour la préparation des *couleurs de cobalt*. En Suède on obtient des safres en précipitant une solution de sulfate de protoxyde de cobalt avec une solution de carbonate de potassium. On prépare avec le safre : le *smalt*, le *bleu de cobalt*, le *cœruleum* et le *vert de Rinmann* (vert de cobalt, vert de Saxe), auxquels se rattachent le *jaune de cobalt*, le *violet de cobalt* et le *bronze de cobalt*.

Smalt. — On sait que les verres sont colorés en bleu par les combinaisons du cobalt. Si l'on fond ensemble du safre (protoxyde de cobalt impur), de la silice et de la potasse, on obtient un verre bleu intense, qui à l'état de poudre fine est connu sous le nom de *smalt* ou de *bleu d'azur*. Le smalt a été découvert par le verrier bohême *Cristoph Schürer*, qui vivait au milieu du seizième siècle. Il vendit son secret aux Anglais, qui établirent des moulins à broyer et firent venir le cobalt de la Saxe. A la même époque onze moulins furent créés en Bohême. Mais toutes ces usines s'arrêtèrent lorsque l'électeur Jean 1^{er} défendit l'exportation du cobalt de la Saxe et qu'il établit lui-même la fabrique de couleurs qui existe encore à Schneeberg. Dans les fabriques de couleurs bleues on prépare le smalt en fondant un mélange de minerais de cobalt grillés, de sable quartzeux et de carbonate de potassium; le mélange est contenu dans un creuset que l'on chauffe dans un four de verrerie; le verre obtenu est refroidi brusquement aussitôt qu'il sort du four, ce qui le rend cassant et le fait se diviser en fragments. On écrase ensuite le verre avec un bocard, et à l'aide d'une meule, on le réduit (après l'avoir mouillé) en une poudre fine. On abandonne cette poudre avec de l'eau dans des baquets; ce qui se dépose d'abord, constitue le *gros bleu* (bleu à poudrer), que l'on retourne sous la meule ou qu'on livre au commerce. Dans le liquide trouble se déposent peu à peu la *couleur* (poudre grossière), l'*échel* et l'*échel clair*. En répétant la pulvérisation et le lavage, on obtient avec le smalt ordinaire des espèces diverses. La meilleure, c'est-à-dire l'espèce la plus riche en cobalt, se nomme le *bleu royal*. Il est singulier que la couleur bleu foncé du smalt soit produite par le protoxyde de cobalt, dont les sels (même le silicate de protoxyde de cobalt) possèdent une coloration rouge. Une série d'expériences exécutées par *R. Ludwig*, de Schwarzenfels, a montré que la substance colorante du smalt est un silicate double de potassium et de protoxyde de cobalt, dans lequel l'oxygène de l'oxyde est à celui de la base comme 6 : 1. *Ludwig* trouva dans 100 parties :

	SMALT NORWÉGIEEN	SMALT ALLEMAND	
	COULEUR FONCÉE	ÉCHEL FONCÉ	COULEUR FAIBLE, GROSSIÈRE
Silice.	70,86	66,20	72,11
Protoxyde de cobalt.	6,49	6,75	1,95
Potasse et soude.	21,41	16,31	1,80
Alumine.	0,45	8,64	20,04

Il y avait, en outre, de petites quantités de protoxyde de fer, de chaux, de protoxyde de nickel, d'acide arsénique, d'acide carbonique et d'eau. D'après *Oudemans junior*, un magnifique smalt analogue à l'outremer renfermait 5,7 pour 100 de protoxyde de cobalt. Le carbonate de potassium employé pour la fabrication du smalt ne peut pas être remplacé par le carbonate de sodium, parce que les verres de cobalt et de soude ne sont jamais colorés en bleu pur.

[Les principaux lieux de production du smalt sont la Saxe, la Prusse, la Suède et la Norvège.]

Speiss. — Comme le grillage des minerais de cobalt n'est pas poussé assez loin pour oxyder le nickel qu'ils renferment, ce dernier fond dans le creuset et forme avec les autres métaux présents une masse, qui porte le nom de *speiss*. Celui-ci offre une couleur blanche tirant sur le rougeâtre, il a un éclat métallique intense et une cassure finement granuleuse; il renferme 40-56 pour 100 de nickel, 20-44 pour 100 d'arsenic, avec du cuivre, du fer, du bismuth, du soufre, etc. Un *speiss* provenant de l'Erzgebirge (Saxe) se composait, d'après une analyse exécutée par l'auteur (1870), des corps suivants :

Nickel.	48,20
Cobalt.	1,65
Bismuth.	2,44
Fer.	0,65
Cuivre	1,95
Arsenic.	42,08
Soufre	3,07
	<hr/>
	100,00

Le *speiss* est une des matières les plus importantes pour la préparation du *nickel*.

Usages du smalt. — On emploie le smalt pour azurer le papier, pour passer le linge au bleu, pour azurer l'amidon, pour colorer en bleu le cristal et l'émail, la porcelaine, la faïence, etc. A cause de sa dureté il n'est pas très-convenable pour l'azurage du papier, car un papier azuré avec du smalt é mousse facilement la plume. Dans les plantations de cannes à sucre on se sert du gros bleu pour la destruction des insectes nuisibles. L'azurage au smalt a été dans ces derniers temps presque généralement remplacé par l'azurage à l'outremer artificiel. Cent kilogrammes de smalt de Saxe coûtent, suivant la nuance et la finesse, de 60 à 455 francs.

Bleu de cobalt. — Le *bleu de cobalt* ou *bleu Thénard* ou de *Leithener*, est une couleur composée d'alumine et de protoxyde de cobalt (aluminat de protoxyde de cobalt), qui a été découverte une première fois par *Wenzel*, de Freiberg, puis une deuxième fois par *Gahn* de Falun, et enfin une troisième fois par *Thénard*, de Paris, et par *Leithener*, de Vienne. Pour préparer le bleu de cobalt, on mélange une solution d'alun avec la solution d'un sel de protoxyde de cobalt, puis on précipite par le carbonate de sodium ou bien on décompose immédiatement de l'aluminat de sodium avec du chlorure de cobalt. Le précipité, qui se compose d'hydrate d'alumine, et d'hydrate de

protoxyde de cobalt, est lavé, desséché, puis chauffé au rouge sans interruption. D'après *Louyet*, il faut mélanger l'hydrate d'alumine gélatineux (le plus avantageux est celui que l'on extrait de la kryolithé et de la bauxite) avec du phosphate et de l'arséniate de protoxyde de cobalt, et la couleur bleue doit prendre naissance dès que le mélange est exposé à la chaleur rouge. La présence de l'acide phosphorique ou de l'acide arsénique favorise réellement la combinaison de l'alumine avec le protoxyde de cobalt et augmente en même temps la beauté de la matière colorante. La couleur du bleu cobalt est à la lumière du jour presque entièrement semblable à celle de l'outremer, mais à la lumière artificielle elle paraît violet sale, comme la plupart des couleurs de cobalt. Cette combinaison est inaltérable à l'air et au feu; on s'en sert dans la peinture à l'aquarelle, dans la peinture à l'huile et dans la peinture sur porcelaine. On l'emploie en outre dans la fabrication des fleurs artificielles, ainsi que pour l'impression des billets de banque et des papiers publics, parce que les caractères imprimés en bleu de cobalt ne peuvent pas être reproduits par la photographie. Suivant *W. Stein* (1870), le bleu de cobalt ne serait point une combinaison chimique, mais simplement le produit d'un mélange moléculaire d'oxyde de cobalt noir et d'alumine.

Le *bleu d'émail* des fabriques de couleurs bleues de la Saxe est une couleur d'un bleu magnifique qui se distingue par sa grande inaltérabilité; il peut être employé aussi bien dans la peinture à l'huile que dans la peinture sur porcelaine et sur verre.

Cœruleum. — Le *cœruleum* (cœline, bleu céleste) est une nouvelle couleur bleu clair pour la peinture à l'huile et à l'aquarelle, qui est préparée en Angleterre et qui possède la précieuse propriété de ne pas paraître violette à la lumière des lampes. C'est un stannate de protoxyde de cobalt (SnCoO_3) mélangé avec de l'acide stannique et du sulfate de calcium, et qui renferme 49,6 parties d'oxyde d'étain, 10,6 de protoxyde de cobalt et 31,5 de sulfate de calcium.

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

Protoxyde de cobalt. — Le *protoxyde de cobalt* (oxyde de cobalt) employé dans la peinture sur porcelaine et dans la peinture sur verre doit être distingué du smalt et du safre. Dans les fabriques de couleurs bleues et dans les fabriques de produits chimiques, on le prépare soit par voie sèche, soit par voie humide. On procède par la première voie en Angleterre et en Norvège, et par la seconde en Saxe et en Suède dans l'usine de Tunaberg. L'oxyde noir de cobalt du commerce (RKO) se compose en majeure partie de sesquioxyde de cobalt pur (Co_2O_3) et on le prépare probablement en chauffant pendant longtemps au contact de l'air de l'hydrate de protoxyde ou du car-

bonate de protoxyde de cobalt. La plus grande portion du sesquioxyde de cobalt que l'on rencontre dans le commerce est préparée par voie humide comme produit secondaire dans les fabriques de nickel. On distingue l'hyperoxyde RKO, le phosphate de protoxyde hydraté PKO, l'arséniate de protoxyde hydraté AKO, le carbonate de protoxyde hydraté KOH. Le phosphate de protoxyde de cobalt (de la formule $\text{Ph}^2\text{O}^5, 2\text{CoO}$) calciné est très-employé depuis quelque temps comme couleur violette pour l'impression des tapisseries et des tissus ; on lui donne le nom de *violet de cobalt*. Le *tungstate de protoxyde de cobalt* (calciné) a été récemment recommandé comme couleur bleue.

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

Nitrite de cobalt et de potassium. — Le *nitrite de cobalt et de potassium, jaune de cobalt* ou *sel de Fischer* $(\text{AzO}^2)^5 \text{Co} + 3\text{KAzO}^5$, a d'abord été préparé par Fischer de Breslau en mélangeant une solution de protoxyde de cobalt avec de l'azotite de potassium. Il se présente sous forme d'un précipité jaune cristallin, qui est tout à fait insoluble dans l'eau. *Saint-Evre* a examiné ce corps jaune et il a fait remarquer qu'il convenait particulièrement pour la peinture à l'huile et pour la peinture à l'aquarelle, à cause de sa belle couleur, qui offre une analogie complète avec celle du *jaune indien* (euxanthate de magnésium), et de son inaltérabilité en présence des agents oxydants et sulfurants. D'après *Saint-Evre*, pour préparer la combinaison jaune, on précipite de l'oxyde cobaltoso-potassique rouge-rose, en versant un léger excès de potasse dans de l'azotate de protoxyde de cobalt et de potassium, et l'on fait passer dans la bouillie ainsi obtenue un courant de bioxyde d'azote, ou plus simplement, d'après *Hayes*, on fait arriver des vapeurs d'acide hypoazotique dans une dissolution d'azotate de protoxyde de cobalt mélangée avec un peu de potasse, et tout le cobalt est transformé en jaune de cobalt. Comme l'azotite de cobalt et de potassium, même lorsqu'il est précipité dans des solutions impures de protoxyde de cobalt, est complètement exempt de nickel, de fer, etc., on doit aussi dans la peinture sur porcelaine et dans la peinture sur verre le préférer à toutes les autres préparations de cobalt, s'il s'agit d'obtenir une nuance d'un bleu pur.

Bronze de cobalt. — Le *bronze de cobalt*, poudre formée d'écaillés violettes, d'un brillant métallique et très-analogue au chlorure de chrome violet, est livré au commerce depuis quelque temps par la fabrique de couleurs

bleues de Pfannenstiel, et il n'est autre chose que du phosphate de protoxyde de cobalt et d'ammonium.

NICKEL

(Ni = 59; densité = 8,97 à 9,26)

État naturel du nickel. — Le nickel se rencontre dans les minerais suivants : dans le *nickel arsénical* NiAs (avec 44 pour 100 Ni), le *nickel antimonié* NiSb (avec 51,4 pour 100 Ni), le *nickel arsénical blanc* NiAs² (avec 28,2 pour 100 Ni), et surtout dans les variétés de *speiss* riches en nickel, dans le *nickel sulfuré* ou *pyrite capillaire* NiS (avec 64,8 pour 100 Ni) et dans le *nickel antimonié sulfuré* NiS² + Ni (Sb, AS²) (avec 26,8 pour 100 Ni). A Rewdansk, dans l'Oural, on trouve du silicate d'hydrate de protoxyde de nickel (*rewdanskite*, avec 42,6 pour 100 Ni), duquel on extrait le nickel. Le fer *sulfuré magnétique* et la *pyrite de fer*, imprégnés des minerais précédents, servent aussi fréquemment pour l'extraction du nickel, et il en est de même des *speiss* des fabriques de couleurs bleues (Voy. page 80) et de certains produits qui prennent naissance dans plusieurs opérations de la métallurgie du cuivre, ainsi, par exemple, le sulfate de nickel, qui à Mansfeld est un produit secondaire du traitement des *schistes cuivreux*. Dans plusieurs espèces de peroxyde de manganèse on trouve aussi du nickel (et du cobalt)¹, ainsi que dans certains fers magnétiques (dans une espèce provenant de Pragaten, dans le Tyrol, *Th. Petersen* a trouvé 1,76 pour 100 NiO). [La présence du nickel a été également constatée récemment (1876) dans le platine magnétique de Nischne-Tajilsk (Oural), qui, d'après *Terreil*, renferme 0,75 pour 100 de nickel métallique.]

[Il existe, dans la Nouvelle-Calédonie, de riches gisements de nickel qui se rencontrent principalement dans la serpentine; ils ont été découverts, il y a plusieurs années, par *F. Garnier*, et pour cette raison on a donné au minéral le nom de *garnierite*; la composition de celle-ci est encore imparfaitement connue; une analyse faite à l'École des mines a fourni les résultats suivants :

Gangue et acide silicique.	44,0
Magnésium.	16,3
Protoxyde de nickel.	19,0
Alumine et oxyde de fer.	0,6
Eau.	20,0
	99,9

Suivant *Christofle et Bouilhet*, les minerais offrent une composition très-variable; ils consistent essentiellement en hydrosilicates de magnésium et

¹ En Angleterre, on fabrique du nickel et du cobalt avec les résidus de la préparation du chlore au moyen du peroxyde de manganèse. D'après *Gerland*, 1 tonne de peroxyde de manganèse donne 2¹/₅ de nickel et 5 kilogrammes de cobalt.

de nickel ; le fer qu'ils renferment n'y est pas combiné, mais seulement à l'état adventif, par veines et nodules isolés ; ils ne contiennent ni cobalt, ni soufre, ni arsenic. Ces minerais arrivent en France mélangés avec une teneur moyenne, en protoxyde de nickel, égale à 18 pour 100⁴. — *Meissonnier* a signalé récemment (1876), dans la province de Malaga (Espagne), l'existence d'un minerai de nickel analogue à celui de la Nouvelle-Calédonie ; c'est un silicate exempt d'arsenic et de cobalt, qui contient 8,96 pour 100 de nickel.]

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

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

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

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

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

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

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

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

a. La formation d'une *matte*, est spécialement employée lorsque les minerais se rencontrent dans de la pyrite de fer et dans du fer sulfuré ma-

⁴ [Cinquante mille kilogrammes de ces minerais ont été récemment expédiés au Havre, où l'on doit construire des fours pour leur traitement.]

gnétique, et elle est basée sur les réactions suivantes : par la fusion du minerai de fer partiellement grillé avec du quartz ou des substances riches en silice, le peroxyde de fer, qui a pris naissance pendant le grillage, se transforme presque entièrement en scorie, tandis que le nickel également oxydé, qui est plus facilement réductible que le peroxyde de fer, passe à l'état métallique et se rassemble dans la matte formée aux dépens des sulfures métalliques non décomposés et des sulfates réduits. Si le minerai renferme en même temps du cuivre, celui-ci se concentre dans la matte encore plus complètement que le nickel. S'il se trouve trop de protoxyde de fer dans le minerai grillé, une partie de ce corps est convertie en fer par le contact du charbon, et ce métal est absorbé par la matte, ou bien il se sépare sous forme d'une loupe nickélifère. En répétant le grillage et la fonte de la matte, opération pendant laquelle le protoxyde de fer passe dans la scorie, la proportion du fer devient de plus en plus petite. Le fer, dont la séparation occasionne de grandes difficultés lors de la fabrication du nickel métallique, peut être éliminé encore plus complètement en affinant dans un fourneau ou dans un foyer d'affinage la matte concentrée dans un fourneau à cuve, c'est-à-dire en lui faisant subir une fusion oxydante en présence de l'air d'une soufflerie. On obtient encore un meilleur résultat en concentrant la matte grillée dans un fourneau à réverbère avec du quartz, du spath pesant et du charbon ; il se forme alors du sulfure de baryum, qui, en donnant naissance à de la baryte, sulfure le nickel et le cuivre oxydés contenus dans le mélange de fusion, tandis que la baryte s'unit avec le quartz et le protoxyde de fer pour former une scorie facilement fusible. Dans l'établissement *Isabellenhütte*, à Dillenburg (Nassau), le fer et le cuivre sulfurés, qui renferment en moyenne 7,5 pour 100 de nickel, sont affinés de la manière suivante : le minerai est d'abord grillé sur des aires recouvertes d'une voûte, et, après l'avoir cassé, on le fond avec du coke dans un fourneau à manche sans ajouter de fondants (parce que les minerais contiennent une quantité suffisante de silice, d'alumine et de chaux); la *matte brute* (α) ainsi obtenue est grillée, puis fondue dans le même fourneau avec des scories, et l'on a de cette façon une *matte de concentration* (β). Afin de diminuer la proportion du fer de cette matte, on l'affine dans un foyer ; mais il faut y laisser assez de soufre pour qu'elle reste cassante, ce qui est nécessaire à cause de la division qu'on doit lui faire subir ; la *matte de raffinage* (γ) qui prend naissance dans cette dernière opération, sert à préparer par voie humide le nickel ou l'alliage de nickel.

	(α)	(β)	(γ)
Nickel	19	24	55
Cuivre	15	39	45
Fer	35	12	2
Soufre	33	25	20
	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	100	100	100

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

b. La fonte de concentration pour *speiss* trouve son application lorsque le nickel est contenu dans les minerais à l'état d'arséniure; on l'emploie en outre pour les *speiss* qui se produisent quelquefois dans l'extraction du cuivre, de l'argent et du plomb, ainsi que pour certains produits métallurgiques ne contenant pas d'arsenic, par exemple pour les scories de cuivre nickélifères, et dans ce dernier cas on introduit de l'arsenic dans la matière (le plus souvent en ajoutant de la pyrite arsénicale $\text{FeAs}^3 + \text{FeS}^2$, qui, lorsqu'on la chauffe seule, se dédouble en As et en 2FeS). Si l'on grille partiellement une combinaison essentiellement composée de nickel, de fer et d'arsenic, puis, si l'on soumet le produit du grillage à une fusion réductrice et dissolvante, la plus grande partie du fer passe dans la scorie, tandis que le nickel oxydé se transforme en métal et les arséniate en arséniures métalliques (*speiss*) dans lesquels il se rassemble, parce qu'il a une affinité plus grande pour l'arsenic que pour le soufre. Si, dans la combinaison primitive, il y a en même temps du cuivre, celui-ci passe dans le *speiss*; mais il peut être obtenu à l'état de matte, si, outre la pyrite arsénicale, on ajoute dans le mélange de fusion du sulfure de fer, qui sulfure le cuivre présent. En répétant le grillage et la fusion dissolvante du *speiss*, que l'on accompagne quelquefois d'un affinage, on peut diminuer de plus en plus la proportion du fer, dans lequel cas l'emploi d'un fondant composé de spath pesant et de quartz offre un très-grand avantage. On fond pour *speiss* les minerais de nickel arsénifères, par exemple à Sangerhausen dans le Mansfeld, à Schladming en Styrie, et à Birmingham (où l'on affine des minerais provenant de Dobschan, en Hongrie, et de l'Espagne), tandis qu'à Freiberg et dans le Hartz inférieur on concentre les *speiss* obtenus dans l'extraction du cuivre, de l'argent et du plomb; dans l'usine d'Altenau (Hartz supérieur) et à Joachimstahl, en Bohême, on fond pour *speiss* des produits métallurgiques ne contenant pas d'arsenic, par exemple des scories de cuivre nickélifères ou des résidus d'extraction de l'argent renfermant du nickel. Les *speiss* de nickel contiennent 40 — 55 pour 100 de nickel, 50 — 40 pour 100 d'arsenic, du soufre, du fer, du bismuth, du cuivre.

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

15,6, 12,8, 2,9, 12,1, 7,8 pour 100 de nickel.

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

II. Préparation du nickel ou d'un alliage de cuivre et de nickel. — La préparation, à l'aide du produit de la fonte de concentration, du *nickel métallique* ou d'un alliage de celui-ci avec le cuivre a lieu : soit *a.* par voie sèche, soit *b.* par voie hydrométallurgique.

a. Extraction du nickel par voie sèche. Les méthodes d'extraction du nickel par voie sèche suivies jusqu'à présent n'ont donné que des résultats peu satisfaisants. En répétant le grillage du speiss de nickel avec de la poudre de charbon et des copeaux de bois, comme l'a proposé *v. Gersdorf*, on obtient bien de l'oxyde de nickel, qui peut être réduit par le charbon et transformé en métal; mais l'oxyde de nickel renferme toujours de l'arséniate de nickel, et dans le nickel préparé avec cet oxyde il se trouve toujours de l'arsenic, qui rend le nickel et l'argentan cassants, et leur communique la propriété de se ternir promptement à l'air en prenant une couleur brune. De même le fer, qui accompagne toujours le nickel dans le speiss, ne peut pas être éliminé par la voie indiquée. Le procédé proposé par *H. Rose*, en 1863, donne de meilleurs résultats: d'après ce chimiste, on obtient du nickel exempt d'arsenic en chauffant avec du soufre le speiss réduit en poudre; l'arsenic est alors volatilisé sous forme de sulfure, et en même temps il se forme du sulfure de nickel. Si par hasard il reste encore de l'arsenic, on peut l'éliminer complètement en grillant le sulfure de nickel et en le chauffant de nouveau avec du soufre. Le sulfate de protoxyde de nickel, qui s'est formé pendant le grillage, abandonne son acide sulfurique lorsqu'on le chauffe fortement au rouge. L'oxyde est réduit par le charbon. A Dillenbourg, on a essayé de préparer un alliage de cuivre et de nickel avec la matte de raffinage (qui se compose de nickel, de cuivre, de fer et de soufre); dans ce but, on grilla complètement la matte bocardée, puis, dans un fourneau à réverbère, on en chauffa au rouge 50 kilogrammes avec 22^k,5 de carbonate de sodium, afin de rendre le soufre soluble en le transformant en sulfure de sodium. Le sulfure et le sulfate de sodium furent ensuite enlevés avec de l'eau.

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

l'on épuise immédiatement le produit du grillage avec de l'acide chlorhydrique, il se dissout plus d'oxyde de cuivre que d'oxyde de nickel ; du résidu on peut, au moyen d'un acide concentré bouillant, extraire de l'oxyde de nickel et de l'oxyde de fer. L'arsenic peut être éliminé du *speiss* et le nickel dissous de la manière suivante : on calcine le *speiss* grillé avec un mélange d'azotate et de carbonate de sodium, on élimine avec de l'eau l'arséniate de sodium formé, on traite le résidu par l'acide sulfurique, et en laissant le peroxyde de fer, on enlève les sulfates de nickel et de cobalt. D'après l'indication de *Wöhler*, on peut éliminer l'arsenic à l'état de sulfosel en fondant le *speiss* avec du sulfure de sodium et en lessivant la masse. 2° La précipitation du nickel de la dissolution se fait de différentes manières ; ainsi, d'après *Stapff* (1858), on peut employer la craie, et à l'aide de cette substance séparer, par précipitation fractionnée à des températures différentes, d'abord le fer et l'arsenic, et ensuite le cuivre, de telle sorte qu'il ne reste plus que du nickel dans la dissolution, de laquelle on précipite ce métal par un lait de chaux exempt de fer. D'après *Louyet* (1849), on emploie pour la précipitation du fer un peu de chlorure de chaux et de lait de chaux ; on sépare par filtration le précipité qui contient tout le fer et l'arsenic. Du liquide filtré acide on précipite par l'hydrogène sulfuré le bismuth, le plomb et le cuivre, et l'on fait bouillir la liqueur filtrée avec du chlorure de chaux ; le cobalt est alors précipité sous forme de peroxyde, tandis que le nickel reste seul en dissolution. Pour obtenir de l'oxyde de cobalt pur, il faut opérer la précipitation avec le chlorure de chaux, de manière à ce qu'il reste encore un peu de cobalt avec le nickel, parce que la présence du cobalt dans le nickel ne nuit pas à ce dernier. A Joachimsthal, du liquide acide, duquel on a éliminé le cuivre par l'hydrogène sulfuré, on précipite le nickel avec du bisulfate de potassium à l'état de sulfate double de protoxyde de nickel et de potassium difficilement soluble ; le cobalt exempt de nickel reste alors dans la solution, que l'on précipite par du carbonate de sodium. 3° La transformation du précipité de nickel en nickel métallique (ou en alliage de cuivre et de nickel) peut être effectuée de la manière suivante : l'hydrate de protoxyde de nickel précipité avec de l'eau de chaux dans la solution sulfurique d'oxyde de nickel est, après avoir été séparé par filtration, comprimé de manière à pouvoir être desséché, ce que l'on fait dans un fourneau à réverbère, à l'aide de la flamme du foyer d'affinage. Après la dessiccation, le précipité est trituré avec de l'eau, puis lavé avec de l'eau contenant de l'acide chlorhydrique, jusqu'à ce qu'on ait éliminé tout le sulfate de calcium, qui se trouvait mélangé au précipité dans la proportion de 8-12 pour 100. A l'aide de certaines substances susceptibles de lui donner de la consistance (on se servait autrefois d'un mélange de farine d'orge et de mélasse de betteraves), on convertit l'oxyde de nickel pur en une pâte dure que l'on coupe en cubes de 0^m,015 à 0^m,05 de côté. Ces cubes sont desséchés rapidement, puis introduits avec de la poussière de charbon dans des creusets ou dans des cylindres d'argile placés verticalement, et l'on chauffe fortement ceux-ci, de manière à transformer l'oxyde en métal, ce qui peut être facile-

ment terminé en une heure et demie lorsque le nickel renferme du cuivre ; mais lorsque le nickel est pur, la réduction est plus difficile, et elle exige que le mélange soit chauffé pendant trois heures à une forte chaleur blanche. L'alliage de cuivre et de nickel entre dans une véritable fusion, tandis que le nickel pur, à cause de sa difficile fusibilité, ne forme qu'une masse très-compacte, et alors on le rencontre dans le commerce sous forme de cubes un peu irréguliers ayant à peu près 1 centimètre de côté (*nickel cubique*), et auxquels on communique l'éclat métallique désiré en leur imprimant un mouvement de rotation dans des tonneaux contenant de l'eau. Dans l'établissement Isabellenhütte, à Dillenburg, on ne moule plus en cubes l'alliage de cuivre et de nickel, mais on en forme des disques, comme pour le cuivre *rosette*. Pour engager les fabricants d'argentan à accepter le nickel *rosette*, il faut bien faire attention à ce que les proportions du mélange restent toujours les mêmes ; elles sont actuellement de 66,67 pour 100 de cuivre et de 33,33 pour 100 de nickel. Le nickel cubique contient 94-99 pour 100 de nickel.

[**Méthodes de Christoffe et Bouilbet.** — *Christoffe et Bouilbet* ont fait connaître récemment (1876) les deux méthodes employées dans l'usine d'essai qu'ils ont établie en France pour le traitement des minerais de la Nouvelle-Calédonie (Voy. p. 85). D'après la première (méthode mixte), on traite le minerai par l'acide chlorhydrique, et l'on précipite la dissolution par l'acide oxalique. L'oxalate de protoxyde de nickel est chauffé fortement dans un creuset avec de la chaux et du charbon, et l'on obtient ainsi un métal qui contient jusqu'à 99,5 pour 100 de nickel. D'après la seconde méthode (méthode par voie humide), on traite également le minerai par HCl, puis on précipite par le carbonate de calcium les combinaisons de fer et d'alumine, et par le chlorure de baryum on élimine tout l'acide sulfurique. Du liquide, qui renferme sous forme de chlorures le magnésium, le nickel, le baryum et le calcium, on précipite le nickel sous forme de sesquioxyde par le chlorure de chaux et l'eau de chaux. Le métal fourni par ces deux méthodes est de très-bonne qualité ; il s'écrase sous le marteau sans se casser, ce qui n'a pas lieu avec le nickel anglais, ni avec le nickel allemand.]

Propriétés du nickel. — Le nickel *pur* a une couleur qui se rapproche beaucoup du blanc d'argent tirant un peu sur le jaunâtre ; il est difficilement fusible, assez dur, très-ductile et susceptible d'un beau poli ; il offre beaucoup d'éclat ; son poids spécifique est de 8,97 — 9,26. A l'état pur il peut être laminé, forgé et étiré. La ténacité du nickel est à celle du fer comme 9 : 7. Il présente beaucoup d'analogies avec le fer, mais s'en distingue par sa grande aptitude à résister aux agents chimiques ; à cause de l'analogie que sa couleur offre avec celle de l'argent et de la propriété qu'il possède de résister à l'influence de l'air, de l'eau et d'un grand nombre d'acides, on s'en sert pour préparer des alliages semblables à l'argent (par exemple, l'*argentan* ; voyez Cuivre), pour fabriquer des monnaies (en Allemagne, en Suisse, en Belgique, aux États-Unis et dans la république de Honduras) et pour recouvrir d'autres métaux (*nickelage* ; voyez plus loin, *Électro-chi-*

mie)¹. L'alliage, préparé depuis quelque temps sous le nom de *tiers-argent* et qui aura certainement de nombreuses applications, contient (d'après une analyse de *Cl. Winkler*) :

Argent	27,56
Cuivre	59,06
Zinc	9,57
Nickel	3,42
	99,61

La *production du nickel* est très-importante, comme le montrent les indications suivantes :

Empire d'Allemagne	475,000 kilogr.
Autriche	100,000 —
Belgique	19,000 —
France	20,000 —
Suède et Norwège	70,000 —
Bésil	100,000 —
Amérique du Nord	175,000 —
	959,000 kilogr.

En Belgique on prépare le nickel avec des minerais italiens; dans la fabrique de nickel du Val-Benoît, près de Liège, on traite du fer sulfuré magnétique de Varallo (Italie supérieure), qui contient 2,5—5 pour 100 de nickel et de cobalt. La Suède et la Norwège produisent annuellement environ 80,000 kilogrammes d'alliage de cuivre et de nickel et de matte de nickel.

CUIVRE

(Cu = 63,4; densité = 8,9.)

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

Le *cuivre natif* se rencontre en grande quantité dans les mines du lac Supérieur (Amérique du Nord) et au Chili. Sous les noms de *sable de cuivre* et

¹ *J. Percy* (1875) a observé que dans la fabrication de l'argentan le nickel peut être remplacé par du *manganèse*; cette observation offre une grande importance.

de *barille de cuivre*, on importe maintenant du Chili en Angleterre de grandes quantités d'un minerai, qui contient environ 60 à 80 pour 100 de cuivre et 20 à 40 pour 100 de quartz. [A Romilly (Eure) et à la Vilette on traite un minerai très riche, consistant en un mélange de petits grains de cuivre natif et de sable quartzeux; ce minerai provient de Corocoro, dans les montagnes de la Bolivie.]

Le *cuivre oxydulé* (cuivre rouge) Cu^2O (avec 88,8 pour 100 de cuivre) se trouve soit cristallisé en octaèdres réguliers, soit en masses et disséminé (Cornouailles). On en trouve de grandes quantités dans l'Australie méridionale (dans les mines de Burraburra). Un mélange intime de cuivre oxydulé et de fer oxydé brun terreux porte le nom de *cuivre oxydulé ferrifère*.

L'*azurite* (avec 55 pour 100 de cuivre) est une combinaison de carbonate et d'hydrate de bioxyde de cuivre ($2\text{CuCO}_3 + \text{CuH}^2\text{O}^2$), et elle se rencontre sous forme de beaux cristaux bleus, ou bien en masses et disséminée (Cornouailles, autrefois à Chessy près Lyon, Australie méridionale).

La *malachite* (avec 57 pour 100 de cuivre) est du carbonate basique de bioxyde de cuivre hydraté ($\text{CuCO}_3 + \text{CuH}^2\text{O}^2$); elle se trouve soit en prismes rhomboïques obliques, soit en masses concrétionnées, fibreuses (minerai de l'Atlas) ou terreuses (vert de cuivre), et généralement à côté de l'azurite (Oural, Australie, Canada).

Le *cuivre sulfuré*, cuivre vitreux, protosulfure de cuivre (Cu^2S) avec 80 pour 100 de cuivre, le *cuivre panaché* (phillipsite), combinaison de cuivre sulfuré et de sesquisulfure de fer ($3\text{Cu}^2\text{S} + \text{Fe}^2\text{S}^3$) avec 55,54 pour 100 de cuivre, et le *cuivre pyriteux* ($\text{Cu}^2\text{S} + \text{Fe}^2\text{S}^3$ ou CuFeS_2), avec 54,6 pour 100 de cuivre, sont les combinaisons sulfurées de cuivre les plus importantes que l'on emploie pour l'extraction de ce métal. Le cuivre pyriteux est fréquemment mélangé avec de la pyrite de fer, de la pyrite arsénicale, de la bournonite et du cuivre gris; l'argent, l'or et le nickel l'accompagnent aussi fréquemment.

La *bournonite* (avec 17,76 pour 100 de cuivre), indiquée à propos des minerais de plomb, appartient aussi aux minerais de cuivre.

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

Les *cuivres gris* sont des combinaisons de sulfures métalliques électro-positifs (notamment le sulfure de cuivre) et de sulfure d'argent avec les sulfures électro-négatifs, le sulfure d'arsenic et le sulfure d'antimoine. A cause de leur richesse en argent, on met ordinairement les cuivres gris au nombre des minerais d'argent. Ils contiennent 14 à 41,5 pour 100 de cuivre. Il faut encore ranger parmi les minerais de cuivre l'*atakamite* ou *cuivre chloruré* ($3\text{CuH}^2\text{O}^2 + \text{CuCl}^2$ ou $\text{Cu}^+\text{Cl}^2\text{O}^6\text{H}^6$, d'après E. Ludwig) avec 56 pour 100 de cuivre, qui se rencontre surtout au Chili et dans d'autres régions de la côte ouest de l'Amérique du Sud, dans le sud de l'Australie, et que l'on

travaille dans les usines de Swansea. Réduite en poudre, on l'apporte du Pérou en Europe comme sable à poudrer sous le nom d'*arsenillo*. Plusieurs variétés d'atakamite de l'Amérique du Nord renferment de l'iode sous forme d'iodure de cuivre.

[En Europe, les pays les plus riches en minerais de cuivre sont l'Angleterre (Cornouailles, pays de Galles, Devonshire, etc.), la Suède, la Bohême, la Saxe, la Hongrie, la Transylvanie et la Thuringe; en dehors de l'Europe, le Mexique, le Pérou, le Chili, les États-Unis (Lac Supérieur), le Japon, la Perse, la Chine, la Sibérie, etc., sont les contrées qui renferment le plus de mines de cuivre.

La richesse de la France en minerais de cuivre est peu importante; les gisements que l'on exploite actuellement se trouvent dans les départements de l'Aude, du Var, des Alpes-Maritimes, de la Savoie, de la Loire, des Basses-Pyrénées et de la Corse; ils ont donné en 1873 un produit égal à 1,201,100 kilogrammes, représentant une valeur de 253,883 francs. Les mines de Chessy et de Saint-Bel près Lyon, celles de Poullaouen et d'Huelgoat en Bretagne sont, la plupart, à peu près épuisées. Parmi les mines de cuivre découvertes en Algérie, on exploite celles de la Mouzaïa et du cap Tenez; presque tous les produits de ces mines sont amenés à Marseille et traités dans l'usine de Caronte.

Les établissements qui en France se livrent au traitement des minerais de cuivre ou au raffinage du cuivre brut sont situés dans les départements de la Seine, de l'Eure, de la Seine-Inférieure, des Ardennes, du Pas-de-Calais, de Vaucluse, etc.; ils ont consommé, en 1875, 5,955,000 kilogrammes de minerais, dont 1,201,100 kilogrammes provenant des mines françaises et 4,753,900 kilogrammes importés de l'étranger ou de l'Algérie.]

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

- I. Des minerais sulfurés,
- II. Des minerais oxydés,
- [III. Des minerais de cuivre natif,]
- IV. Par voie humide.

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

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

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

bons, l'oxydure de cuivre est réduit et il se forme du cuivre malléable. Dans le raffinage du cuivre en four à réverbère une seule opération suffit pour obtenir immédiatement le métal à l'état malléable.

[**Grillage des minerais.** — Le *grillage* des minerais se fait en tas, construits sur une aire en argile et sable élevée de 50 centimètres au-dessus du sol. Sur cette aire on dispose du bois sec, en ménageant des canaux se dirigeant vers une cheminée centrale. On dispose sur le bois les plus gros morceaux de minerai, puis on élève le tas avec des minerais de plus en plus menus, enfin on couvre le tout avec des minerais pulvérulents que l'on tasse fortement sur les parois. La meule prête, on allume le bois; le grillage s'opère d'abord à la partie inférieure du tas par la combustion du bois, puis se propage successivement dans toute la masse par suite de la chaleur développée par la combustion d'une partie du soufre renfermé dans le minerai; une autre partie du soufre distille et vient se liquéfier dans des cavités hémisphériques pratiquées à la partie supérieure du tas où on le puise avec des cuillers.]

Fonte pour matte. — La fonte crue pour *matte brute* des minerais grillés s'effectue dans des fourneaux à cuve, soit avec du charbon de bois, soit avec du coke. La figure 30 montre la coupe verticale du fourneau à cuve dont la figure 31 représente la vue antérieure (la poitrine du fourneau a été supprimée pour montrer l'intérieur de la cuve), et la figure 32 la partie inférieure.



Fig. 30.

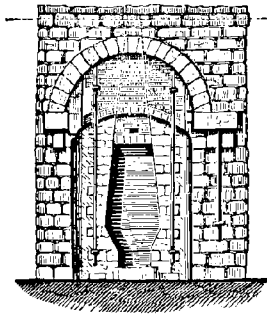


Fig. 31.

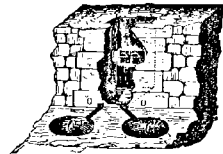


Fig. 32.

Fourneau à cuve pour l'extraction du cuivre par la méthode continentale.

Il sont des ouvertures pour l'introduction des tuyères de la soufflerie; au moyen des orifices *oo* (*yeux*) qui se trouvent au-dessous de la pierre de sole et de deux petits canaux (rigoles), le contenu liquide du fourneau s'écoule dans les deux cavités hémisphériques *cc'* (*creusets* ou *bassins de coulée*). Comme le minerai de cuivre grillé (cuivre sulfuré, etc.) contient toujours du peroxyde de fer, celui-ci serait facilement réduit par une fusion simplement réductrice. Afin d'éviter cet inconvénient, on ajoute des substances pouvant former des scories (quartz ou fondants riches en silice). Le peroxyde de fer réduit à l'état de protoxyde s'unit à l'acide silicique pour former une scorie

facilement fusible. Le peroxyde et l'oxydule de cuivre qui ont pris naissance pendant le grillage sont transformés en cuivre métallique par le sulfure de fer contenu dans le produit du grillage ($3\text{CuO} + \text{FeS} = \text{SO}^2 + \text{FeO} + 3\text{Cu}$). Pendant la scorification les sulfures métalliques se séparent et se rassemblent dans la partie inférieure du fourneau pour former la *matte brute*, qui est un mélange de sulfure de cuivre, de sulfure de fer et d'autres sulfures métalliques, et dont la richesse moyenne en cuivre est d'environ 52 pour 100. La scorie qui se forme en même temps porte le nom de *scorie pauvre*.

Grillage de la matte, fonte de concentration. — Le grillage de la matte a pour but de produire aussi complètement que possible son oxydation et en même temps d'éliminer le soufre présent. [Le grillage s'effectue dans de petites stalles formées par trois murs en maçonnerie percés de quelques ouvertures pour faciliter le tirage; un quatrième mur en pierres sèches ferme la stalle et maintient les mattes et le combustible. Quand la matte est riche, on la grille à mort, c'est-à-dire complètement; quand elle est pauvre le grillage ne doit être qu'imparfait.] Dans ce dernier cas la matte grillée est fondue dans un fourneau à cuve avec addition de scories comme fondants, et l'opération est nommée *fonte de concentration*. La matte qui en résulte porte le nom de *matte de concentration*; elle contient environ 50 pour 100 de cuivre; après l'avoir complètement grillée, on la fond pour la transformer en cuivre noir. Si la matte brute et la matte de concentration sont *argentifères*, on leur enlève l'argent avant de les soumettre à un autre traitement, ce que l'on faisait autrefois par amalgamation et ce que l'on effectue maintenant d'après le procédé de *Ziervogel* (Voy. *Argent*), si l'on ne préfère pas séparer d'abord le cuivre métallique de l'argent par la méthode de la liqutation avec le plomb.

Fonte pour cuivre noir. — Lorsqu'on a affaire à des minerais de cuivre purs, on néglige la fonte de concentration et l'on fond pour *cuivre noir* (*cuivre brut*) la matte grillée à mort; cette opération, qui porte le nom de *fonte pour cuivre noir*, s'effectue dans un fourneau à cuve d'une hauteur plus petite (fourneau à manche) que celui dont on se sert pour la fusion des minerais de cuivre grillés. La richesse en soufre de la matte a été par le grillage diminuée de telle sorte, que le cuivre réduit ne peut plus maintenant être absorbé par la matte, et c'est pourquoi il se sépare, avec une petite quantité de matte (*matte mince, matte supérieure, matte pauvre*), sous forme de *cuivre noir*, qui contient 95-95 pour 100 de cuivre. Un cuivre noir du Mansfield contenait d'après *Flach* (1866) :

Cuivre:	95,49
Plomb.	1,49
Zinc.	1,47
Fer.	1,03
Nickel.	} 1,25
Cobalt.	
Argent.	0,03
Soufre.	0,99
	<hr/> 99,75

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

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

Raffinage au petit foyer. Le *raffinage au petit foyer* s'effectue dans le foyer dont la figure 33 représente la coupe verticale et la figure 34 une vue en perspective. Ce foyer consiste en une maçonnerie, sur la face supérieure de laquelle est pratiquée une cavité hémisphérique *a* (le creuset); *b* est une

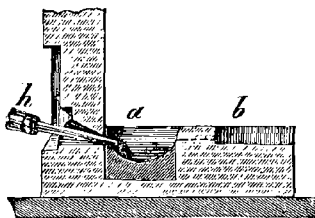


Fig. 33.

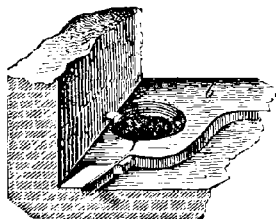


Fig. 34.

Raffinage du cuivre noir au petit foyer.

plaque de fonte qui recouvre le foyer. Deux tuyères, dont l'une est visible en *h*, amènent le vent dans le feu et à la surface du cuivre. Maintenant on fond le cuivre noir en ajoutant du charbon et avec l'aide de la soufflerie. Le soufre, l'arsenic et l'antimoine se volatilisent. Le peroxyde de fer et les autres oxydes non volatils se séparent avec l'oxydure de cuivre en s'unissant à l'acide silicique du foyer pour former la *scorie de raffinage*, qui surnage le cuivre et que l'on enlève de temps en temps. Lorsque le cuivre est raffiné, on arrête le vent et on enlève les charbons et les scories qui se trouvent à la surface du cuivre; on répand sur celle-ci du menu charbon, afin de la refroidir assez pour que, sans craindre une explosion, le cuivre puisse être refroidi superficiellement avec de l'eau. Il forme un disque mince (*une rosette*), que l'on enlève et que l'on plonge aussitôt dans l'eau froide, afin d'empêcher l'oxydation du cuivre. On continue à verser de l'eau et à enlever les disques (*à lever les rosettes de cuivre*), jusqu'à ce que le creuset soit presque vidé. Le cuivre ainsi obtenu est le *cuivre rosette*, le *cuivre raffiné*.

Raffinage au grand foyer. Le *raffinage au grand foyer* ou dans un *four de raffinage* (four à réverbère à courant d'air forcé) a été imaginé à cause des imperfections de la méthode précédente. Le *four de raffinage* ressemble à

un fourneau de coupellation ; la figure 55 en montre une coupe verticale. A est la sole de fusion, B le creuset de raffinage (il y en a deux semblables), *n* la tuyère de la soufflerie, *l* la grille pour le combustible. Le procédé ressemble au raffinage au petit foyer.

Lorsque le cuivre est raffiné, on le fait couler dans les creusets et là on le transforme en cuivre rosette. Comme dans ce procédé de raffinage, le combustible est séparé du cuivre, la purification de celui-ci est plus complète que dans le petit foyer.

Liquation. — Lorsqu'on a affaire à des minerais de cuivre argentifère, avant le raffinage, on soumet le cuivre noir à la liquation, si l'on ne préfère pas opérer la désargentation par

le procédé de *Ziervogel* (lixiviation par l'eau chaude ; voy. *Argent*). L'opération de la liquation repose sur les faits suivants : le cuivre et le plomb peuvent être fondus ensemble, mais lors du refroidissement les deux métaux ne restent pas unis, il se forme un alliage contenant beaucoup de cuivre et peu de plomb et le reste du plomb se sépare. La séparation a lieu presque seulement en vertu de la différence de densité des métaux ; le plomb argentifère forme la couche la plus inférieure. Si on laisse la masse liquide se refroidir lentement, le plomb se sépare combiné avec de l'argent, tandis que, lorsque le refroidissement est rapide, on obtient un mélange intime des deux métaux.

[La liquation s'effectue de la manière suivante : dans un petit fourneau à manche, on fond 3 parties de cuivre noir et 10 à 12 parties de plomb (argentifère, si c'est possible). On reçoit l'alliage fondu dans des moules en fonte qui le refroidissent brusquement et lui donnent la forme de disques. Ces disques sont chauffés sur l'*aire de liquation*, qui consiste en deux plaques de fonte légèrement inclinées de façon à former une sorte de gouttière et laissant entre elles un petit intervalle correspondant à un espace vide ménagé dans la maçonnerie qui supporte les plaques. Les disques de cuivre étant placés perpendiculairement sur l'aire et entourés de plaques de tôle, on verse du charbon de bois entre eux, et dans l'espace vide de la maçonnerie on allume un feu de bois. A mesure que la température s'élève, le plomb fond et se rend dans un creuset. Le cuivre, contenant encore une certaine quantité de plomb, reste sur l'aire sous forme de masses spongieuses à demi fondues. Le plomb qui s'est séparé par liquation renferme presque tout l'argent, que l'on isole par la coupellation, le pattinsonage ou à l'aide du zinc (voy. *Argent*). Le cuivre est ensuite placé dans un four (*four de ressuage*), où la température est plus élevée que sur l'aire de liquation ; dans ce four, le plomb qui restait encore dans le cuivre est complètement séparé, et les disques de cuivre noir sont soumis au raffinage.]

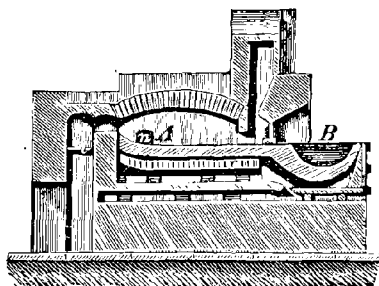


Fig. 55. — Raffinage du cuivre noir au grand foyer.

Cuivre malléable. — Pour enlever tout le soufre et les métaux étrangers contenus dans le cuivre, on est obligé de *dépasser* le raffinage, c'est-à-dire de former une certaine quantité de protoxyde de cuivre qui entre en dissolution dans le métal; c'est pourquoi, comme on l'a déjà dit, le cuivre préparé au petit et au grand foyer renferme presque toujours de l'oxydure de cuivre. Mais lorsqu'il contient 1,1 pour 100 de ce corps, il est si peu ductile et malléable qu'il ne peut plus être travaillé à la température ordinaire sans s'écailler et se fendre. Si la proportion de l'oxydure s'élève à 1,5 pour 100, la diminution de la ténacité se fait sentir même à une température élevée et le cuivre devient cassant à froid et à chaud. Ce cuivre dont la pureté est altérée par de l'oxydure de cuivre ne peut recouvrer sa ténacité primitive que par la réduction de l'oxydure.

[Le nouveau raffinage qui a pour but d'effectuer cette réduction ne s'écute pas en général dans les usines à cuivre, ce sont les ateliers où l'on travaille le cuivre qui le pratiquent. Les rosettes sont refondues dans un petit foyer semblable à celui qui sert pour le raffinage du cuivre noir (fig. 53 et 54), et, lorsque le métal fondu s'est rendu dans le creuset, on le recouvre de petits charbons; au bout de quelque temps, tout l'oxydure est réduit et le cuivre a acquis sa plus grande malléabilité. Mais si l'on ne saisit pas exactement ce moment, le métal perd de nouveau sa malléabilité en se combinant avec une petite quantité de carbone. Quand cette circonstance se présente (ce que le raffineur reconnaît facilement aux échantillons qu'il retire de temps en temps), on découvre le métal et on laisse agir pendant quelques instants le vent de la tuyère sur la surface du bain. On répète ces opérations jusqu'à ce qu'on ait atteint le moment convenable. Le métal purifié (*cuivre malléable*) est coulé dans des lingotières ou dans des moules.]

Un cuivre raffiné du Mansfeld contenait d'après *Steinbeck* (1864) :

Cuivre.	94,57
Argent.	0,02
Nickel.	0,36
Fer.	0,05
Plomb.	0,60
Oxygène.	0,58
Soufre.	0,02
	<hr/>
	100,00

B. Réduction des minerais sulfurés dans le four à réverbère, méthode anglaise. — La grande richesse de la Grande-Bretagne en combustible (la houille), tout à fait convenable pour le procédé au four à réverbère, a conduit à l'idée de remplacer la réduction des minerais de cuivre dans le fourneau à cuve par l'extraction du cuivre dans un four à réverbère. L'emploi des fours à réverbère ne présente pas seulement un côté économique profitable à la Grande-Bretagne, il offre aussi de nombreux avantages d'un intérêt général; ainsi, par exemple, le cuivre extrait par le procédé anglais est de beaucoup meilleur que le cuivre des autres usines, bien qu'il soit inférieur en qualité à celui extrait des minerais russes et australiens. Les usines

à cuivre anglaises les plus importantes sont Swansea; elles tirent leurs minerais des mines de cuivre du comté de Cornouailles, du nord du pays de Galles, du comté de Westmoreland, des pays limitrophes des comtés de Lancaster et de Cumberland, de l'Écosse et de l'Irlande, etc.; elles fondent en outre de grandes quantités de minerais importés (du Chili, du Pérou, de l'Australie, de Cuba et de la Norvège). Il existe aussi des usines à cuivre dans l'île Anglesea, dans le comté de Stafford et à Liverpool. Les minerais de cuivre anglais se composent généralement de cuivre sulfuré mélangé de pyrite de fer et d'une gangue; ils renferment aussi fréquemment un peu d'étain sulfuré et de sulfure d'arsenic.

Dans les fabriques de produits chimiques du district de Newcastle, on extrait aussi du cuivre, depuis quelques années, des déchets de pyrites cuivreuses avec lesquelles on a préparé par grillage de l'acide sulfureux.

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

Grillage des minerais. — [Le grillage des minerais sulfurés se pratique dans un four à réverbère en briques réfractaires, dont la voûte s'abaisse de plus en plus à partir du foyer. Ce four présente quatre portes de travail, placées sur ses deux faces latérales; la sole est percée de quatre ouvertures, bouchées pendant le travail, qui servent au déchargement du minerai grillé; près de la porte du foyer on a ménagé un petit canal pour donner accès à l'air atmosphérique; la voûte est munie de deux grandes trémies, à l'aide desquelles on introduit dans le four le minerai qui doit être soumis au grillage. La grille du foyer est formée de barreaux peu nombreux et très-écartés, disposition qui est nécessitée par la nature du combustible que l'on emploie, lequel est un mélange d'anthracite et de houille grasse; celle-ci sert à agglomérer l'anthracite, qui en brûlant se réduit en menus fragments, et l'empêche de traverser la grille, tout en maintenant dans la masse une porosité

suffisante pour le passage de l'air. L'oxygène de l'air, en traversant le combustible incandescent, se transforme en oxyde de carbone et pénètre dans le four mêlé au gaz azote. L'oxygène de l'air froid, qui s'introduit par le petit canal situé près de la porte du foyer, ainsi que par les petits trous ménagés dans les portes de travail, brûle l'oxyde de carbone, de sorte que tout l'intérieur du four se trouve rempli d'une longue flamme.

Le minerai chargé sur les trémies est étendu uniformément sur la sole au moyen de râbles en fer. Toutes les deux heures on renouvelle les surfaces en brassant le minerai avec des ringards, et au bout de douze heures l'opération est terminée. Pour décharger le four, on ouvre les portes de travail, on débouche les ouvertures de la sole, et à l'aide d'un râble on fait tomber le minerai par ces ouvertures dans une cavité ménagée au-dessous du four. Dès que le four est vide, on le remplit de nouveau pour commencer un autre grillage.]

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

Fonte des minerais grillés. — La fonte des minerais grillés pour matte brute ou matte bronze s'effectue dans le four de fusion. La figure 56 repré-

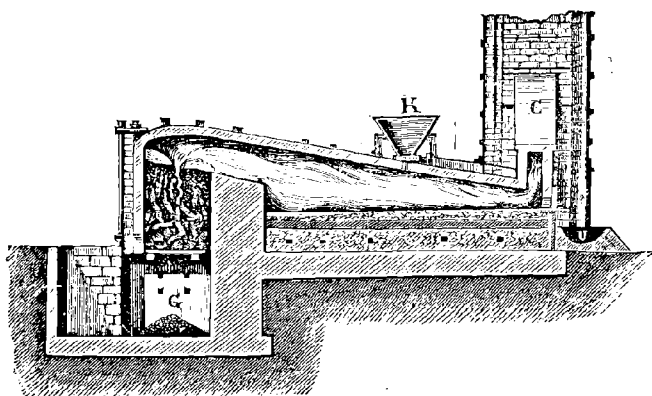


Fig. 56. — Four à fondre pour mattes.

sente un four de fusion comme ceux qui sont employés à Swansea. La sole, de forme elliptique, se creuse vers son trou de coulée de manière à former une sorte de réservoir ; K est une trémie servant à faire tomber le minerai

sur la sole, et G est une cavité remplie avec de l'eau froide. [Une rigole en fonte garnie d'argile, partant du trou de coulée, sert pour faire couler la matte dans un bassin contenant de l'eau et établi à côté d'une des parois latérales du four. U est un moule en sable, où l'on reçoit la scorie, que l'on fait sortir par la porte de travail située au bas de la cheminée C. Le four de fusion est alimenté avec le même combustible que le four de grillage, mais la température y est élevée beaucoup plus haut que dans ce dernier. Les minerais grillés, chargés par la trémie K, sont étendus sur la sole et brassés de temps en temps. La fusion dure quatre heures; lorsqu'elle est terminée, on enlève les scories à l'aide d'un râble par la porte de travail; ces matières, qui entraînent toujours une certaine quantité de matte, tombent dans le moule U, elles sont ensuite cassées, triées et repassées dans une opération suivante. Enfin le trou de coulée est débouché, et la matte tombe dans le bassin rempli d'eau destiné à la recevoir.]

L'opération de la fonte pour matte bronze par le procédé anglais a pour but de séparer, au moyen d'une fusion réductrice et dissolvante, le cuivre de la gangue et d'une partie des oxydes métalliques étrangers contenus dans le minerai grillé. Ici le soufre est important, parce que les sulfures métalliques qui n'ont pas été altérés décomposent lors de la fonte les oxydes et les sulfates. Le peroxyde et le sulfure de fer se transforment en acide sulfureux et en protoxyde de fer, et ce dernier s'unit avec l'acide silicique présent pour former une scorie. A une température plus élevée le bioxyde de cuivre est décomposé par le sulfure de fer et le sulfure de cuivre avec formation de peroxyde de fer et de cuivre métallique, et une partie de celui-ci se dissout dans la matte déjà formée, tandis qu'une autre partie est réduite par le peroxyde de fer à l'état d'oxydure, qui se scorifie à la température extrêmement élevée du four. Comme en brassant vivement la masse fondue on amène la matte et la scorie en contact immédiat, le sulfure de fer contenu dans la matte et l'oxydure de cuivre de la scorie se transforment en sulfure de cuivre et en silicate de protoxyde de fer, de telle sorte qu'il est à peu près impossible que le cuivre se scorifie.

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

Fonte de la matte bronze grillée. — Le grillage est suivi de la fonte de la *matte bronze grillée* ou de la *matte blanche de concentration*. Dans ce but, on prépare un lit de fusion avec la matte bronze grillée et des minerais de cuivre riches, qui ne contiennent presque pas de sulfure de fer, mais seulement du sulfure de cuivre, du bioxyde de cuivre et du quartz en proportions telles que le sulfure de fer est oxydé par l'oxygène des oxydes; tout le cuivre en se réunissant à celui ajouté en excès donne naissance à une matte, tan-

dis que le fer passé à l'état de protoxyde forme avec le quartz du silicate de protoxyde de fer. La fonte se fait de la même manière que celle de la matte bronze; [elle a lieu dans un four à réverbère, qui ne diffère du four de fusion pour matte-bronze que par la sole, qui est plate et légèrement inclinée vers la porte de travail; l'opération dure six heures.] La *matte blanche de concentration* produite dans cette opération a presque la composition du cuivre sulfuré (Cu^2S) et elle renferme de 70 à 75 pour 100 de cuivre; on la coule dans des moules en sable.

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

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

II. Extraction du cuivre des minerais oxydés. — La préparation du cuivre avec des *minerais oxydés* est simple. Dans un fourneau à cuve on fond les minerais avec du charbon, après les avoir mélangés avec les fondants nécessaires, pour obtenir une scorie parfaitement fusible, qui n'absorbe pas de cuivre. Le cuivre noir résultant de l'opération est raffiné dans un four-

neau de raffinage et livré au commerce sous forme de saumons, comme du cuivre rosette. A Chessy près Lyon, on fond la malachite, l'azurite et le cuivre rouge. Avec ces minerais il se produit par scorification une perte importante de cuivre. Dans les usines à cuivre sibériennes de l'Oural on ajoute aux minerais de cuivre oxydés un fondant composé de minerais de cuivre sulfurés et de pyrite de fer; le cuivre est ainsi préservé de la scorification et il se transforme en une matle, que l'on fond pour cuivre noir.

[**Traitement des minerais de cuivre d'après Rivot et Phillips.** — Les minerais de cuivre pauvres en arsenic, les scories riches, les minerais oxydés ou pyriteux à gangue, de pyrite ou d'oxyde de fer, peuvent, en présence du fer, donner en une seule fusion du cuivre assez pur et une scorie pauvre ne contenant pas plus de 4 à 6 millièmes de cuivre. Les minerais sulfurés, préalablement broyés, sont grillés d'abord en tas, puis dans un four à réverbère; ils sont ensuite mélangés avec de la chaux, ou du sable, ou des scories d'une opération précédente, et le mélange est introduit avec de la houille maigre en petits morceaux dans un four à réverbère. Lorsque la fusion est complète, on plonge dans le bain des barres de fer que l'on maintient à 6 centimètres au-dessus de la sole, et l'on couvre la masse en fusion avec un peu de houille menue. On brasse ensuite de temps en temps, tantôt avec un râble de fer, tantôt avec une perche de bois vert. Après un contact de 3 ou 4 heures, le fer a réduit l'oxyde de cuivre contenu dans le silicate multiple formé pendant la fusion; on enlève alors les barres et l'on procède à la coulée du métal et de la scorie. Le cuivre ainsi obtenu renferme moins de 4 millièmes de fer et 2 ou 3 millièmes de soufre.]

[III. **Traitement du cuivre natif.** — Le cuivre natif est presque toujours mélangé de minerais sulfurés et oxydés, et parfois aussi de pyrite arsénicale. Le traitement du cuivre natif s'effectue dans de grands fours à réverbère chauffés à la houille; il comprend trois opérations: la *fusion*, l'*affinage*, et le *raffinage*.

Fusion. Les minerais, introduits dans le four avec des scories riches et des scories d'affinage, sont chauffés jusqu'à fusion complète, et les scories qui surnagent le bain métallique sont enlevées à l'aide d'un râble. — *Affinage.* La surface étant bien nettoyée, on y fait arriver de l'air n'ayant pas traversé le combustible, jusqu'à oxydation complète des matières étrangères. Le métal se recouvre de scories que l'on enlève à mesure qu'elles se forment et qui annoncent, quand elles cessent de se produire, la fin de la seconde opération. — *Raffinage.* Le raffinage a pour but de réduire l'oxydure en excès formé pendant l'affinage. On produit cette réduction en jetant sur le métal du charbon de bois et en brassant vivement la masse avec une perche de bois vert. On reconnaît que l'oxydure est réduit à la couleur rosée et à la texture un peu soyeuse du métal. On procède ensuite à la coulée.]

IV. **Extraction du cuivre par voie humide.** — L'extraction du cuivre par *voie humide* (extraction hydrométallurgique) est maintenant de plus en plus employée; elle est le résultat de l'application des connaissances de la chimie analytique à la vie pratique. La grande facilité avec laquelle le cuivre

peut être mis en dissolution et ensuite précipité a donné l'idée d'essayer l'extraction par voie humide, lorsque, à cause de la pauvreté des minerais, la voie sèche ne donne pas de résultats avantageux au point de vue économique, ou bien encore lorsqu'il s'agit du traitement de certains produits des usines métallurgiques. Une des plus anciennes méthodes d'extraction hydrométallurgique du cuivre est celle par *céméntation*. Elle consiste à précipiter par le fer métallique le cuivre d'une solution de vitriol bleu; on rencontre sous forme d'eaux de mine ou d'eaux cémentatoires (ou vitrioliques) des dissolutions de ce genre toutes préparées. On nomme *cuivre de ciment* le cuivre obtenu en précipitant les dissolutions de ce métal par le fer. Dans les usines à cuivre de l'île Anglesea on monte d'abord les eaux cémentatoires dans un grand bassin, afin qu'elles se clarifient en laissant déposer l'oxyde de fer hydraté qu'elles tiennent en suspension, et on les dirige ensuite dans les bassins de céméntation, où se trouvent la vieille fonte ou le vieux fer destinés à décomposer le sulfate de cuivre. De temps en temps le fer doit être remué, afin que la surface oxydée se nettoie. De temps en temps les dépôts sont brassés dans les bassins, et le liquide trouble avec tout ce qu'il tient en suspension est amené dans un grand bassin où les particules suspendues se déposent; le dépôt est ensuite desséché à la flamme dans un four à dessiccation. La quantité de cuivre contenue dans ce dépôt est très-variable, le plus riche contient environ 50 pour 100 de cuivre; on peut admettre qu'en moyenne il en renferme 15 pour 100, tandis que son élément principal est du sulfate de peroxyde de fer basique. Pour empêcher le cuivre séparé d'adhérer au fer, on peut établir dans l'appareil où a lieu la précipitation un agitateur mécanique. A Herregrund, près de Neusohl, dans la Basse-Hongrie, où autrefois on préparait des quantités considérables de cuivre de ciment, l'extraction est maintenant très-peu importante. Au contraire, à Schmöllnitz, dans la Haute-Hongrie, et à Rio Tinto, dans l'Espagne méridionale, la fabrication du cuivre cémenté a pris un grand développement.

Depuis quelque temps on emploie beaucoup la *voie humide* pour l'extraction du cuivre des minerais de cuivre pauvres, ocreux et pyriteux, ainsi que des pyrites effleurées et des résidus de grillage des pyrites cuivreuses. Ordinairement le cuivre ne peut pas être extrait immédiatement des minerais et des produits métallurgiques par l'eau ou les acides; des opérations préparatoires sont nécessaires pour faire passer le cuivre à l'état soluble. Dans ce but, on laisse les pyrites cuivreuses *s'effleurir*, ou bien on les soumet à un *grillage* oxydant ou chlorurant (avec du sel marin ou du chlorure de magnésium). On emploie pour le grillage des fours à réverbère munis de dispositions mécaniques, ou bien on se sert d'appareils particuliers, comme les fourneaux de *Gerstenhöfer*, de *Stetefeldt*, de *Whelpley* et *Storn*, etc. Pour *dissoudre* le cuivre, on se sert d'eau, ou d'acides chlorhydrique ou sulfurique étendus, ou d'eaux-mères de céméntation contenant du sulfate de peroxyde de fer, ou enfin d'eaux mères renfermant du perchlorure ou du protochlorure de fer. L'emploi d'autres dissolvants, comme l'ammoniacque, le sulfite et l'hyposulfite de sodium, n'a pas donné de bons résultats. La *précipitation* du

cuivre de la dissolution s'effectue à l'aide du fer, ou bien, comme en Norwège, on précipite le métal (d'après le procédé de *Sinding*) au moyen de l'hydrogène sulfuré, et l'on traite le sulfure de cuivre précipité soit pour sulfate de cuivre, soit pour cuivre métallique.

On emploie aussi la voie humide pour enlever le cuivre aux pyrites cuivreuses⁴, que l'on a, par un grillage préalable, débarrassées de leur soufre à l'état d'acide sulfureux (dans le but de s'en servir pour la préparation de l'acide sulfurique); on peut extraire le cuivre avec une solution de perchlorure de fer et précipiter le cuivre de la dissolution avec du sulfure de fer (d'après l'indication de *Gossage*).

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

Propriétés du cuivre. — Le cuivre se distingue par sa couleur rouge que tout le monde connaît; il est doué d'un vif éclat et quoique assez dur il est cependant assez ductile pour que l'on puisse l'étirer en fils très-fins et le réduire en lames minces. La chaleur augmente sa ductilité. Il a une cassure grenue, un poids spécifique de 8,955-8,956 (d'après *Hampé*) lorsqu'il est chimiquement pur (le poids spécifique des meilleurs cuivres du commerce n'est que 8,2-8,5), et il fond à une température de 1200° (*Pouillet*) ou de 1400° (*Daniell*) (un peu plus facilement que l'or, un peu plus difficilement que l'argent). Le cuivre pur coule sous forme de filets minces se solidifiant rapidement; celui dont la pureté est altérée par de l'oxydure coule doucement, se solidifie lentement et toujours en masses épaisses. Le cuivre fondu a une couleur vert de mer particulière. Le cuivre ne convient pas pour la fabrication des objets moulés, parce que, probablement lorsqu'il a été coulé trop chaud, il donne un métal poreux et bulleux. En se refroidissant, il éprouve une dilatation apparente (il *monte*), c'est-à-dire qu'après le refroidissement il semble occuper un espace plus grand que lorsqu'il est fondu. Cette dilatation s'oppose à ce que le cuivre puisse être travaillé au marteau et au laminoir, parce que l'arrangement des molécules de la masse est détruit par la structure cristalline et par les cavernes et les vacuoles qui se produisent dans l'intérieur de la masse. Afin d'empêcher la dilatation du cuivre, il est indispensable de fondre le métal sous une couche de charbon (comme l'a proposé *C. Stölzel*), ou bien de laisser refroidir le métal liquide jusqu'à une certaine température et ensuite de le couler dans des moules fermés, afin qu'il se solidifie rapidement. Le zinc, le plomb (environ 0,1 pour 100), le potassium et d'autres métaux enlèvent au cuivre la propriété de monter. Une certaine quantité d'oxydure mélangé au cuivre empêche aussi

⁴ L'extraction du cuivre des résidus de grillage des pyrites cuivreuses forme maintenant (1875), à Newcastle sur la Tyne, une branche d'industrie importante. En 1869, on a extrait des pyrites environ 7,600,000 kilogrammes de cuivre; en 1875, 8,250,000 kilogrammes.

le cuivre de monter dans les moules, mais dans la pratique on ne profite pas de cette propriété, parce que l'oxydure rend le cuivre cassant à froid. Le cuivre pur, avant de se solidifier, donne lieu au phénomène du rochage, c'est-à-dire qu'avant que la solidification se produise à la surface des globules de cuivre sont lancés en l'air avec une grande force sous forme d'une pluie fine et souvent très-épaisse (*pluie de cuivre*). A une température élevée et au contact de l'air le cuivre brûle avec une belle flamme verte. A l'air humide il se recouvre peu à peu de carbonate de bioxyde de cuivre hydraté (*vert-de-gris*). Chauffé en présence de l'air, il prend d'abord les couleurs de l'arc-en-ciel ; plus tard il se recouvre d'une pellicule rouge-brun d'oxydure de cuivre, qui prend peu à peu une couleur noire et se détache sous forme d'écaillés (*paille de cuivre, cendre de cuivre*), lorsqu'on plonge le métal rouge dans l'eau froide ou bien lorsqu'on le forge et qu'on le courbe. Le cuivre, tel qu'il est ordinairement préparé dans les usines, est ordinairement rendu impur par la présence d'autres métaux : il renferme surtout du fer, de l'antimoine, de l'arsenic ; dans quelques cas c'est principalement du plomb que l'on y rencontre, dans d'autres de l'étain, quelquefois aussi du zinc et presque toujours du soufre. *Reischauer* a trouvé dans un cuivre de ce genre parfaitement ductile 1,48 pour 100 de substances insolubles dans l'acide azotique (antimoine, plomb, étain, fer, nickel). Lorsque le cuivre renferme une plus grande quantité de corps étrangers, il possède à toutes les températures une ténacité si faible qu'il ne peut être travaillé ni au marteau, ni au laminoir. Ce cuivre impur ne convient même pas pour les objets coulés (pour le moulage des statues), soit parce qu'il perd sa couleur de cuivre, soit parce qu'il ne peut pas résister aux influences atmosphériques. On emploie le cuivre pour fabriquer les chaudières des sucreries, les chaudières, les alambics et les réfrigérants des distilleries et des brasseries ; on s'en sert aussi pour doubler les navires, pour la fabrication de la petite monnaie, pour la gravure (gravure en taille-douce et cylindres de cuivre pour l'impression des tissus), pour la préparation du vitriol bleu, des couleurs de cuivre, etc. Un cuivre raffiné du Mansfeld contenait d'après *Steinbeck* (juin 1868) :

Cuivre.	99,28
Argent.	0,02
Nickel.	0,52
Fer.	0,06
Plomb.	0,12
	<hr/>
	100,00

La production du cuivre s'élève actuellement (1875), dans le monde entier, à environ 75,000,000 de kilogrammes ainsi répartis :

Russie.	7,500,000	kilogr.
Angleterre.	17,500,000	—
Autriche-Hongrie.	5,000,000	—
Chili.	14,000,000	—
Amérique.	10,000,000	—
Empire d'Allemagne.	6,000,000	—

Espagne	2,000,000 kilogr.
Suède	2,000,000 —
Belgique.	1,000,000 —
Cuba.	2,000,000 —
Bolivie et Pérou, etc.	1,500,000 —

Le cuivre vaut en moyenne 2 fr. 50 le kilogramme; par conséquent la valeur totale du cuivre produit chaque année est égale à la somme de 187,500,000 de francs.

[Les établissements, qui en France se livrent au traitement des minerais de cuivre, au raffinage du cuivre brut ou à la fabrication du laiton, ont produit, en 1873, 27,027,700 kilogrammes de cuivre et de laiton, représentant une valeur de 67,269,493 francs. La consommation s'étant élevée dans la même année à 42,502,500 kilogrammes, la France a dû emprunter à l'étranger l'excédant de 15,474,600 kilogrammes.]

ALLIAGES DU CUIVRE ¹.

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

1. **Bronze.** — Le *bronze* est un alliage de cuivre et d'étain, ou de cuivre, d'étain et de zinc, ou enfin de cuivre et d'aluminium. L'addition de ces métaux rend le cuivre plus facilement fusible et par suite plus convenable pour le moulage, plus dense et par conséquent susceptible d'un plus beau poli; il devient en outre plus dur, plus cassant et plus sonore, et (à l'exception de l'alliage d'aluminium) il coûte beaucoup moins cher que le cuivre pur, ce qui fait qu'il est aussi plus convenable pour un grand nombre d'usages. Le plomb rend le bronze plus fusible et plus dense, cependant il présente une grande tendance à se séparer à la surface en combinaison avec du cuivre, c'est pourquoi (pour le bronze statuaire) il faut éviter d'ajouter plus de 5 pour 100 de plomb. Comme l'acier, beaucoup de bronzes (d'après *A. Riche*) peuvent être trempés et recuits; car certains bronzes deviennent mous et malléables lorsqu'on les refroidit rapidement, ils deviennent au contraire durs et cassants si le refroidissement est lent. L'addition d'une petite quantité de phosphore (0,12-0,76 pour 100) rend quelques-uns de ces alliages plus homogènes et plus malléables.

[Le bronze se fabrique au moment où il doit être moulé. On fond les métaux qui doivent entrer dans sa composition dans des creusets, lorsqu'il s'agit de petits objets, et sur la sole d'un four à réverbère, lorsque l'alliage est destiné au moulage de canons ou de pièces d'un grand volume. On commence toujours par faire fondre le cuivre, et lorsqu'il est en pleine fusion, on ajoute l'étain, puis on brasse vivement afin que ce métal, plus léger, ne

¹ Voyez pour la composition des différents alliages du cuivre : BOLLEV, *Manuel d'essais et de recherches chimiques*, p. 458 et suiv. 2^e édition française, traduite par *L. Gautier*. Paris, 1877.

reste pas à la surface. Lorsque l'alliage doit renfermer du zinc, on l'ajoute aussi lorsque le cuivre est fondu, en ayant soin de le pousser au fond du bain métallique. Dans les creusets, on brasse avec une tige de fer, dans les fours à réverbère à l'aide d'une perche de bois vert. Lorsque l'alliage a acquis une fluidité convenable, on procède à la coulée. Le refroidissement dans le moule doit avoir lieu aussi promptement que possible, afin d'empêcher la séparation des métaux dans l'ordre de leur densité.]

Les principales espèces de bronze sont le *métal des cloches*, le *métal des canons*, le *bronze des statues*, le *bronze monétaire*, le *bronze phosphoreux*, le *bronze d'aluminium*, etc.

a. Le *métal des cloches*, d'une densité de 8,568, se compose en moyenne de 78 parties de cuivre et de 22 parties d'étain. Il doit réunir la sonorité à la dureté et à la ténacité. C'est un métal cassant et pour cette raison les cloches une fois coulées ne peuvent plus être travaillées sur le tour; c'est par conséquent dans le moulage, dans la forme et dans la composition de l'alliage que l'on doit trouver le moyen de donner à une cloche le timbre qu'elle doit avoir. Afin d'épargner de l'étain, on ajoute quelquefois au métal du zinc et du plomb, ce qui peut avoir de légers inconvénients. On présume que pour donner à une cloche un son parfaitement clair il faudrait ajouter de l'argent à l'alliage.

L'alliage des cymbales et des tam-tams ou gong-gongs chinois offre une composition analogue à celle du métal des cloches. Un alliage de tam-tam, du poids spécifique de 8,958, contenait dans 100 parties :

Cuivre.	76,52
Étain.	22,45
Plomb.	0,62
Zinc.	0,25
Fer.	0,18
	100,00

Suivant *Stan. Julien* (1841) et *Schafhäütl* (1855), on fabrique les tam-tams en moulant l'alliage sous forme de disques, et en martelant ceux-ci après qu'ils se sont refroidis, tandis que d'après *Champion* et *A. Riche* (1874), le métal est martelé lorsqu'il a été ramolli par chauffage au rouge sombre.

b. Le *métal des canons* contient en moyenne 91 parties de cuivre et 9 d'étain; il doit pouvoir résister aux agents mécaniques et chimiques. Pour que le métal des canons puisse résister aux *agents mécaniques*, il faut qu'il soit : 1° *tenace*, afin que la pièce n'éclate pas pendant l'explosion, qui donne lieu à une pression au moins égale à 1,200-1,500 atmosphères; 2° *élastique*, afin d'empêcher que les secousses occasionnées par les fréquents dégagements gazeux ne viennent à troubler la cohésion des molécules du métal; 3° *dur*, afin d'éviter les dépressions (*logements du boulet*) qui pourraient être occasionnées par le choc du projectile sur la paroi interne de la pièce (de l'*âme*). Enfin, en ce qui concerne la *résistance aux agents chimiques*, il faut

que la pièce soit aussi inattaquable que possible par l'air, par les produits de décomposition de la poudre à canon et du coton-poudre et par la haute température occasionnée par l'inflammation de ces corps. Le métal des canons de la composition indiquée plus haut a la propriété caractéristique de se décomposer, soit par une sorte de liquation, dans laquelle des alliages riches en étain et facilement fusibles se séparent du reste de la masse pauvre en étain et difficilement fusible, soit par une combustion dans laquelle l'étain brûle plus facilement et plus tôt que le cuivre, et de cette façon l'alliage devient toujours plus pauvre en étain. Cette tendance à la décomposition est pour le moulage des bouches à feu une source de grandes difficultés. Dans ces derniers temps *Künzel* et *Montefiori* ont cherché, et paraît-il avec succès, à rendre le métal des canons plus homogène en y ajoutant un peu de phosphore (0,12-0,50 pour 100).

c. Le *bronze statuaire* pour statues, bustes, objets d'art, est formé de cuivre, d'étain, de plomb et de zinc. Il doit être composé de telle sorte qu'à l'état fondu il soit suffisamment fluide pour remplir complètement les moules et pour reproduire un objet avec des contours nets, qui puisse être facilement ciselé et qui se couvre d'une belle patine. La statue équestre de Louis XIV à Paris (1699) contient 91,40 de cuivre, 5,55 de zinc, 1,70 d'étain et 1,57 de plomb, la statue équestre de Louis XV 82,45 de cuivre, 10,50 de zinc, 4,10 d'étain et 3,15 de plomb, celle de Henri IV (sur le Pont-Neuf à Paris) 89,62 de cuivre, 4,20 de zinc, 5,70 d'étain et 0,48 de plomb. Le bronze du monument de Frédéric le Grand et de celui qui se trouve sur la place Guillaume à Berlin contient 10 pour 100 de zinc. Suivant *S. Elster*, on doit considérer comme bronze normal un alliage composé de 86,6 parties de cuivre, de 6,6 parties d'étain, de 3,5 parties de plomb et de 3,3 parties de zinc. Cet alliage est homogène, tenace et très-peu oxydable. On estime beaucoup le bronze statuaire qui a la propriété de se recouvrir promptement d'une couche uniforme d'oxyde d'un beau vert (*bronze antique, patine*), dont la formation est aussi fréquemment favorisée par l'emploi de moyens chimiques¹.

[D'après *H. Morin* (1874), les bronzes japonais et chinois renferment une quantité de plomb beaucoup supérieure à celle qui entre dans la composition des bronzes d'art européens. Ainsi les proportions des métaux et des éléments entrant dans les alliages analysés par *Morin* sont à peu près les suivants : cuivre 80, plomb 10, étain 4, zinc 2, et le reste est constitué par du

¹ [Pour donner la couleur du bronze antique aux objets de bronze, on peut employer le procédé suivant : on fait dissoudre 4 parties de sel ammoniac et 1 partie de bioxalate de potassium dans 448 parties de vinaigre blanc, on trempe un pinceau dans cette dissolution et, après l'avoir légèrement exprimé avec les doigts, on le passe sur la surface bien décapée de l'objet, que l'on a soin de chauffer légèrement. On répète l'opération, jusqu'à ce qu'on ait obtenu la nuance désirée. Dans une autre méthode, on dissout 1 partie de sel ammoniac, 3 parties de crème de tartre et 6 parties de sel marin dans 12 parties d'eau bouillante, à laquelle on ajoute ensuite 8 parties d'une dissolution d'azotate de cuivre (densité = 1,450); on passe à plusieurs reprises de ce mélange sur l'objet, en laissant reposer entre chaque fois dans un endroit humide. On ne tarde pas à obtenir ainsi un enduit vert et durable, dont la beauté augmente avec le temps.]

fer, du nickel, de l'or, de l'arsenic et du soufre. *Morin* considère la teneur élevée en plomb de ces bronzes comme la cause de la belle patine noire qui les recouvre, opinion qui a été confirmée par *Christoffe* et *Bouilhet* (1875).]

[*d. Bronze monétaire, bronze des médailles et métal des miroirs.* La composition du *bronze monétaire* a varié en France suivant les époques : actuellement la monnaie de billon française se compose d'un alliage contenant 95 parties de cuivre, 4 d'étain et 1 de zinc ; la monnaie de cuivre de l'Empire d'Allemagne et de la Suède offre maintenant la même composition, tandis qu'en Danemark elle contient 90 parties de cuivre, 5 d'étain et 5 de zinc.

Le *bronze des médailles* varie un peu dans sa composition ; il renferme en général 94 à 96 parties de cuivre, 4 à 6 d'étain et 4 à 5 millièmes de zinc.

Le *métal des miroirs* de télescopes est un alliage blanc d'acier, très-dur, très-cassant et pouvant acquérir un très-beau poli ; il contient ordinairement 67 parties de cuivre et 33 d'étain ; on y ajoute aussi quelquefois du plomb, du zinc, du nickel, de l'antimoine, de l'arsenic ou de l'argent.] -

e. Bronze phosphoreux. Le bronze phosphoreux, découvert par *C. Künzel*, se compose de 90 parties de cuivre, de 9 parties d'étain et 0,5-0,75 parties de phosphore ; il est employé depuis quelque temps pour la fabrication des canons, des cloches, des objets d'art, des coussinets, etc¹. Voici ce que l'on sait relativement aux propriétés que le phosphore communique au bronze ordinaire. Dès que la teneur en phosphore dépasse 0,5 pour 100, la couleur est plus vive, elle ressemble plus à celle de l'or allié au cuivre dans de fortes proportions. Le grain de la cassure se rapproche de celui de l'acier. L'élasticité est considérablement augmentée ; la solidité absolue augmente dans certains cas de plus du double. La dureté devient aussi beaucoup plus grande, de sorte que certains alliages ne peuvent être attaqués que difficilement par la lime. Le métal fondu est très-fluide et il remplit complètement les moules dans leurs plus petits détails. Une des propriétés les plus précieuses du bronze phosphoreux consiste en ce qu'on peut, en changeant les proportions relatives de ses éléments, lui communiquer des qualités très-différentes ; ainsi, une grande dureté, une grande solidité et peu d'élasticité pour les bouches à feu, ou bien une grande dureté et une grande solidité unies à une élasticité durable pour les organes de machines, ou seulement de la solidité avec une très-grande malléabilité, comme pour les douilles de cartouches, ou bien enfin on peut, tout en lui donnant une teinte déterminée avec une faible dureté, lui communiquer la propriété de se mouler parfaitement, lorsqu'il s'agit de l'exécution d'objets d'art. Le nouvel alliage est déjà l'objet d'applications multiples. Ainsi on s'en est servi avec succès pour fabriquer des bouches à feu. Le bronze phosphoreux,

¹ Le meilleur métal pour coussinets consiste, d'après *Künzel*, en un squelette de bronze phosphoreux très-tenace, dont les pores sont remplis avec un alliage mou de plomb et d'étain facilement fusible.

avec une composition en rapport avec l'usage auquel il est destiné et soumis à un traitement convenable lors du moulage, peut être laminé et estampé avec une grande facilité, sans perdre de sa grande solidité. Aussi est-il tout à fait convenable pour la confection des douilles de cartouches. Le bronze phosphoreux a déjà été employé sur une grande échelle pour la fabrication des fermetures d'armes à feu. Il est surtout avantageux pour cet usage parce que les fermetures peuvent être faites à un prix peu élevé et rapidement, et en outre on n'a pas à redouter leur oxydation.

On s'en est aussi servi avec beaucoup de succès pour la fabrication de différentes pièces de machines, comme par exemple les roues dentées des lami-noirs, qui sont exposées à de violentes secousses. On a également essayé avec le même succès l'emploi du bronze phosphoreux pour la confection des cylindres des presses hydrauliques, qui ont à supporter de très-fortes pressions, des anneaux d'excentriques pour locomotives, des cercles de pistons et des boulons des cylindres à vapeur, etc. Cet alliage est tout à fait convenable comme bronze artistique et décoratif. La perfection avec laquelle il se moule, la richesse de ses teintes, sa résistance aux agents oxydants en font une matière très-précieuse pour cet emploi. Les expériences effectuées jusqu'à ce jour donnent à penser que le bronze phosphoreux est moins facilement attaqué que le cuivre et que les alliages ordinairement employés pour le doublage des navires; en outre, comme il ne contient pas d'oxyde d'étain, il doit être un meilleur conducteur de l'électricité et surtout convenable pour la confection des cloches, des sonnettes, etc. [Les ustensiles de fer ou d'acier donnent par le frottement ou le choc contre des corps durs des étincelles, qui dans les poudrières peuvent donner lieu à l'inflammation de la poudre; aussi doivent-ils être exclus des fabriques de poudre ou de tous les établissements où on emploie de la poudre ou d'autres corps explosibles. Avec le bronze phosphoreux la production des étincelles par frottement contre des corps durs n'est pas à redouter, c'est pourquoi on emploie cet alliage, en Angleterre principalement, pour la fabrication des différents instruments en usage dans les poudrières. Enfin, le bronze phosphoreux est aussi employé pour la fabrication des cordages métalliques, des fils télégraphiques, des tuyères, des toiles métalliques des fabriques de papier, des rouleaux à imprimer les tissus, etc.

Du bronze phosphoreux, il convient de rapprocher le *phosphure de cuivre*, qu'ont fait connaître récemment (1876) *de Ruolz* et *de Fontenay*. Ce composé renferme 9 pour 100 de phosphore et possède une densité de 7,764; il est cassant, d'un gris d'acier, et susceptible d'un beau poli; il offre une cassure à grains fins et est plus dur que le bronze ordinaire des coussinets. Il peut être fondu sans altération dans un creuset brasqué et coulé sans soufflures. La composition de ce phosphure de cuivre étant parfaitement homogène dans toute sa masse, ce qui n'a pas toujours lieu pour le métal des cloches ordinaires, le nouveau métal serait tout à fait convenable pour la fabrication des cloches.]

[*f. Bronze manganésé.* Le bronze ordinaire, de même que les autres al-

liages de cuivre et les cuivres du commerce, renferment toujours plus ou moins d'oxygène, dont la présence exerce une influence fâcheuse sur leurs propriétés; en effet, irrégulièrement disséminé dans la masse, l'oxygène tend à détruire l'homogénéité parfaite du métal, et par suite à diminuer notablement sa résistance, sa ténacité et sa malléabilité. Il suffit donc, pour remédier à ces inconvénients, d'éliminer complètement l'oxygène par l'introduction dans le métal d'un corps ayant pour l'oxygène beaucoup plus d'affinité que le cuivre; la préparation du bronze phosphoreux, qui est basée sur ce principe, n'a qu'imparfaitement atteint le but proposé, parce que, à la température de fusion du cuivre, le phosphore est en grande partie volatilisé avant d'avoir pu pénétrer dans toute la masse du métal. C'est cette considération qui a amené récemment (1875) P. Mahnès, de Lyon, à choisir le manganèse, métal complètement fixe à la température de fusion du cuivre, et possédant, comme on le sait, une grande affinité pour l'oxygène. Voici sommairement en quoi consiste son procédé : Il prépare d'abord un alliage de cuivre et de manganèse, contenant la plus forte proportion possible de ce dernier métal (ordinairement de 50 à 50 pour 100), et c'est cet alliage, désigné sous le nom de *cupro-manganèse*, qu'il emploie pour introduire dans le cuivre, le bronze ou autres alliages de cuivre, le manganèse nécessaire à l'élimination complète de l'oxygène. Comme on le voit, le manganèse joue dans ce cas le même rôle que dans l'affinage de la fonte ou la fabrication de l'acier, et il est employé, non comme élément d'un alliage nouveau, mais simplement dans le but d'obtenir une transformation chimique. Le bronze traité par le manganèse (*bronze manganésé*) présente une résistance au moins double et une ténacité au moins triple de celle des meilleurs bronzes fabriqués jusqu'ici, et l'on peut obtenir ainsi un métal à canon capable de lutter avec l'acier, ayant tous les avantages de ce dernier sans en avoir les inconvénients; il pourra aussi être appliqué avec avantage à la confection des pièces sujettes à rupture, telles que les hélices de navire, les pièces de gouvernail, etc., ainsi qu'à la fabrication des coussinets de lami-noirs, des cylindres et des planches d'impression, des boulons, des boîtes d'essieux, des cloches, des tuyères de hauts-fourneaux, etc.¹ — *Le bronze au manganèse*, préparé en Angleterre par la White-Brass Company de Southwark, serait un véritable alliage de manganèse avec le bronze ordinaire; ce nouveau bronze se laisse forger et laminier au rouge: il est plus brillant que l'alliage ordinaire, et il offre à peu près la ténacité du fer forgé et une élasticité plus étendue. Ses propriétés se rapprochent plutôt de celles de l'acier tendre.]

g. *Le bronze d'aluminium*, à cause de sa belle couleur, qui ressemble à celle de l'or, est employé à beaucoup d'usages pour lesquels on se servait autrefois du laiton. [Il peut recevoir un très-beau poli, il se moule parfaite-

¹ [Le cuivre rouge traité par le manganèse acquiert une résistance et une ténacité qui dépassent de beaucoup celles des meilleures qualités de cuivre, et le métal ainsi obtenu est spécialement propre à la fabrication des pièces qui doivent être très-résistantes, telles que celles employées dans la construction des foyers de locomotives, dans la grosse chaudronnerie, etc.]

ment et il est facile à travailler à la forge. Il se compose de 90 à 95 parties de cuivre et de 10 à 5 parties d'aluminium. On fait d'abord fondre le cuivre (qui doit être très-pur) dans un creuset très-réfractaire, puis on ajoute l'aluminium, qui fond en déterminant d'abord un abaissement de température tel qu'une partie du cuivre reprend l'état solide; on agite alors doucement avec une tige de fer, et au moment où les deux métaux se combinent, il se produit un dégagement de chaleur si considérable, que la masse tout entière répand une lueur éblouissante en se liquéfiant comme les corps les plus fluides. L'alliage est alors produit et d'une homogénéité parfaite. Le bronze d'aluminium est beaucoup plus dur que le bronze ordinaire; l'alliage fabriqué dans l'usine de Nanterre, par *Morin et Cie*, est livré au commerce au prix de 10 à 15 francs le kilogramme. Il est employé pour confectionner des coussinets de machines, des instruments de physique, des ustensiles de table, des flambeaux, des navettes de tisserand, des chaînes, des ressorts de montre, des objets d'art d'un grand volume, des fourreaux de sabre, des cuirasses, des casques, etc.]

II. Laiton. — Le *laiton* appartient aux alliages les plus anciennement connus. Le zinc et le cuivre se combinent en toutes proportions, mais de tous les alliages que donnent ces deux métaux le laiton est le seul qui soit employé dans les arts. La quantité du zinc et du cuivre, contenue dans le laiton, varie avec l'usage que l'on doit faire de cet alliage. La proportion du zinc s'élève en moyenne à 30 pour 100. En général une quantité de zinc faible communique au laiton une couleur jaune rougeâtre foncé, tandis qu'une quantité plus grande lui donne une coloration jaunâtre claire. Plus la proportion du cuivre est considérable, plus le laiton est ductile. A froid le laiton peut être forgé, étiré et laminé; à chaud il se fend facilement et devient cassant. En fondant ensemble 40 parties de zinc et 60 de cuivre on obtient un *laiton malléable* (*métal jaune, laiton potenté*), qui peut être travaillé au rouge à l'aide du marteau et du laminoir; cet alliage, fabriqué en grande quantité à Birmingham, est employé pour le doublage des navires. Le laiton, comparé au cuivre pur, offre de nombreux avantages sur ce dernier. Il a une couleur plus agréable, il ne s'oxyde pas aussi facilement, il possède une dureté et une rigidité plus grandes (et seulement à cause de cela il convient pour la fabrication des vases et des épingles) et un point de fusion moins élevé; il est, à l'état fondu, beaucoup fluide et lorsqu'il se solidifie il ne devient pas bulleux comme le cuivre; pour cette raison et parce qu'il coûte beaucoup moins que le cuivre, c'est une matière précieuse pour la fabrication des objets coulés. Une addition de plomb (1 ou 2 pour 100) rend le laiton propre à être travaillé sur le tour: un laiton ainsi composé est aussi plus facile à limer parce qu'il ne graisse pas la lime.

La *fabrication du laiton* a lieu de deux manières: 1° en fondant ensemble de la calamine, du charbon et du cuivre noir, ou bien, 2° en fondant du zinc métallique avec du cuivre rosette. La *préparation du laiton avec la calamine* est la méthode la plus ancienne, et elle est maintenant presque généralement abandonnée. On se sert pour cela d'un fourneau dans lequel

7-9 creusets en argile réfractaire peuvent être placés en même temps. Les creusets reposent sur une grille. On emploie ordinairement de la calamine grillée et de la cadmie zincifère ou kiess. Mais comme avec la calamine on ne peut pas faire entrer dans le laiton plus de 27-28 pour 100 de zinc, on ajoute du zinc à la masse fondue peu de temps avant la coulée. Autrefois on divisait la fabrication du laiton en deux opérations : la première avait pour but la préparation d'un alliage (*fonte de l'arcot*) qui ne contenait que 20 pour 100 de zinc ; dans la deuxième on combinait l'*arcot* avec une nouvelle quantité de zinc, pour le transformer en laiton proprement dit (fonte pour laiton en planches). La fonte de l'arcot est un procédé très-désavantageux, parce qu'elle augmente inutilement la dépense ; on croyait cependant autrefois que l'on obtenait un produit meilleur en fondant séparément l'arcot et le laiton. La fonte de l'arcot est maintenant supprimée et l'on ajoute le zinc, qui manque encore, au mélange métallique en fusion. On procède de la même manière avec la cadmie, à l'aide de laquelle le laiton ne peut pas être préparé sans addition de zinc métallique. Pour couler le laiton en planches on verse le contenu de tous les creusets dans un autre creuset (appelé le *mouleur*) qui se trouve dans une cavité devant le fourneau ; on brasse le métal liquide avec un ringard de fer, on nettoie la surface et on verse le contenu dans les moules. Le moulage dans des moules de fer ne réussit pas bien, lorsqu'il s'agit d'obtenir des planches minces, c'est pourquoi on coule dans des moules formés de deux plaques de granite que l'on recouvre d'un enduit d'argile et de bouse de vache et que l'on chauffe bien avant la coulée. On peut couler environ 20 planches de laiton avant qu'il soit nécessaire de renouveler l'enduit d'argile. Les planches moulées sont ensuite remaniées pour enlever les bavures, puis coupées à l'aide d'une scie circulaire en morceaux de forme convenable.

La fabrication du laiton avec le zinc peut être effectuée de différentes manières. La méthode la plus simple et la meilleure consiste à employer un creuset ordinaire dans lequel on dispose par couches du zinc et du cuivre que l'on recouvre d'une épaisse couche de poussière de charbon. Le cuivre et le zinc doivent être employés en morceaux de 5 centimètres d'épaisseur. Dans ce procédé il n'y a pas de production d'arcot. [Dans l'usine d'Imphy (Nièvre), la fonte du laiton a lieu dans des fours à réverbère, ce qui permet une fabrication beaucoup plus rapide et une grande économie de combustible.] Quelquefois on expose à des vapeurs de zinc une lame mince de cuivre pour la transformer en une feuille de laiton.

[La fabrication du laiton s'exécute en France principalement à Imphy, à Laigle (Orne), à Romilly (Eure) et à Rouen, en Belgique, à Namur et à Liège, et en Allemagne dans le pays de Nuremberg.]

Le *tombac* (laiton rouge, métal rouge) est un *alliage analogue au laiton* ; il renferme environ 85 parties de cuivre et 15 parties de zinc. A Nuremberg et à Fürth on fabrique avec 2 parties de zinc et 11 de cuivre l'alliage à l'aide duquel les batteurs de métaux de ces villes préparent l'*or en feuilles*. Le *métal du prince Robert*, le *similor*, l'*oréide*, l'*or de Mannheim*, le *pinchbeck*, etc.,

sont d'autres alliages de cuivre et de zinc dont la couleur ressemble à celle de l'or, mais qui maintenant ne sont que peu ou point employés. Le *métal d'Aich*, inventé récemment, se compose de 60 parties de cuivre, 38,2 de zinc et 1,8 de fer. C'est un laiton essentiellement malléable. Le *sterrométal* proposé par v. *Rosthorn* (de Vienne) pour la fabrication des canons, offre une composition analogue, quoique beaucoup plus dur. Le *métal de Muntz*, très-employé en Angleterre pour le doublage des navires, pour la fabrication des boulons, des clous de vaisseaux, etc., se compose de cuivre et de zinc dans des proportions qui varient entre 50 pour 100 de zinc et 63 pour 100 de cuivre, et 39 pour 100 de zinc et 50 pour 100 de cuivre. Le mélange métallique connu sous le nom de *laiton blanc* renferme, comme le *métal de Bath*, 55 parties de cuivre et 45 de zinc, ou, comme le *métal à boutons* de Lüdenschied, 20 parties de cuivre et 80 de zinc.

Les *couleurs de bronze* (poudre de bronze, poudre à bronzer), que l'on emploie maintenant beaucoup pour bronzer les objets de plâtre et de bois, ainsi que les objets métalliques coulés, et qui servent en outre dans l'imprimerie, la lithographie, la peinture, la fabrication de la toile cirée et des tapisseries, sont préparées avec les déchets provenant du battage des métaux, que l'on réduit en poudre fine et que l'on chauffe avec un peu d'huile, de suif, de paraffine ou de cire; les belles couleurs qui prennent alors naissance (violet, rouge-cuivre, orange, jaune d'or, vert) sont des couleurs de recuit. La composition de l'alliage de ces couleurs de bronze, est :

Pour les nuances claires.	{	Cuivre	85
		Zinc	17
Pour les nuances rouges.	{	Cuivre	94 à 90
		Zinc	6 à 10
Pour les nuances rouge-cuivre.	{	Cuivre	100

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

α. Bronzes français.	{	Rouge-cuivre.	97,52 p. 100
		Orange.	94,44 —
		Jaune-pâle.	81,29 —
β. Bronzes anglais.	{	Orange.	90,82 —
		Jaune-vif.	82,37 —
		Jaune-pâle.	80,42 —
γ. Bronzes bavaois.	{	Rouge-cuivre.	98,92 —
		Violet.	98,82 —
		Orange.	95,30 —
		Jaune-vif.	81,55 —
		Jaune-bronze.	82,34 —

III. Argentan. — L'*argentan* (packfong, cuivre blanc, maillechort) est un alliage de cuivre, de nickel, de zinc ou d'étain, qui peut aussi être considéré comme un laiton additionné de 1/6 à 1/3 de nickel. L'*argentan* est presque de couleur blanc d'argent, sa cassure est à grains serrés, son poids spécifique est égal à 8,4—8,7, et il est plus dur, mais presque aussi ductile que

le laiton ordinaire. Il est susceptible d'acquérir un très-beau poli. Pour préparer l'argentan on se sert de zinc, de cuivre et de nickel coupés en morceaux ; le dernier s'emploie généralement sous forme de *nickel cubique*. On introduit dans un creuset les métaux mélangés, en ayant soin cependant qu'il se trouve un peu de cuivre en dessus et en dessous, on couvre le tout avec de la poudre de charbon, on fond et pendant ce temps on brasse fréquemment avec une tige de fer. Le bon argentan ressemble à de l'argent à 75 pour 100 et il est susceptible d'acquérir un beau poli qui ne se modifie pas au contact de l'air. Il est attaqué par les liquides acides avec beaucoup moins d'énergie que le cuivre et le laiton ; aussi peut-il être employé sans danger pour fabriquer des ustensiles dans lesquels on doit conserver des aliments. D'après *J. Percy et Allen*, le nickel de l'argentan peut être remplacé par du manganèse.

La composition de l'argentan est la suivante :

Cuivre.	50 à 66
Zinc.	19 à 31
Nickel.	15 à 18.5

A Sheffield on prépare les espèces suivantes :

	CUIVRE	NICKEL	ZINC
Ordinaire.	8	2	5 1/2
Blanc.	8	3	-5 1/2
Electrum	8	4	3 1/2
Composition difficilement fusible.	8	6	3 1/2
Toutenague	8	3	6 1/2

C'est à peine si l'on peut, même avec la pierre de touche, distinguer l'argentan de l'argent à 75 pour 100. Mais en humectant avec de l'acide azotique la trace laissée par l'argentan, celui-ci est dissous plus rapidement que l'argent, et lorsqu'on ajoute une solution de sel il ne se produit aucun trouble.

[*Christofle et Bouilhet* préparent depuis quelque temps avec parties égales de cuivre et de nickel un alliage en plaques, qui est très-recherché dans l'industrie à cause de la facilité qu'il présente pour la refonte et la préparation de l'argentan. Ils fabriquent aussi un maillechort à 15 0/0 de nickel, qui est remarquable par sa malléabilité, son homogénéité et sa blancheur ; il peut être étiré en fils de toutes grosseurs et laminé en feuilles de 5/100 de millimètre, et il est tout à fait convenable pour la confection des couverts et des pièces d'orfèvrerie de toutes sortes.]

L'*alfénide* que l'on trouve dans le commerce et avec lequel on fabrique maintenant des flambeaux, des pots à lait, des services à thé, des fourchettes, des cuillers, etc., est de l'argentan argenté au moyen de l'électricité, qui renferme environ 2 pour 100 de son poids d'argent et qui à cause de l'extrême modicité de son prix et de son analogie complète avec l'argent se recommande pour la fabrication des vases et des ustensiles pour lesquels l'argent est ordinairement employé. Les alliages de nickel argentés employés

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

Un autre alliage de nickel contenant de l'argent est employé en *Suisse* depuis 1850 comme *métal des monnaies divisionnaires*. Celles-ci doivent contenir pour 100 parties :

	ARGENT	CUIVRE	ZINC	NICKEL
Pièces de 20 centimes	15	50	25	10
— 10 centimes	10	15	25	10
— 5 centimes	5	50	25	10 ¹

En alliant l'argent avec de l'argentan au lieu de l'allier avec du cuivre on a pour but de donner à la monnaie d'argent divisionnaire un plus joli aspect que celui qui est offert par l'argent de billon, lorsqu'il est usé. Il est certain que les monnaies suisses ne deviennent pas rouges par l'usure, mais en revanche elles prennent une couleur jaune sale peu agréable à l'œil. Depuis 1857 on emploie en *Belgique* un alliage analogue (25 parties de nickel et 75 de cuivre), pour les pièces de 5, 10 et 20 centimes. Aux *États-Unis* d'Amérique on frappe maintenant des monnaies de billon contenant 12 parties de nickel et 88 de cuivre. Les réaux (pièces de 1/1, 1/2, 1/4 et 1/8 de réal) de la République de *Honduras* (Amérique centrale) se composent, depuis 1870, de 20 parties de nickel, de 30 parties de zinc et de 50 parties de cuivre; la monnaie de billon frappée au *Chili* depuis 1872 contient 20 parties de nickel, 10 parties de zinc et 70 parties de cuivre. Les monnaies de nickel (pièces de 10 et 5 pfennigs) en circulation dans l'*Empire d'Allemagne* depuis 1874 sont frappées avec un alliage composé de 25 de nickel et de 75 de cuivre.

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

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

¹ A. Klaye et A. Deus, analysant une pièce de 5 centimes de l'année 1850, ont trouvé (1871) :

Argent	5,146
Cuivre	59,920
Plomb	0,526
Cobalt	0,286
Zinc	22,700
Nickel	11,561
	<hr/>
	99,939

PRÉPARATIONS DE CUIVRE.

Sulfate de cuivre. — Le *sulfate de cuivre* (vitriol bleu, vitriol de Chypre, couperose bleue) se rencontre dans la nature à l'état de croûtes, ou en masses compactes, réniformes, ou bien en dissolution dans les *eaux de cémentation*. Il cristallise en beaux prismes bleus triclinoédriques, qui se dissolvent dans 2 parties d'eau bouillante et 4 parties d'eau froide, mais qui sont insolubles dans l'alcool. Le sulfate de cuivre cristallisé se compose pour 100 parties de 52,14 parties d'acide sulfurique, de 51,79 d'oxyde de cuivre et de 56,07 d'eau ; sa formule est $\text{CuSO}^4 + 5\text{H}^2\text{O}$.

Préparation du sulfate de cuivre. — On prépare le sulfate de cuivre chimiquement pur en chauffant du cuivre métallique avec de l'acide sulfurique concentré : le cuivre est oxydé aux dépens d'une partie de l'acide sulfurique, tandis que de l'acide sulfureux se dégage ($\text{Cu} + 2\text{H}^2\text{SO}^4 = \text{Cu SO}^4 + (\text{H}^2\text{O} + \text{H}2\text{SO}^3)$). La préparation de l'acide sulfureux est souvent la raison principale pour laquelle on se sert de cette méthode d'extraction du sulfate de cuivre. Si le cuivre (le plus convenable à employer dans ce cas est le cuivre de ciment divisé) est d'abord transformé en oxyde, sur une aire de grillage, on économise la moitié de l'acide sulfurique.

Pour préparer *en grand* le sulfate de cuivre, on se sert des procédés suivants : 1° On évapore à cristallisation les eaux de cémentation qui se rencontrent dans la nature. 2° Dans un fourneau à réverbère on chauffe des plaques de cuivre jusqu'au point d'ébullition du soufre, on ferme le fourneau et l'on y projette du soufre. Le soufre se combine avec le cuivre et forme du sulfure de cuivre (Cu^2S), que l'on oxyde dans un fourneau à réverbère à une température peu élevée ($\text{Cu}^2\text{S} + 5\text{O} = \text{CuSO}^4 + \text{CuO}$) ; la masse grillée est introduite dans une chaudière et l'on ajoute autant d'acide sulfurique qu'il en faut pour saturer tout l'oxyde de cuivre. On décante la solution claire pour la séparer du résidu insoluble et on laisse cristalliser. 3° On traite par l'acide sulfurique la matte de concentration qui contient environ 60 0/0 de cuivre ; dans ce but on grille plusieurs fois la matte, on la verse dans une caisse et on la lessive avec de l'eau. La dissolution est évaporée dans des vases de plomb et abandonnée à cristallisation dans des vases de cuivre. Dans l'eau mère, séparée des cristaux par décantation, on précipite le cuivre par le fer métallique, parce que le sulfate de cuivre préparé avec ce liquide contiendrait trop de fer. Le sulfate de cuivre ainsi obtenu est le meilleur marché. Il contient environ 3 0/0 de sulfate de fer et quelquefois, si les mattes de cuivre renfermaient du nickel, du sulfate de nickel ¹. Souvent aussi on prépare le sulfate de cuivre avec des déchets de cuivre, des cendres de cuivre, des battitures de cuivre que l'on chauffe dans un fourneau à réverbère jusqu'à oxydation complète, et l'on dissout ensuite l'oxyde formé dans de l'acide sul-

¹ Le sulfate de cuivre préparé dans le Mansfeld avec des grenailles de cuivre de refonte nickélifères contient, d'après l'analyse faite par *Herter* en 1865, encore 0,085 p. 100 de nickel.

furique étendu. 4° A Marseille on transforme la malachite en sulfate de cuivre en la dissolvant dans l'acide sulfurique. 5° Depuis quelque temps on prépare en Norwège (d'après le procédé de *Sinding*) du sulfate de cuivre à l'aide du fer sulfuré cuprifère : on grille ce minéral, on épuise avec de l'eau le produit du grillage, on précipite le cuivre de la dissolution au moyen de l'*hydrogène sulfuré* et après avoir desséché le sulfure de cuivre, on le transforme en sulfate de cuivre en le grillant avec précaution dans un fourneau à réverbère. 6° On obtient le sulfate de cuivre en grande quantité comme produit accessoire de l'*affinage des métaux précieux* (séparation de l'or et de l'argent). Dans cette opération on traite l'argent aurifère avec de l'acide sulfurique, et il se forme du sulfate d'argent, tandis que l'or reste non dissous. La dissolution de sulfate d'argent est mélangée avec du cuivre métallique; il se dissout une molécule de ce dernier dans l'acide sulfurique, tandis que de l'argent métallique est précipité ($\text{Ag}^2\text{SO}^4 + \text{Cu} = \text{Cu SO}^4 + 2 \text{Ag}$). Le sulfate de cuivre préparé de cette manière est tout à fait pur. 7° On obtient aussi du sulfate de cuivre comme produit secondaire, lors de l'extraction hydrométallurgique de l'argent d'après le procédé de *Ziervogel*.

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

Vitriol de Salzbourg. — Sous le nom de *vitriol double*, de *vitriol mixte* ou de *vitriol de Salzbourg*, on désigne un composé cristallisé, de couleur bleu-verdâtre, formé d'un mélange de sulfate de cuivre et de sulfate de fer. On distingue trois variétés de ce sel : la première, le *vitriol à trois aigles* contient 76 p. 100 de sulfate de protoxyde de fer; la deuxième, le *vitriol à deux aigles*, 80 p. 100 et la troisième, le *vitriol à l'aigle*, 85 p. 100. Le vitriol double est actuellement moins fréquemment employé.

[Le prix du vitriol de Salzbourg varie de 25 à 40 francs les 100 kilogrammes, suivant sa teneur en sulfate de cuivre, tandis que celui du sulfate de cuivre pur ou presque pur, ou du vitriol de Chypre proprement dit, oscille entre 100 et 110 francs les 100 kilogrammes.]

On rencontre aussi dans le commerce, sous forme de gros cristaux d'un bleu clair un sulfate double de cuivre et de zinc, désigné sous le nom de *vitriol mixte de Chypre* et dont le prix est le même que celui du vitriol de Salzbourg.]

Usages du sulfate de cuivre. — Le sulfate de cuivre est souvent employé

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

Couleurs de cuivre. — Parmi les nombreuses couleurs, dans lesquelles le cuivre constitue le principe colorant, nous décrirons les suivantes : 1^o le vert de Brunswick, 2^o le vert et le bleu de Brême, 3^o le vert de Casselmann, 4^o le vert minéral, 5^o le vert de Schweinfurt.

Vert de Brunswick. — On désigne sous le nom de *vert de Brunswick* différentes combinaisons de cuivre, qui sont employées en peinture. Ce que l'on rencontre maintenant sous ce nom dans le commerce est du carbonate basique de cuivre $\text{Cu CO}_3 + \text{Cu (OH)}_2$, et une imitation du *vert de montagne*, qui n'est autre chose que de la malachite finement porphyrisée ou un dépôt d'eaux de céméntation cuprifères. Pour obtenir le vert de Brunswick, on décompose le sulfate de cuivre avec du carbonate de sodium ou de calcium, ou bien on précipite du chlorure de cuivre (préparé en décomposant du sulfate de cuivre par le sel marin) par un carbonate alcalin, on lave à l'eau bouillante le précipité formé, on le fait digérer avec une grande quantité d'eau afin de relever la nuance (de l'acide carbonique se dégage probablement par suite d'un phénomène de dissociation et le précipité devient encore plus basique) et ensuite on le nuance avec du spath pesant, du blanc permanent, du blanc de zinc ou du plâtre et quelquefois aussi avec du vert de Schweinfurt. Une espèce d'atakamite artificielle, un oxychlorure de cuivre, ayant, d'après *Ritthausen*, la formule $\text{CuCl}_2, 3\text{Cu (OH)}_2$, constitue une variété de vert de Brunswick, qui toutefois ne paraît plus être beaucoup employée. Le vert de Brunswick qui se rencontre dans le commerce est le plus souvent mélangé avec le vert arsénical de Schweinfurt. Le *vert de montagne* peut être employé comme couleur à l'aquarelle, comme couleur à l'huile et comme couleur à la chaux.

Bleu de Brême ou vert de Brême. — Le *bleu* ou le *vert de Brême* se compose essentiellement d'hydrate d'oxyde de cuivre et il se présente sous forme d'une masse très-poreuse et bleu-clair, mais dont la couleur tire un peu sur le verdâtre. Le prix de ce corps est d'autant plus élevé que sa couleur bleue est plus pure et qu'il est plus poreux. Comme couleur à l'aquarelle et comme couleur à la colle il donne un bleu clair (c'est pour cela qu'il a été nommé *bleu de Brême*) ; lorsque au contraire il est employé avec de l'huile, la couleur bleue primitive passe au vert au bout de 24 heures, transformation due à ce que l'oxyde de cuivre du vert de Brême se combine chimiquement avec les éléments de l'huile (acides oléique et palmitique) en donnant naissance à un savon de cuivre vert. Le vert de Brême se rencontre

dans le commerce avec différentes nuances que l'on produit en mélangeant le précipité avec des corps blancs légers, notamment avec une bouillie de plâtre finement divisé (par lévigation). L'*oxychlorure de cuivre*, $\text{CuCl}^2, 5\text{Cu}(\text{OH})^2 + \text{nh}^2\text{O}$ est maintenant presque partout employé comme matière première pour la fabrication de cette substance colorante. La voie suivie pour préparer le vert de Brème est sans influence sur les propriétés de la couleur obtenue, si seulement l'on a soin que la bouillie vert-pâle, nommée oxyde dans les fabriques, ne contienne pas du tout de protochlorure de cuivre (Cu^2Cl^2).

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

1° On prend

112^g,5 de sel marin
et 111 de sulfate de cuivre

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

2° On coupe en morceaux de la grandeur d'un pouce carré

112^g,5 de vieux cuivre de navire,

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

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

et on les lave avec une petite quantité d'eau de manière à avoir un sédiment peu épais que l'on sépare du cuivre non oxydé.

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

5° Dans une autre cuve, la cuve au bleu, on introduit pour 120 litres de sédiment mélangé avec de l'acide chlorhydrique 500 litres d'une lessive de potasse claire et incolore. On étend encore le sédiment acidifié avec 120 litres d'eau et l'on verse rapidement le contenu de la cuve acide dans la lessive de potasse de la cuve au bleu, pendant que quelques ouvriers agitent sans cesse le contenu de cette dernière. Sous l'influence du traitement par l'acide chlorhydrique la combinaison basique de cuivre se convertit en bichlorure de cuivre neutre de couleur verte, qui en présence de la potasse se change en chlorure de potassium et en hydrate de bioxyde de cuivre bleu (bleu de Brême).

6° Lorsque le tout a pris une consistance assez épaisse on l'abandonne pendant un ou deux jours, puis on élimine du précipité la potasse et le chlorure de potassium en l'agitant plusieurs fois avec de l'eau et en décantant celle-ci ; on conserve pendant quelques semaines sur des étamines le précipité humide, on l'expose au contact de l'air et enfin on le comprime, on le coupe et on le dessèche à une température qui ne doit pas dépasser 30 à 33°, parce que à une plus haute température l'eau d'hydratation se dégagerait et le bleu de Brême se transformerait en bioxyde de cuivre brun-noir.

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

1° On mélange 15 kilogrammes de cuivre en feuilles coupé en petits morceaux avec 50 kilogrammes de sel marin préalablement humecté avec 15 kilogrammes d'acide sulfurique étendu de trois fois son volume d'eau ; de l'acide chlorhydrique est alors mis en liberté, et avec le concours de l'air cet acide transforme le cuivre d'abord en bichlorure et ensuite en protochlorure, aux dépens duquel se produit, par une nouvelle oxydation, le bichlorure de cuivre basique que l'on décompose par la lessive de potasse suivant la manière indiquée. 2° D'après *Habich*, on arrose le cuivre en feuilles avec une dissolution de battitures de cuivre (cendres de cuivre) dans l'acide chlorhydrique pur, afin de former la combinaison basique de chlorure de cuivre. 3° On mélange de l'azotate neutre de cuivre avec du carbonate de potassium ou de sodium en quantité insuffisante pour la décomposition complète ; le précipité floconneux de carbonate de cuivre qui se forme d'abord se transforme peu à peu, en abandonnant de l'acide carbonique, en *azotate basique de cuivre* $\text{Cu}(\text{Az O}^3)^2 + \text{Cu}(\text{OH})^2$, qui se dépose sous forme d'une poudre verte pesante. On arrose ce sel avec une dissolution d'oxyde de zinc dans la potasse et l'on obtient une couleur bleu-foncé, très-peu cohérente, couvrant bien et qui est formée de zincate de cuivre contenant une petite quantité d'azotate de cuivre extrêmement basique. 4° On obtient un

bleu de Brème magnésifère en précipitant une dissolution de sulfate de cuivre, de sulfate de magnésium et d'un peu de bitartrate de potassium avec du carbonate de potassium ; dans ce but, on verse la dissolution des premières substances dans la solution de carbonate de potassium et l'on emploie un excès de cette dernière.

Vert de Casselmann. — La belle couleur verte exempte d'arsenic — le *vert de Casselmann* — découverte en 1865 par *W. Casselmann* se prépare en mélangeant une dissolution bouillante de sulfate de cuivre avec une solution également bouillante d'un acétate alcalin. Le précipité qui prend naissance est un sel de bioxyde de cuivre basique ayant pour formule $\text{Cu SO}_4 + 3\text{Cu}(\text{OH})_2 + 4\text{H}_2\text{O}$. Desséchée et réduite en poudre, cette couleur constitue, après le vert de Schweinfurt, la plus belle de toutes les couleurs de cuivre, aussi doit-on beaucoup recommander de l'employer à la place des couleurs de cuivre arsenicales.

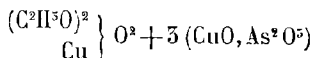
Vert minéral et bleu minéral. — Le *vert minéral* ou *vert de Scheele* n'est plus maintenant que rarement employé ; c'est une couleur qui couvre peu et qui est essentiellement formée d'hydrate d'oxyde de cuivre et d'arsénite de cuivre. On l'obtient en mélangeant une dissolution de 1 kilogramme de sulfate de cuivre pur exempt de fer dans 12 litres d'eau avec une solution de 550 grammes d'acide arsénieux et 1 kilogramme de carbonate de potassium dans 8 litres d'eau, et l'on favorise la réaction en agitant continuellement. Le précipité vert d'herbe qui s'est formé est lavé avec de l'eau chaude, puis desséché. *Habich* a proposé de précipiter le liquide qui contient l'acide arsénieux et le sulfate de cuivre non pas avec de la soude ou de la potasse caustiques ou carbonatées, mais avec du zincate de potassium ; on obtient une couleur qui, il est vrai, est plus claire, mais qui est extrêmement brillante. On désigne quelquefois sous le nom de *vert minéral* de la malachite ou même de l'hydrate d'oxyde de cuivre basique finement pulvérisé.

Bien que l'on comprenne généralement sous le nom de *bleu minéral* les variétés claires de bleu de Berlin mélangées avec de l'argile ou du kaolin, etc., d'autres auteurs désignent par ce nom ou par celui de *bleu de montagne* (*cedres bleues*) une couleur bleue, que l'on préparait autrefois dans le Tyrol et à Chessy près Lyon en réduisant en poudre et en soumettant à la lévigation les morceaux les plus purs de l'azurite (cuivre carbonaté bleu, $2\text{CuCO}_3 + \text{Cu}(\text{OH})_2$). Il paraît que maintenant on le prépare en précipitant une solution d'azotate de cuivre avec de la chaux caustique, ou d'après d'autres indications avec de la potasse, et en nuanciant le précipité encore humide, mais lavé, avec de la craie, du plâtre ou du spath pesant. En France, une partie du bleu de montagne est vendue encore humide sous forme d'une pâte. Les couleurs bleues que l'on rencontre dans le commerce en morceaux quadrangulaires ou en tables carrées sous le nom de *cedres bleues artificielles* se préparent en précipitant à froid une solution de 100 parties de sulfate de cuivre et de 12 parties $1/2$ de chlorure d'ammonium au moyen d'un lait de chaux obtenu avec 50 parties de chaux. Ces couleurs sont formées d'hydrate

d'oxyde de cuivre et de sulfate de calcium et leur composition est représentée par la formule $2(\text{CaSO}_4, 2\text{H}_2\text{O}) + 3\text{Cu}(\text{OH})_2$. Elles ont une nuance bleue plus pure que le bleu de Brême, et elles couvrent assez bien avec l'eau, mais peu avec l'huile.

Bleu à l'huile. — Le bleu à l'huile (*bleu Horace Vernet*), qui, broyé avec des huiles et des vernis, donne une magnifique couleur bleu-violet, est formé par du sulfure de cuivre (Cu S). On emploie soit le sulfure de cuivre qui se rencontre dans la nature sous forme de *covelline*, soit le sulfure de cuivre préparé artificiellement par fusion. On obtient le bleu à l'huile en fondant du cuivre métallique finement divisé avec du sulfure de potassium et en traitant la masse fondue avec de l'eau : le sulfure de cuivre reste sous forme de petits cristaux bleuâtres brillants, qui, après dessiccation, sont finement pulvérisés.

Vert de Schweinfurt. — Le vert de Schweinfurt est la plus belle et la plus recherchée, mais aussi la plus dangereuse de toutes les couleurs de cuivre; cette couleur porte aussi les noms de *vert de Vienne*, *vert de Kirchberger*, *vert de Neuwied*, *vert de Mitis*, *vert impérial*, *vert de perroquet*, etc., etc., suivant que le vert de Schweinfurt proprement dit est pur ou qu'il est nuancé avec du spath pesant, du sulfate de plomb et du jaune de chrome. La composition et la méthode de préparation du vert de Schweinfurt étaient un secret de fabrique jusqu'à ce que *J. v. Liebig* et, après lui, *Braconnot*, eurent fait connaître la manière de le préparer. D'après les analyses d'*Ehrmann*, le vert de Schweinfurt est à l'état pur une combinaison d'acétat neutre de cuivre et d'arsénite de cuivre, suivant la formule



et il contient pour 100 parties :

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

D'après l'indication d'*Ehrmann*, on dissout dans l'eau, dans des vases séparés, des poids égaux d'acide arsénieux et de verdet, et l'on mélange l'une avec l'autre les solutions concentrées bouillantes. Il se forme immédiatement un précipité floconneux vert olive d'arsénite de cuivre, tandis que le liquide contient de l'acide acétique libre. Si l'on abandonne au repos le précipité contenu dans le liquide, il diminue de volume et devient dense et cristallin; en même temps il se produit dans ce précipité des portions vertes, qui augmentent de plus en plus, jusqu'à ce que dans l'espace de quelques heures il se soit transformé en une masse granuleuse cristalline d'un vert intense. Cette nouvelle combinaison est le vert de

Schweinfurt; on filtre pour la séparer du liquide et on la lave; elle paraît se produire de la manière suivante : pour chaque quantité de 4 molécules d'arsénite de cuivre, 1 molécule d'acide arsénieux devient libre, et une quantité équivalente d'acide acétique entre en combinaison. L'indication de *Braconnot*, de préparer le vert de Schweinfurt à l'aide du *sulfate de cuivre*, est maintenant suivie dans les fabriques avec quelques modifications. D'après ce chimiste, on dissout 15 kilogrammes de sulfate de cuivre dans une très-petite quantité d'eau bouillante et l'on mélange la solution bouillante avec une solution concentrée également bouillante d'arsénite de potassium ou de sodium contenant 20 kilogrammes d'acide arsénieux. Il se forme immédiatement un précipité vert sale. En ajoutant au liquide 15 litres de vinaigre de bois concentré ou une quantité suffisante pour qu'il sente l'acide acétique, le précipité se transforme en vert de Schweinfurt, qu'on filtre et qu'on lave immédiatement avec de l'eau bouillante, afin d'empêcher que de l'acide arsénieux se sépare et qu'il se mélange à la matière colorante. Par conséquent, il importe dans la fabrication du vert de Schweinfurt de préparer, aussi économiquement que possible, par voie humide, de l'arsénite neutre de cuivre, et de transformer celui-ci par digestion dans l'acide acétique étendu en une combinaison d'acide arsénieux, d'acide acétique et d'oxyde de cuivre.

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

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

Bleu égyptien. — Le *bleu égyptien*, belle couleur bleue connue des anciens Égyptiens, contient, d'après *H. de Fontenay* (1874):

Acide silicique.	70,25
Bioxyde de cuivre.	16,44
Peroxyde de fer et alumine.	2,56
Chaux.	8,55
Soude.	2,83
	100,23

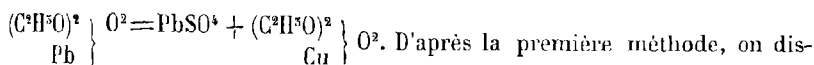
On obtient cette couleur artificiellement en fondant ensemble à 1000° (sans dépasser ce point) un mélange intime de 70 parties de sable blanc, de 15 parties de bioxyde de cuivre, de 25 parties de craie et de 6 parties de carbonate de sodium sec.

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

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

d'une autre manière; ainsi par exemple, à Grenoble on humecte des plaques de cuivre avec du vinaigre et on les expose dans un lieu chaud, ou bien, comme en Suède, on dispose par couches des plaques de cuivre et des morceaux de flanelle trempée dans le vinaigre; ce vert-de-gris a une couleur *verte* et il a pour formule $\left. \begin{matrix} (C^2H^3O)^2 \\ Cu \end{matrix} \right\} O^2, 2Cu(OH)^2$. — Le *vert-de-gris neutre*

s'obtient 1° en dissolvant le sel basique dans l'acide acétique; 2° en décomposant le sulfate de cuivre par l'acétate neutre de plomb $CuSO^4 +$



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

On emploie les deux espèces de vert-de-gris comme couleurs à l'huile et à l'aquarelle¹, pour la préparation des couleurs de cuivre (vert de Schweinfurt), dans la teinture et dans l'impression des tissus, dans la dorure et depuis quelque temps pour la préparation de l'acide acétique.

PLOMB

Pb = 207 ; densité = 11.57.

État naturel du plomb. — Le plomb est connu depuis les temps les plus anciens. Dans la nature on ne le rencontre que très-rarement à l'état natif, mais souvent combiné avec le soufre sous forme de *galène*, plomb sulfuré (PbS) et de *bourbonite* (antimoine sulfuré plombo-cuprifère). Ce dernier minerai est formé de 41,77 de plomb, 12,76 de cuivre, 26,01 d'antimoine et 19,46 de soufre ($5\text{Cu}^2\text{S}, \text{Sb}^2\text{S}^3 + 2[3\text{PbS}, \text{Sb}^2\text{S}^3]$), et il est traité pour plomb et pour cuivre. Il se trouve en outre sous forme de *plomb carbonaté* (cérusite, plomb blanc; PbCO^3), de *plomb phosphaté* (pyromorphite, plomb vert; $3[\text{Pb}^2\text{O}^3, 3\text{PbO}] + \text{PbCl}^2$), de *plomb arséniaté* (mimétésite, $3[\text{As}^2\text{O}^5, 3\text{PbO}] + \text{PbCl}^2$); *plomb sulfaté* (anglésite; PbSO^4), de *plomb molybdaté* (plomb jaune; PbMoO^4) et de *plomb chromaté* (crocoïte, plomb rouge; PbCrO^4).

[La France renferme des mines de plomb assez nombreuses réparties dans seize départements. Les principaux gisements se trouvent dans le

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

Puy-de-Dôme, à Pontgibaud; dans le Finistère, à Poullaouen et à Huelgoat, et dans la Lozère, à Vialas. La production totale des mines de plomb s'est élevée en 1875 à 8,977,200 kilogrammes, représentant, au prix moyen de 35 fr. 85 les 100 kilogrammes, une valeur de 3,217,976 francs; la consommation ayant été la même année de 18,180,400 kilogrammes, la France a dû emprunter à l'étranger l'excédant de 9,205,200 kilogrammes.

Les autres pays de l'Europe les plus riches en minerais de plomb sont l'Angleterre, l'Espagne, l'Allemagne, la Hongrie et l'Italie. L'Amérique contient également un grand nombre de mines de plomb (Illinois, Missouri, Wisconsin, Potosi).]

Extraction du plomb. — On extrait ordinairement le plomb de la *galène*. Celle-ci (qui renferme 86,57 de plomb et 13,43 de soufre et toujours un peu d'argent⁴) est de couleur gris de plomb et elle possède un éclat tout à fait métallique; elle cristallise en cubes, elle est cassante et possède un poids spécifique 7,75. Outre qu'elle est employée pour l'extraction du plomb, elle sert aussi, réduite en poudre fine (*alquifoux*), pour vernir la poterie commune, pour la préparation du blanc de plomb de *Pattinson*, pour polir les objets de bijouterie et comme sable à poudrer. La galène s'emploie aussi depuis quelque temps pour la préparation du platine pur avec les minerais de ce métal.

[Les nombreux procédés usités pour l'extraction du plomb de la *galène* peuvent être rangés en quatre classes :

1° *Méthode du bas-foyer* (procédé écossais, procédé américain), dans laquelle on chauffe sous le vent d'une tuyère le minerai mélangé avec un combustible (tourbe, bois vert, mélange de tourbe et de houille ou de charbon et de bois). Le soufre de la galène brûle en se transformant en acide sulfureux et le plomb métallique se sépare. La méthode est simple, mais elle entraîne des pertes assez fortes et est très-insalubre; aussi est-elle généralement abandonnée.

2° *Méthode par précipitation*. Elle est basée sur la manière dont se comporte le fer métallique en présence du sulfure de plomb. Si l'on chauffe du sulfure de plomb avec du fer métallique, il se forme du sulfure de fer et du plomb métallique ($PbS + Fe = FeS + Pb$.)

3° *Méthode par grillage et réaction*. L'extraction du plomb par cette méthode est basée sur la manière dont se comportent l'oxyde de plomb et le sulfate de plomb en présence de la galène. Lorsqu'on grille celle-ci à l'air,

⁴ La teneur en argent des différentes galènes s'élève aux chiffres suivants :

Galène du Yorkshire	0,05	p. 100
— du Northumberland	0,14	—
— de l'île de Man	1,48	—
— du Portugal	0,12 à 2,04	—
— de la France	1,58 à 3,48	—
— de la Sardaigne	0,05 à 0,22	—
— de la Suède (Sala)	7,69	—
— du Groënland	1,08	—
— de la Silésie supérieure	0,02 à 0,52	—

une partie se transforme en oxyde de plomb et en acide sulfureux et il se produit en même temps du sulfate de plomb. Si maintenant on élève la température, le soufre de la galène non décomposée est oxydé aux dépens de l'oxygène du sulfate et de l'oxyde de plomb; de l'acide sulfureux se dégage et du plomb métallique devient libre ($3 \text{PbO} + \text{PbS} = 4 \text{Pb} + \text{SO}^2 + \text{O}$; $\text{PbSO}^4 + \text{PbS} = 2 \text{Pb} + 2 \text{SO}^2$). S'il y a un excès de galène, il se forme un sous-sulfure de plomb (Pb^2S), duquel s'échappe (ressue) du plomb métallique, en même temps que le résidu devient plus sulfuré ($2 \text{Pb}^2\text{S} = 2 \text{PbS} + 2 \text{Pb}$). A cette classe appartiennent les *procédés anglais, carinthien, breton*, etc.

4^e *Méthode par grillage et réduction.* Les minerais sulfurés sont d'abord grillés aussi complètement que possible et ensuite réduits dans des fours à cuve au moyen de charbon, avec addition de fondants (chaux, oxyde de fer, quelquefois sulfate de baryum et spath fluor). On se sert de cette méthode en France, à Vialas, à la Pise, à Pontgibaud et à Saint-Louis, en Allemagne, à Stolberg et à Freiberg.

Enfin, il existe encore une autre méthode (*méthode mixte*) qui tient le milieu entre la réduction et la précipitation, et qui consiste à griller incomplètement la galène et à la traiter ensuite par le fer. Elle est suivie à Ems, à Freiberg et à Przibram (Bohême.)

Méthode par précipitation. — La galène, préalablement débarrassée de la gangue par fusion ou par lévigation, est mélangée avec de la grenaille de fer, — que l'on obtient en versant dans de l'eau de la fonte en fusion, — et fondue dans un fourneau à cuve. On obtient du *plomb métallique* (plomb d'œuvre)¹ et une *matte plombeuse*²; celle-ci est essentiellement formée de sulfure de fer, de sulfure de plomb et d'un peu de sulfure de cuivre.

Les figures 37, 38 et 39 représentent un fourneau de fusion. AB est la cuve, C le foyer et D le creuset qui, comme le montre le dessin, sort en partie du fourneau. Au moyen d'un canal, le métal liquide peut être con-

¹ D'après *Th. Richter*, le plomb d'œuvre des fours à cuve de Freiberg offre la composition suivante :

	MÜLDENERHÜTTE	HAISBRÜCK
Plomb.	97,56	96,69
Argent.	0,45	0,55
Cuivre.	0,57	0,20
Fer.	0,07	0,06
Arsenic }	1,52	1,50
Antimoine }		
	100,19	99,49

² La matte plombeuse de Freiberg contient en moyenne :

Plomb.	27,0
Fer.	39,0
Cuivre.	10,0
Argent.	2,0
Soufre.	22,0
	100,0

duit de D dans un second creuset E (fig. 39). Les gaz qui se dégagent de la cuve par le guculard G traversent, avant d'arriver dans la cheminée T, des chambres où se déposent les particules de minerai entraînées par le vent de la soufflerie injecté par O. Le mélange des minerais additionnés de grenaille de fer est avec le combustible disposé par couches alternatives dans le fourneau. Les produits liquides se rassemblent dans le creuset D. Les produits sont, outre des scories, du plomb argentifère

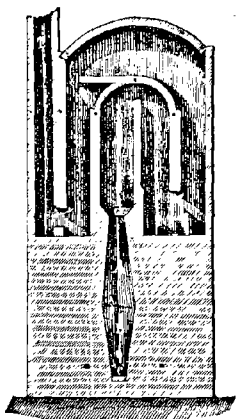


Fig. 37.

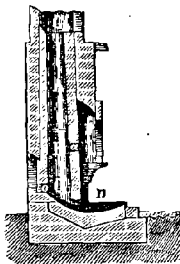


Fig. 58.

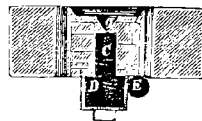


Fig. 39.

Four pour le traitement de la galène par le fer.

et une *matte plombeuse* contenant par 100 kilogrammes 50 kilogrammes et plus de plomb et 3 kilogr. et plus d'argent, ainsi qu'une proportion de cuivre plus ou moins grande. On laisse couler les scories à mesure qu'elles se forment sur un plan incliné, jusqu'à ce que le creuset soit rempli des autres produits. A l'aide d'une tige de fer on ouvre ensuite le trou de coulée, c'est-à-dire l'orifice du canal qui conduit dans le deuxième creuset E placé plus bas, afin d'y faire arriver les produits. Dans ce creuset la masse fondue se divise en deux couches; on enlève la couche supérieure qui est la *matte plombeuse* solidifiée sous forme de disque, et le plomb (plomb d'œuvre) qui se trouve en dessous est soumis au pattinsonage ou à la désargentation par le zinc. Suivant la quantité et la qualité des métaux contenus dans la *matte*, on la grille et on la traite pour sulfate de cuivre ou pour cuivre de ciment, ou bien on la fond avec des scories de plomb riches et des grenailles de fer et on la traite pour plomb.

[L'emploi du fer métallique pour la précipitation du plomb est assez coûteuse, c'est pourquoi on lui a substitué, depuis quelques années, des matières ferrugineuses oxydées, minerais de fer, scories d'affinage, etc. Pendant la fonte, l'oxyde de fer passe à l'état de fer métallique et celui-ci déplace le plomb de la galène. Mais l'opération ne peut pas avoir lieu dans le four qui vient d'être décrit; les parois de la cuve et les tuyères seraient rapidement détruites, sous l'influence des silicates métalliques, à la haute température qui se développe. Pour éviter ces inconvénients, et pour rendre pratique le nouveau procédé, on a été conduit à employer (absolument comme dans le feu de finerie décrit et représenté page 56) des

tuyères entourées d'un courant d'eau continu et des caisses à eau froide pour refroidir les parois du four. Ces dispositions se trouvent réalisées dans le four *Raschette*, employé à Altenau, à Lauthenthal, à Ems, etc.]

Méthode par grillage et réaction. — Procédé anglais. Le procédé anglais pour l'extraction du plomb de la galène nécessite l'emploi d'un *four à réverbère avec une sole munie d'une excavation*. La disposition ordinaire des fours à réverbère usités pour la fonte des minerais de plomb dans le Derbyshire et le Cumberland est indiquée par la figure 40. La sole B, qui est formée avec des scories, repose sur un mur massif; sa surface offre une inclinaison générale dirigée vers le côté où s'opère la coulée. Là se trouve l'ouverture de coulée et dans la partie la plus basse de celle-ci le trou de coulée, par lequel sort le plomb pour arriver dans le creuset extérieur. Le four est muni de six portes *ooo*, dont trois se trouvent sur le côté où s'effectue la coulée et un nombre égal sur

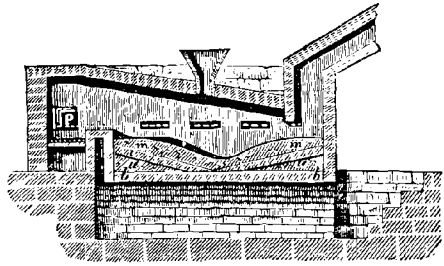


Fig. 40. — Four pour le traitement de la galène, par la méthode anglaise.

le côté postérieur. Les minerais à traiter sont introduits dans le four à l'aide d'une ouverture T en forme d'entonnoir et qui peut être fermée. Ordinairement on charge à la fois 800 kilogrammes de minerais, que l'on traite dans l'espace de 6 à 7 heures. F est la grille sur laquelle on brûle de la houille introduite par la porte P; le poids du combustible employé est égal à la moitié environ du poids du minerai. La flamme et le courant d'air chaud, après avoir parcouru le four de A' en A s'échappent par A pour se rendre dans le conduit C, qui les amène dans de longues chambres de condensation où se déposent les matières entraînées mécaniquement ou volatilisées. Le minerai est étendu uniformément sur la sole. On ferme ensuite les portes du four, afin que celui-ci s'échauffe. Au bout de deux heures, on les ouvre jusqu'à ce que la vapeur qui remplit le four ait disparu, on les ferme de nouveau et l'on produit un feu vif. Plus tard on ouvre les portes pour la deuxième fois et l'on brasse le minerai avec un ringard que l'on introduit successivement par les différentes ouvertures. La masse est maintenant pâteuse et le plomb s'écoule de tous côtés. On continue le brassage pendant environ une heure et la masse commence à devenir demi-liquide. On favorise cette tendance à devenir liquide en ajoutant du spath fluor. Aussitôt qu'elle est complètement liquide, on laisse écouler la couche supérieure de la scorie. On solidifie cette scorie en l'arrosant avec de l'eau. On la désigne sous le nom de scorie blanche; elle est de couleur blanche ou gris clair, elle a un aspect semblable à celui de l'émail et elle contient souvent jusqu'à 22 pour 100 de sulfate de plomb. Par la porte moyenne, on projette ensuite de la houille menue, afin de solidifier les scories difficilement fusibles et encore riches res-

tées sur le métal. Enfin, on débouche le trou de coulée et le plomb s'écoule dans le creuset extérieur.

[La méthode par grillage et réaction est également employée, avec quelques modifications, dans la construction des fours et la conduite des opérations, à Bargillt (Flintshire), en Carinthie, à Tarnowitz (Haute-Silésie), au Bleiberg (Belgique), en Espagne et aux environs de Marseille.]

[**Méthode par grillage et réduction.** — A Vialas (Lozère), la galène est grillée dans un grand four à réverbère, sur la sole duquel on l'étend à l'état humide, de manière qu'elle forme une couche très-peu épaisse. On brasse la masse à l'aide d'un râble, lorsqu'elle est portée au rouge sombre; après douze heures de chauffage le grillage est terminé, le produit est alors aggloméré et retiré du four, pour être ensuite soumis à la fusion dans un four à manche avec du coke et des fondants.]

Plomb d'œuvre. — Le plomb obtenu par l'une ou l'autre des méthodes précédentes est désigné sous le nom de *plomb d'œuvre*, et il contient de l'argent, du cuivre, de l'antimoine, etc. Afin de le débarrasser de ces derniers métaux, on le soumet à la désargenteration, soit par coupellation, soit par pattinsonage, soit par traitement avec le zinc, d'après le procédé de *Cordurié* (Voy. *Argent*).

[Lorsque le plomb d'œuvre ne contient qu'une quantité très-faible d'argent, on se contente de le soumettre à un simple *raffinage*, qui consiste à le faire refondre dans un four à réverbère ou dans de grandes chaudières; mais quand le métal est très-impur (s'il contient du soufre, du fer, du cuivre, de l'arsenic, de l'antimoine, et surtout du zinc), on est obligé, avant de le livrer au commerce, ou même avant de le désargenter (dans le cas où la teneur en argent permet l'extraction de ce métal), de lui faire subir une fusion oxydante sous l'influence de l'air dans un four à réverbère.]

Révivification de la litharge. La litharge produite dans la coupellation est employée telle quelle ou bien est transformée en plomb métallique par la *révivification*. La révivification de la litharge s'effectue dans un fourneau à réverbère sur la sole duquel on dispose par couches la litharge avec du charbon. Le plomb obtenu par cette voie contient fréquemment du cuivre, de l'antimoine et même un peu d'argent. Il est pour cette raison moins mou (*plomb dur*) que le plomb préparé avec de la litharge pure (*plomb mou*).

Les analyses suivantes, effectuées par *Reich*, montrent la composition des différentes sortes de plomb de Freiberg :

	PLOMB			PLOMB ANTIMONIFÈRE	
	D'ŒUVRE BRUT	RAFFINÉ	DUR	I	II
Plomb	97,72	99,28	87,60	90,76	87,60
Arsenic.	1,56	0,16	7,90	1,28	0,40
Antimoine.	0,76	traces.	2,80	7,51	11,60
Fer.	0,07	0,05	traces.	0,15	traces.
Cuivre.	0,25	0,25	0,40	0,55	traces.
Argent.	0,49	0,55	—	—	—

Propriétés du plomb. — Le plomb *raffiné* ou le plomb *pattinsoné*, tel qu'il se rencontre dans le commerce, offre une couleur gris clair caractéristique. Il a généralement peu de tendance à prendre une structure cristalline et sa cassure présente un aspect uniforme et fondu; cependant dans certaines opérations métallurgiques on l'obtient cristallisé sous des formes appartenant au système tesselaire (combinaison du cube et de l'octaèdre), c'est ce qui a lieu par exemple dans le pattinsonage. Le plomb se distingue par sa mollesse et sa flexibilité, aussi possède-t-il une malléabilité assez grande; mais il n'a qu'une faible ténacité. Récemment raclé ou coupé, il offre un vif éclat, qui se perd promptement au contact de l'air. Il laisse de fortes traces sur les mains, le papier et le linge. La dureté n'est pas beaucoup augmentée par le travail. Le poids spécifique du plomb raffiné et pattinsoné est égal à 11,37; celui du plomb fondu à 11,352 et celui du plomb laminé à 11,358. La pureté du plomb préparé avec les minerais est presque toujours plus ou moins altérée par d'autres métaux. Les métaux étrangers que l'on y rencontre ordinairement sont le cuivre et l'antimoine, rarement l'arsenic, et le zinc en petite quantité, encore plus rarement le fer. Une autre impureté fréquente du plomb est l'oxyde de plomb, dont on trouve de petites quantités mélangées avec le métal; la présence de cet oxyde diminue considérablement la malléabilité et la ténacité du plomb, mais augmente sa résistance à la pression. Par conséquent lorsque le plomb doit être employé pour supporter des charges, la présence de l'oxyde dans le métal est avantageuse. Si c'est au contraire la malléabilité qui doit être prise en considération, comme lorsqu'il s'agit de fabriquer des feuilles de plomb, il faut éviter lors de la fusion la formation de l'oxyde. Le plomb appartient aux métaux facilement fusibles, il fond dès la température de 327°; il se solidifie tranquillement et avec une surface concave. Chauffé presque jusqu'à son point de fusion, il devient cassant et il se brise sous l'influence d'un fort coup de marteau. Lorsqu'on le chauffe au rouge blanc intense à l'abri de l'air, il se produit dans sa masse un mouvement d'ébullition et il donne des vapeurs. Le plomb ne peut être limé que difficilement, parce que les particules du métal détachées par la lime bouchent, à cause de leur mollesse, les cavités de l'instrument. Le plomb absorbe tout au plus 1,5 pour 100 de zinc et 0,07 pour 100 de fer, mais il absorbe d'autant plus de cuivre que la température est plus élevée.

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

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

Fabrication du plomb de chasse. — Le *plomb de chasse* ou *plomb granulé*, considéré au point de vue de sa préparation, offre cela d'intéressant que pour lui donner sa forme on n'a pas besoin de moules, puisque les différents grains qui le constituent ne sont autre chose que des gouttes de plomb solidifiées. La fabrication du plomb de chasse comprend cinq opérations différentes : 1° la fusion du plomb; 2° la granulation du métal fondu; 3° le triage des grains de plomb suivant leur grosseur; 4° la séparation des grains irréguliers des grains ronds; 5° le lissage.

Dans la fabrication du plomb de chasse on n'emploie pas de plomb pur, mais toujours du plomb allié avec de petites quantités d'arsenic, qui donne au plomb la propriété d'être facilement granulé. La quantité de l'arsenic à ajouter varie avec la qualité du plomb employé; on en ajoute ordinairement 0,3 à 0,8 pour 100. Une proportion trop grande produit des grains lenticulaires, une proportion trop petite des grains allongés. On ajoute l'arsenic en nature ou bien sous forme de sulfure d'arsenic ou d'acide arsénieux. Si l'on se sert d'acide arsénieux, on couvre la surface du plomb fondu avec de la poussière de charbon et l'on élève immédiatement la température jusqu'au rouge. L'arsenic est enveloppé dans du papier grossier; après l'avoir placé dans une corbeille de fil de fer, on l'introduit dans le plomb fondu et l'on agite bien. Pour *granuler* le plomb on se sert de chaudières de tôle à fond plat (*moules à dragée*), muni comme les cribles de trous ronds d'égal diamètre. Si l'on versait simplement le plomb dans le moule, les grains prendraient une forme beaucoup plus ovale que ronde. C'est pourquoi il faut qu'il se trouve dans le moule une matière poreuse, qui s'applique solidement contre la paroi et qui maintienne le plomb liquide à une température telle qu'il puisse couler à travers les pores ni trop facilement, ni trop difficilement. Les crasses qui se forment sur le plomb fondu sont très-convenables pour cet usage. Le métal liquide est obligé de se frayer un passage à travers les crasses et il s'écoule en gouttes isolées par les trous du moule, et pendant qu'il tombe librement, il prend la forme globuleuse, comme le ferait tout autre liquide. La température que doit avoir le plomb fondu varie avec le numéro du grain; pour le gros grain elle doit être telle qu'un brin de paille plongé dans le bain soit à peine bruni. On élève une construction en forme de tour et d'une hauteur convenable, sur le sommet de laquelle se trouvent les moules à dragée. Au lieu d'une tour on peut aussi se servir d'un puits profond ou d'une autre cavité. Les grains de plomb solidifiés pendant la chute sont reçus dans un vase contenant de l'eau, qui tient en dissolution 0.025 pour 100 de sulfure de sodium, afin d'empêcher, par la formation d'une mince couche de sulfure de plomb, que les grains de plomb s'oxydent au contact de l'air. En se basant sur un principe tout à fait différent, on prépare le *plomb granulé* dit *centrifuge*. L'appareil nécessaire pour cela se compose d'un disque horizontal fixé sur un axe vertical, et muni d'un rebord formé

d'une feuille de laiton percée de trous comme un crible; on imprime au disque un mouvement tel que son bord ait une vitesse de 333 mètres par minute et l'on verse dessus l'alliage de plomb fondu. Par suite de la force centrifuge, le métal s'échappe par les trous de la feuille de laiton sous forme de grains réguliers brillants et d'égale grosseur, et ceux-ci sont lancés sur un écran de toile placé autour du disque, sans devenir ovales ou cylindriques. L'air qui est aussi mis en mouvement centrifuge et qui se renouvelle avec une grande rapidité, solidifie les grains avant qu'ils arrivent au contact de l'écran. Les grains qui se produisent en traversant un seul et même moule ne sont pas d'égale grosseur. C'est pourquoi on les *trie* à l'aide d'un crible muni de trous ronds. Lorsque les grains sont triés d'après leur grosseur, il faut encore *séparer* ceux qui ne sont pas complètement ronds ou qui ont un autre défaut. On se sert dans ce but d'une longue table à rebords un peu inclinée vers l'horizon, sur les côtés de laquelle sont pratiquées des cannelures et qui est animée d'un mouvement de va-et-vient dans le sens horizontal. Les grains ronds tombent dans une caisse, qui est préparée pour les recevoir, tandis que les grains défectueux, pyriformes, restent sur place ou bien glissent latéralement dans les cannelures et de là dans une caisse particulière. La dernière opération est le *lissage*. Dans ce but, on introduit les grains de plomb avec du graphite (6 parties de graphite pour 100,000 de plomb) dans un tonneau qui se meut autour d'un axe de fer horizontal, et qu'on fait tourner jusqu'à ce que le plomb ait acquis le degré nécessaire de poli et d'éclat. A la place du graphite, on a employé en Angleterre du mercure ou de l'amalgame d'étain pour recouvrir les grains de plomb, auxquels ces substances communiquent un reflet blanc passager; mais le mercure élève le prix de fabrication, sans améliorer le produit. Si l'on exigeait que les grains de plomb eussent une couleur blanche ou analogue au bronze, il serait peut-être plus convenable, lors du lissage, d'ajouter dans le tonneau, au lieu de graphite, de la poudre de bronze. Dans la fabrication du plomb granulé il y a une perte de métal d'environ 2 pour 100. On prépare ordinairement 10 grosseurs différentes, du n° 0, qui est le plus gros, au n° 14 ou 15, qui est le plus fin. Les grains les plus fins portent le nom de *çendrée*, les plus gros (de la grosseur d'un pois) celui de *chevrotines*.

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

Statistique de la production du plomb. — La production du plomb s'élève à peu près aux chiffres suivants (1875) :

Empire d'Allemagne.	55,000,000	kilogr.
Espagne.	61,600,000	—
France.	20,000,000	—
Belgique.	11,250,000	—
Italie.	37,500,000	—
Autriche-Hongrie.	10,000,000	—
Suède.	600,000	—
Russie.	1,200,000	—
Grande-Bretagne.	77,500,000	—
	<hr/>	
	274 700 000	kilogr.

[En France, les principaux centres de l'extraction du plomb se trouvent dans les départements des Bouches-du-Rhône, de la Loire-Inférieure (à Coueron), de la Lozère, du Gard, du Puy-de-Dôme et du Pas-de-Calais (à Biache-Saint-Vaast, près d'Arras). La production, qui s'est élevée, en 1875, à 25,650,800 kilogrammes, représente, au prix moyen de 56 fr. 22 c. les 100 kilogrammes, une valeur de 13,296,594 francs. La quantité du plomb consommé ayant été, pendant cette même année, de 50,248,000 kilogrammes, l'industrie française a dû emprunter à l'étranger (à l'Espagne et à l'Angleterre) la différence de 26,597,200 kilogrammes.]

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

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

Le *massicot* (oxyde jaune de plomb) est une poudre jaune ayant souvent un reflet rougeâtre et que l'on obtient soit en chauffant du carbonate ou de l'azotate de plomb, soit en calcinant du plomb au contact de l'air. Avant la connaissance du chromate de plomb, le massicot était employé comme couleur jaune. A la chaleur rouge, cet oxyde fond facilement en une masse vitreuse (*crystal*), qui dans la plupart des cas est un mélange de plomb fondu et de silicate de plomb.

La *litharge* est de l'oxyde de plomb fondu cristallisé, et on l'obtient comme produit métallurgique lors de l'extraction par coupellation de l'argent du plomb riche provenant du pattinsonage. Elle contient toujours des quantités plus ou moins grandes d'oxyde de cuivre; un peu d'oxyde d'antimoine, ainsi que de petites quantités d'oxyde d'argent, enfin quelquefois du plomb métallique (*Wittstein* y aurait trouvé 1,25 — 3,10 de plomb). Par digestion avec une solution de carbonate d'ammonium, on peut la débarrasser de l'oxyde de cuivre qui s'y trouve mélangé. [La litharge est en lamelles cristallines brillantes, de couleur jaune rougeâtre (*litharge jaune, litharge d'argent*) ou rouge vif (*litharge rouge, litharge d'or*), suivant qu'elle s'est refroidie rapidement ou lentement. On distingue dans le commerce trois sortes de litharges : la *litharge anglaise*, la *litharge de France* et la *litharge d'Allemagne ou de Hambourg*; la première est la plus estimée, parce qu'elle ne renferme que des traces de fer et de cuivre.]

L'oxyde de plomb absorbe l'acide carbonique de l'air; à l'état fondu il se combine facilement avec la silice et les silicates et il forme avec ces derniers des verres facilement fusibles. Il se dissout dans l'acide acétique, dans l'acide azotique, dans l'acide chlorhydrique très-étendu, ainsi que dans les lessives bouillantes de potasse et de soude. Il est insoluble dans les carbonates d'ammonium, de potassium et de sodium. On l'emploie dans la fabrication du verre pour la préparation du cristal, du flint-glass et du strass, pour le vernissage des poteries, et comme fondant dans la peinture sur porcelaine et sur verre; il sert aussi pour la préparation du vernis à l'huile de lin et à l'huile d'œillette, de l'emplâtre de plomb (oléate de plomb), du mastic, du minium et de l'acétate de plomb. On emploie pour préparer le stannate de sodium une dissolution d'oxyde de plomb dans la soude (plombate de sodium); ce liquide sert en outre pour teindre en noir la corne (notamment dans la fabrication des peignes, afin de donner à la corne ordinaire l'aspect de la corne de buffle ou quelquefois l'aspect de l'écaille), et les poils (dans ce but on ne l'emploie qu'en dissolution très-étendue), ainsi que dans la métallo-chromie pour iriser la surface du laiton et du bronze.

Minium. — Le *minium* est une combinaison de protoxyde et de peroxyde de plomb ($Pb^2O^4 = PbO^2 + 2PbO$). On prépare le minium en chauffant en présence de l'air du protoxyde de plomb dans un fourneau. Le fourneau employé dans ce but est un four à réverbère dont la sole est pavée avec des briques; sur cette sole on place l'oxyde de plomb et dans le foyer le combustible, dont la flamme passe au-dessus de la sole et se dirige dans la cheminée. Le courant d'air ne doit être que très faible, parce que sans cela l'oxyde de plomb fondrait et se transformerait en litharge, qui ne peut pas être changée en minium. Pendant le chauffage on brasse continuellement. Suivant *G. Mercier*, un four à moufles est bien préférable à un four à réverbère. On fabrique fréquemment le minium avec de l'oxyde de plomb que l'on a préparé avec du plomb métallique (exempt de cuivre) dans le même fourneau à réverbère; c'est ce qui a lieu dans les fabriques de *Bigaglia* à Venise, de *Roard* à Clichy, et dans l'usine à plomb de Shrewsbury, où dans les parties chaudes du fourneau on transforme le plomb en massicot, et, dans les parties moins chaudes, ce dernier en minium en agitant continuellement. Le meilleur minium s'obtient en grillant du carbonate de plomb pur à une flamme oxydante et à une température inférieure au rouge; il porte le nom de *mine orange* (*rouge de Paris*). Il est plus poreux que le minium préparé avec le plomb ou l'oxyde de plomb, et il possède une couleur plus vive. Depuis quelque temps, on prépare aussi le minium (d'après le procédé de *Burton*) en chauffant du sulfate de plomb avec du salpêtre du Chili et du carbonate de sodium, et en lessivant avec de l'eau la masse chauffée; le minium reste, tandis que le sulfate et l'azotate de sodium se dissolvent.

On se sert du minium pour la fabrication du cristal, pour la préparation de mastics pour les tubes de verre, les tuyaux de conduite de vapeur et pour boucher les joints des couvercles des chaudières; il sert aussi comme ma-

tière colorante, comme couleur à l'aquarelle et comme couleur à l'huile; dans les deux cas il couvre beaucoup, etc.

[Dans le commerce, on distingue le minium par les dénominations de *minium à un, à deux, à trois . . . feux*, suivant le nombre de fois qu'il a été chauffé, en vue de lui communiquer des tons de plus en plus riches.

Dumas (A) et *Jacquelin* (B) ont analysé les différents miniums du commerce et les ont trouvés ainsi composés :

A	1	2	3	4	5	6	7	8
Minium réel.	5,0	52,1	58,1	64,1	66,2	74,8	95,3	—
Protoxyde de plomb mêlé.	5,0	47,9	41,9	55,9	33,8	25,2	4,7	—
Bioxyde de plomb.	17,4	18,2	20,3	22,4	23,1	26,0	35,2	34,9
Protoxyde de plomb.	82,6	81,8	79,7	77,6	76,9	74,0	66,8	65,1

1. Minium de Clichy à 1 feu; 2. *id.* à 2 feux; 3. *id.* à 3 feux; 4. *id.* à 4 feux; 5. *id.* à 5 feux; 6. *id.* à 8 feux; 7. Mine orange de Clichy; 8. Minium pur.

B	1	2	3	4	5	6
Minium réel.	97,05	81,33	58,55	14,26	65,65	31,33
Protoxyde de plomb mêlé.	2,40	18,33	61,23	83,40	34,10	68,50
Acide carbonique.	0,56	0,33	0,25	2,35	0,26	0,16

1. Mine orange de Tours; 2. Minium anglais; 3. Minium allemand; 4. Mine orange clair de Clichy; 5. Minium de Tours; 6. Minium de Clichy.]

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

Acétate de plomb. — L'*acétate neutre de plomb* (*sucré de plomb, sucre de Saturne, sel de Saturne*) $\left(\begin{matrix} (C^2H^3O)^2 \\ Pb \end{matrix} \right) O^2 + 3H^2O$ se compose pour 100 parties de :

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

il cristallise en prismes à 4 pans qui se dissolvent dans 1,66 parties d'eau et 8 parties d'alcool; lorsqu'on le chauffe il se décompose en carbonate de plomb qui reste et en acétone qui se volatilise. Il forme avec l'acide sulfurique du sulfate de plomb et de l'acide acétique. Pour le préparer, on traite avec du vinaigre distillé ou du vinaigre de bois de la litharge, ou mieux encore du massicot contenu dans des chaudières de plomb ou de cuivre étamé; on évapore le liquide clarifié et on le laisse cristalliser dans des capsules

de porcelaine ou dans des caisses de bois. Avec 100 parties de litharge, on obtient 150 parties d'acétate de plomb. On emploie ce sel dans la teinture pour la préparation de l'acétate d'aluminium (*mordant rouge*), des vernis, des matières colorantes, notamment du blanc de plomb et du jaune de chrome. Il sera question de l'*acétate tribasique de plomb* (extrait de Saturne) $\left(\begin{matrix} (C^2H^3O)^2 \\ Pb \end{matrix} \right) O^2 + 2Pb(OH)^2$ à propos de la fabrication du blanc de plomb.

Céruse. — La *céruse* (*blanc de plomb, carbonate de plomb basique* de la formule $2PbCO^2 + Pb(OH)^2$) se prépare suivant différentes méthodes. On distingue les méthodes *hollandaise, allemande, française et anglaise*.

Méthode hollandaise. — La *méthode hollandaise* est basée sur la propriété qu'offre le plomb métallique de se transformer en carbonate de plomb lorsque, à une température convenable (56 à 60°), il se trouve en contact avec des vapeurs de vinaigre, de l'acide carbonique et de l'oxygène. Les moyens à l'aide desquels on peut, d'après cette méthode, fabriquer la céruse, sont différents. En Hollande et en Belgique ainsi que dans quelques fabriques allemandes, le plomb, aussi pur que possible et surtout exempt de fer, est coulé en lames minces que l'on enroule en spirale P (fig. 41) et que l'on place dans des pots A vernissés et munis intérieurement d'un rebord laissant

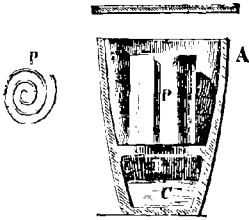


Fig. 41. — Pot à céruse avec spirale de plomb.

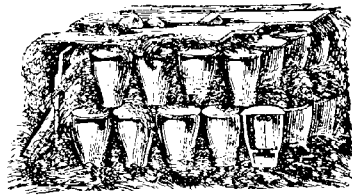


Fig. 42. — Fosse à céruse.

une ouverture centrale B pour le passage des vapeurs; au fond des pots, en C, se trouve du vinaigre ordinaire mélangé avec de la levûre de bière; les pots sont couverts avec des plaques de plomb et rangés par couches dans du fumier de cheval, ou dans de la tannée, comme cela se pratique dans quelques fabriques (fig. 42). Sous l'influence de la fermentation qui prend naissance dans le fumier, la température s'élève, le vinaigre se volatilise, et avec l'aide de l'oxygène de l'air donne lieu à la formation d'acétate basique de plomb. L'acétate basique de plomb $\left(\begin{matrix} (C^2H^3O)^2 \\ Pb \end{matrix} \right) O^2 + 2Pb(OH)^2$ est transformé en céruse et en acétate neutre de plomb par l'acide carbonique produit dans le fumier en fermentation.

Afin de multiplier les surfaces de contact, *Bezauçon* (de Paris) emploie, au lieu de plaques enroulées, des grilles de plomb, dont il dispose cinq ou six lits sur des pots moitié moins hauts que ceux destinés à recevoir les plaques, et établis dans du fumier comme précédemment.

L'opération est terminée au bout de 50 à 55 jours, ou de 45 jours, si au lieu de fumier on emploie de la tannée. Le plomb, presque entièrement converti en écailles blanches de céruse adhérentes au métal, est alors soumis à l'épluchage, opération qui a pour but de produire la séparation des écailles. L'épluchage, qui se faisait autrefois à la main, est un travail très-insalubre pour les ouvriers ; aussi est-il maintenant effectué presque partout mécaniquement, comme par exemple à Lille, dans la fabrique de *Lefebvre*, où l'on emploie dans ce but une *machine à décaper* entourée d'un bâti complètement clos. Les écailles de céruse ainsi séparées sont ensuite soumises à l'action d'un *écraseur* enfermé dans une chambre en bois, dont les joints sont garnis de peau, afin d'éviter la diffusion des poussières. Au sortir de l'écraseur, la céruse est humectée avec de l'eau et passée successivement sous huit meules horizontales ; elle est ainsi transformée en une bouillie épaisse, que l'on reçoit dans des pots de grès non vernissés (*pots de forme*), où on la fait sécher à l'étuve ; au bout de 8 à 10 jours, la céruse est dépotée et la dessiccation des pains est achevée à une température plus élevée (60 à 80°). Lorsque les pains ont conservé leur forme, on les livre tels quels au commerce ; si au contraire, ils se sont brisés pendant la dessiccation, on les pulvérise à l'aide d'un moulin et l'on expédie la poudre dans des tonneaux.

La céruse est aussi vendue sous forme de *pâte*, que l'on prépare en incorporant (à l'aide de meules horizontales ou de cylindres à empâter) le blanc de plomb avec 10 pour 100 d'un mélange d'huile d'œillette (2 parties) et d'huile de lin (1 partie). La préparation de la céruse en pâte se répand de plus en plus, et elle est très-avantageuse pour le fabricant, car elle lui permet d'économiser la mise en pots et la dessiccation.]

Méthode allemande ou des chambres. — Dans la plupart des fabriques de l'Allemagne et de l'Autriche surtout (par exemple à Klagenfurt et à Wolfsberg en Carinthie) on supprime complètement le fumier⁴. Cette méthode porte le nom de *procédé allemand* ou *des chambres*. A la place des pots, on se sert de *chambres chauffées*, où se trouvent disposées, suivant la longueur, plusieurs séries de tiges de bois placées les unes au-dessus des autres, et sur lesquelles on dépose des plaques de plomb pliées en forme de toit. Le sol des chambres est quelquefois couvert d'une couche de tan, de fruits, de marc de fruits, de marc de raisin, de lie de vin, etc., à travers lesquels filtre lentement du vinaigre. La disposition suivante est plus rationnelle : le fond de la chambre est une cuve couverte avec des planches percées de trous, dans laquelle se trouve du vinaigre chauffé. La vapeur de vinaigre pénètre dans la chambre par les trous des planches. Dans ces deux cas les lames de plomb sont peu à peu transformées en céruse de la surface à l'intérieur, et le produit brut est ensuite soumis aux manipulations indiquées précédemment. On a imaginé dans ces derniers temps un appareil à l'aide duquel on peut faire arriver dans les chambres de l'air, de la vapeur d'eau et du vinaigre,

⁴ [La suppression du fumier et de la tannée permet d'obtenir une céruse plus blanche que la céruse hollandaise, dont la pureté est toujours altérée par un peu de sulfure de plomb, produit par l'hydrogène sulfuré qui se dégage du fumier, ainsi que de la tannée.]

ainsi que de l'acide carbonique. Avec cet appareil, la fabrication est plus régulière et la qualité de la céruse plus uniforme.

Une modification des procédés hollandais et allemand, maintenant usitée en Angleterre, est la suivante : dans les compartiments d'une caisse de bois chauffée par le fond avec de la vapeur à environ 55° on place le plomb finement granulé et humecté avec 1 ou 1-5 0/0 de vinaigre ; dans la boîte on fait arriver un courant d'acide carbonique et une quantité de vapeur suffisante pour maintenir bien humides le plomb et l'atmosphère intérieure. Au bout de 10 à 14 jours la transformation est complète. La céruse brute est traitée comme à l'ordinaire.

D'après les recherches de *A. Bannow* et *G. Kraemer* (1872), qui concordent avec celles de *J. Lorscheid* (1873), la coloration rouge qu'offre quelquefois la céruse obtenue par les méthodes précédentes est le résultat d'une préparation défectueuse et du manque d'acide carbonique ; le principe colorant est une combinaison très-voisine du sous-oxyde de plomb. Cependant, suivant *C. G. Wittstein*, la coloration rouge du blanc de plomb serait produite quelquefois par une petite quantité de peroxyde de fer.

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

Méthode française. — La *méthode française* ou *méthode de Thénard* et *Roard* est de beaucoup le procédé le plus usité pour la fabrication de la céruse. Comme c'est aussi la plus rationnelle, nous nous y arrêterons un peu plus longuement. Elle consiste à dissoudre de la litharge dans l'acide acétique (vinaigre de bois rectifié), afin de produire une solution d'acétate tribasique de plomb (extrait de Saturne) $\left(\begin{matrix} (\text{C}^2\text{H}^3\text{O})^2 \\ \text{Pb} \end{matrix} \right) \text{O}^2 + 2\text{Pb}(\text{OH})^2$. En dirigeant à travers cette solution un courant de gaz acide carbonique, deux molécules d'oxyde de plomb sont précipitées sous forme de céruse, tandis que de l'acétate neutre de plomb reste en dissolution. En faisant digérer de nouveau la

solution qui reste avec de la litharge, il se forme de nouveau de l'acétate tribasique de plomb, duquel on précipite encore par l'acide carbonique deux molécules d'oxyde de plomb sous forme de céruse.

A Clichy, on prépare la céruse dans les appareils suivants, en décomposant l'acétate tribasique de plomb par l'acide carbonique. Dans la cuve A (fig. 43), on opère la dissolution de la litharge dans l'acide acétique, dissolution qui est favorisée au moyen

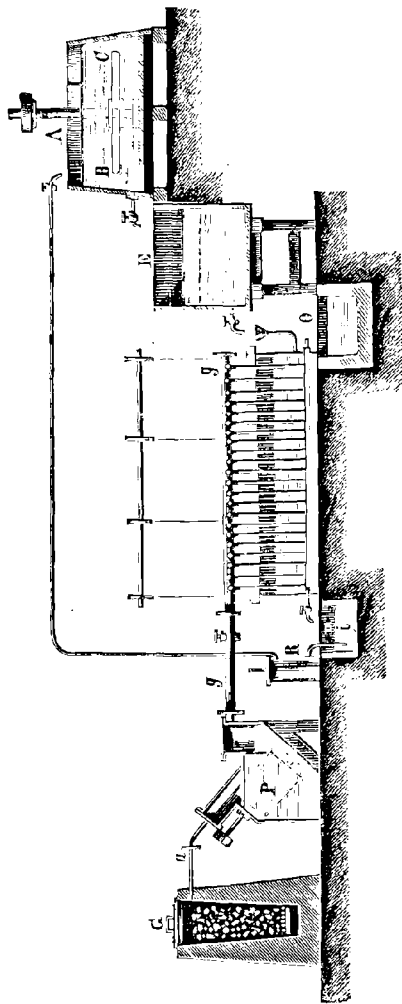


Fig. 43. — Appareil pour la fabrication de la céruse à Clichy.

de l'agitateur BC; de cette cuve la solution de l'acétate tribasique de plomb s'écoule dans un réservoir E en cuivre étamé, dans lequel le plomb métallique, le cuivre et les autres substances insolubles se déposent. Du réservoir E le liquide clair coule dans le récipient où doit s'effectuer la décomposition, et qui est muni d'un couvercle à travers lequel passent 800 tubes plongeant de 52 centimètres environ dans le liquide. Ces tubes communiquent tous entre eux par un gros tube commun gg, qui est adapté au laveur P. Dans cet appareil, se rassemble et se purifie l'acide carbonique amené par le tube a, et produit, dans un petit four à chaux G, par la décomposition en présence de l'air atmosphérique de 2 volumes 1/2 de craie et 1 volume de coke. On produisait autrefois l'acide carbonique en brûlant du charbon de bois. Au bout de douze à quatorze heures, la décomposition est terminée. On fait écouler dans le réservoir i la solution claire d'acétate neutre de plomb qui surnage le blanc de plomb et le dépôt dans l'autre réservoir O. Au moyen d'une pompe R, on remonte la so-

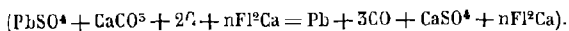
lution d'acétate neutre de plomb dans la cuve A, et l'on recommence une nouvelle opération. La céruse qui se trouve dans le réservoir O est lavée plusieurs fois avec de l'eau, et la première eau de lavage est réunie au liquide de la cuve A. La céruse lavée est ensuite empotée, séchée, etc., comme la céruse hollandaise. Pour préparer à peu de frais le gaz acide carbonique des-

tiné à la fabrication de la céruse, on a recommandé de chauffer au rouge un mélange de carbonate de calcium, de charbon et de peroxyde de manganèse ($\text{CaCO}_3 + \text{C} + 3\text{MnO}_2 = \text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + 2\text{CO}^2$); on emploie aussi l'acide carbonique qui se dégage pendant la fermentation des moûts de bière et d'eau-de-vie, ou bien enfin, dans les localités où cette particularité se présente, on se sert du gaz acide carbonique qui se dégage de la terre, et dans ce but on l'aspire au moyen d'une pompe, et à l'aide de tubes on le conduit où il doit être employé. A Brohl, dans le voisinage du lac Laachersee, l'acide carbonique est employé de cette manière à la fabrication de la céruse.

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

Le sulfate de plomb (PbSO_4), qui se forme en grande quantité dans différentes opérations chimiques (par exemple dans la préparation de l'acétate d'aluminium avec l'alun et l'acétate de plomb, ou dans la préparation de l'acide acétique avec l'acétate neutre de plomb et l'acide sulfurique) constitue un produit accessoire sans valeur, que jusqu'à présent on n'a pu, à cause de sa réduction difficile, transformer avec avantage en plomb métallique, et qui ne couvre pas suffisamment pour être employé à la place de la céruse. Depuis quelque temps, on a commencé en France à transformer le sulfate de plomb en céruse au moyen des carbonates alcalins. On se sert, dans ce but, de carbonate d'ammonium ou de carbonate de sodium. *Payen* recommande cette méthode pour les localités où on peut se procurer de grandes quantités de sulfate de plomb.

Pour extraire avec avantage le plomb métallique du sulfate de plomb, on fond ce sel dans un fourneau avec 67 pour 100 de craie, 12-16 pour 100 de charbon et 37 pour 100 de spath fluor. Il se forme d'abord du carbonate de plomb, qui est ensuite réduit par le charbon; d'un autre côté, il se produit du sulfate de calcium qui, avec le spath fluor, fond en donnant une scorie :



On peut le réduire par voie humide en le mettant, comme l'a proposé *Bolley*, en présence du zinc et de l'acide chlorhydrique; il se forme du chlorure de zinc et du plomb métallique. D'après l'indication de *Krafft*, on transforme le sulfate de plomb en acétate neutre de plomb (et en sulfate de baryum) en le faisant bouillir avec de l'acétate de baryum. Disons enfin que, depuis quelque temps, le sulfate de plomb mélangé avec du chlorure de sodium ou de potassium (d'après le procédé de *Pirath*) est employé pour enlever le zinc au plomb d'œuvre désargenté par le zinc (*Voy. Argent*).

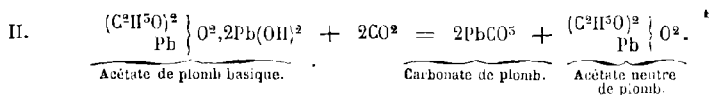
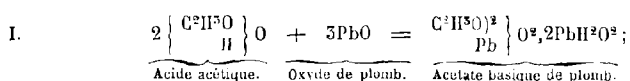
D'après *Tourmentin*, on peut préparer de la céruse avec le chlorure de plomb basique (obtenu avec le chlorure de sodium et la litharge) de la manière suivante : on met cette combinaison en suspension dans l'eau, on fait passer un courant d'acide carbonique à travers le liquide, et l'on fait bouillir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

Théorie de la fabrication de la céruse. — Abstraction faite des procédés mentionnés en dernier lieu (la préparation avec le sulfate de plomb et avec le chlorure de plomb), la formation de la céruse d'après les méthodes indiquées dépend :

1° De la formation d'acétate tribasique de plomb, et

2° De la décomposition de cette combinaison en acétate neutre de plomb et en céruse.

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



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

Céruse de Pattinson. — Le chlorure de plomb basique, qui, dans ces derniers temps, a été recommandé par *Pattinson* comme succédané de la céruse, se prépare en mélangeant une solution bouillante de chlorure de plomb (PbCl^2), contenant 2,5 pour 100 environ de ce sel, avec son volume d'eau de chaux saturée. Il se dépose aussitôt un précipité blanc, $\text{PbCl}^2 + \text{Pb(OH)}^2$, qui est séparé, lavé et desséché. On prépare le chlorure de plomb en décomposant dans une chaudière de plomb, par l'acide chlorhydrique concentré,

de la galène réduite en poudre fine. Le gaz hydrogène sulfuré qui se dégage dans cette opération est entraîné au moyen d'un tube ; on l'allume et on dirige la flamme dans une chambre à acide sulfurique, afin d'utiliser de cette manière le soufre de la galène pour la fabrication de l'acide sulfurique. La *céruse de Patinson* n'est pas tout à fait blanc de neige, mais d'une couleur tirant un peu sur le brunâtre, qui cependant se fait à peine remarquer dans tous les cas où la couleur doit être mélangée avec un peu de noir ou de bleu. Elle couvre d'une manière remarquable.

Propriétés de la céruse. — La céruse, à l'état pur, est d'un blanc éblouissant, sans odeur ni saveur. [Elle est insoluble dans l'eau et soluble dans les acides avec effervescence. On la livre au commerce *en poudre fine, en pains ou en pâte* (mêlée et broyée à l'huile). On distingue la *céruse de Hollande* (*céruse de Rotterdam, de Lille*) et la *céruse de Clichy*, suivant qu'elle a été préparée par la méthode hollandaise ou par la méthode française.] Le *blanc de Krems* est de la céruse pure moulée en tablettes avec de l'eau de gomme. Le *blanc de perle* est mélangé avec un peu de bleu de Berlin ou d'indigo. *Mulder, Grüneberg, etc.*, ont trouvé que la céruse du commerce contient 2 molécules de carbonate de plomb et 1 molécule d'hydrate d'oxyde de plomb $2(\text{PbCO}_3) + \text{PbO}(\text{OH})_2$, avec la composition centésimale suivante :

Oxyde de plomb	86,52
Acide carbonique	11,36
Eau	2,52
	100,00

Des céruses de différentes provenances contenaient pour 100 parties :

	1	2	3	4	5	6	7	8
Oxyde de plomb	85,77	85,95	85,40	86,25	84,42	86,72	86,5	86,51
Acide carbonique	15,06	11,89	11,53	11,37	14,45	11,28	11,3	11,26
Eau	4,01	2,01	2,15	2,21	4,36	2,00	2,2	2,23

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

En ce qui concerne les propriétés couvrantes de la céruse, il paraît certain qu'elles dépendent de l'état d'agrégation de cette substance ; une céruse cristalline, granuleuse, peu dense, obtenue par précipitation (céruse de Clichy), couvre moins qu'une céruse plus dense, préparée d'après la méthode hollandaise. La propriété couvrante de la céruse augmenterait avec sa richesse en hydrate, elle diminuerait avec sa teneur en carbonate. *v. Weise* (1873) a trouvé dans :

Le blanc de plomb de première qualité (dit fleur)	11,66	p.	100	CO ²
— de deuxième qualité (encore très-bon)	11,68			—
— de troisième qualité (pouvant encore être employé)	12,28			—
Résidu de blutoir (très-mauvaise qualité)	14,10			—
Produits anormaux des chambres (impossibles à employer)	16,15			—

Falsifications de la céruse¹. — Dans les fabriques, on mélange fréquemment (moins souvent depuis quelque temps) la céruse avec du sulfate de baryum (30,66 et même 72 pour 100) et du sulfate de plomb, plus rarement avec de la withérite (carbonate de baryum), de la craie, du plâtre ou de l'argile. Une addition de sulfate de baryum à la céruse qui doit être employée comme couleur à l'huile n'est pas rationnelle, parce que le sulfate de baryte ne couvre pas du tout, et que par conséquent on consomme sans utilité une grande quantité d'huile.

[En Belgique, les fabricants préparent trois sortes de mélanges de céruse et de sulfate de baryum, qui sont vendus sous les noms suivants : 1^o *blanc de Venise*, mélange de parties égales de céruse et de sulfate de baryum ; 2^o *blanc de Hambourg*, mélange de 1 partie de céruse et de 2 parties de sulfate de baryum ; 3^o *blanc de Hollande*, mélange de 1 partie de céruse et de 3 parties de sulfate de baryum.]

La céruse pure doit se dissoudre complètement dans l'acide azotique étendu, et la solution claire additionnée d'un excès de potasse caustique ne doit pas donner de précipité (craie) ; un résidu insoluble dans l'acide azotique indique la présence du plâtre, du sulfate de baryum ou du sulfate de plomb. Le sel de plomb est indiqué, si un échantillon du résidu, chauffé sur le charbon à l'aide du chalumeau, donne des globules métalliques ; on reconnaît le sulfate de baryum lorsqu'un échantillon chauffé avec du charbon, puis arrosé avec de l'acide chlorhydrique étendu, donne un précipité blanc avec la solution de gypse ; du plâtre traité de la même manière ne donne pas de précipité blanc avec une solution de gypse, mais avec l'oxalate d'ammoniaque. D'après *Stein*, la manière la plus simple pour connaître la quantité de la céruse renfermée dans un mélange de céruse et de sulfate de baryum consiste à déterminer la perte par calcination, laquelle est en raison directe de la quantité du carbonate de plomb. Cette perte s'élève, pour les échantillons non mélangés, à 14,5 pour 100.

MÉLANGE		PERTE PAR CALCINATION
33,3 pp. de céruse et	66,6 pp. de sulfate de baryte.	4,5 à 5 p. 100
66,6	33,3	6,5 à 7
80,0	20,0	13
50,0	50,0	10 à 10,4

Usages de la céruse. — La céruse est employée comme couleur, dans la peinture à l'huile, et pour la préparation du mastic, du vernis à l'huile de lin et de la mine orange. [La quantité de céruse consommée annuellement pour ces différents usages s'élève, en France, à environ 8 à 10 millions de kilogrammes.] Le blanc de plomb a l'inconvénient d'être très-facilement attaqué par l'hydrogène sulfuré et de se transformer en sulfure de plomb. *Thénard* a proposé de restaurer les peintures à l'huile devenues noires par suite

¹ Voyez P. BOLLEY : *Manuel d'essais et de recherches chimiques*, p. 593. 2^e édition française, traduite par L. Gautier. Paris, 1877.

de la conversion de la céruse en sulfure de plomb, en les traitant avec une solution de peroxyde d'hydrogène. Le sulfure de plomb est transformé en sulfate blanc par l'oxygène (ozone) de cette combinaison.

COMPOSÉS CHROMIQUES.

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

Fer chromé de Baltimore.	45	p. 100 d'oxyde de chrome.
— de Norwége.	40	—
— de France.	37 à 51	—
— d'Asie Mineure.	53	—
— de Hongrie.	51	—
— de l'Oural.	49,5	—
— de Californie.	42,2	—

Chromates de potassium. — *a.* Le *chromate neutre* ou *chromate jaune de potassium*, $\left. \begin{matrix} \text{CrO}^2 \\ \text{K}^2 \end{matrix} \right\} \text{O}^2$ ou K^2CrO^4 , se prépare en fondant sur la sole d'un fourneau à réverbère du fer chromé réduit en poudre et lèvigé, mélangé avec du carbonate de potassium et du salpêtre. Par l'oxygène du salpêtre, le sesquioxyde de chrome et le protoxyde de fer sont plus fortement oxydés; le premier se transforme en acide chromique. De la masse broyée on extrait, par ébullition avec de l'eau, le chromate de potassium formé, le carbonate de potassium non décomposé et un peu d'aluminate et de silicate de potassium. On décompose la dissolution avec du vinaigre de bois, qui précipite l'alumine et la silice, et ensuite on évapore jusqu'à l'apparition d'une pellicule. Le chromate neutre de potassium cristallise en prismes opaques, de couleur jaune citron, qui se dissolvent facilement dans l'eau, mais sont insolubles dans l'alcool et se transforment avec une grande facilité en chromate acide de potassium. Les acides sulfurique et azotique opèrent immédiatement cette transformation.

b. Le *chromate acide* ou le *chromate rouge de potassium*, $\text{K}^2\text{Cr}^2\text{O}^7$, cristallise en prismes de couleur aurore, qui se dissolvent dans 10 parties

d'eau. La solution a une réaction fortement acide. Chauffé fortement, il dégage de l'oxygène, et il reste du sesquioxyde de chrome et du chromate neutre de potassium. On prépare ce sel en traitant la combinaison neutre avec de l'acide azotique ou de l'acide sulfurique. On doit préférer l'acide azotique, parce qu'alors on obtient, outre le chromate de potassium, du salpêtre facile à utiliser qui reste dans l'eau mère, après que le chromate de potassium a été séparé par cristallisation.

Comme l'avait déjà fait autrefois *Stromeyer, Jacquelin a*, dans ces derniers temps, recommandé le sel de calcium comme point de départ pour la préparation des chromates; il propose de chauffer au rouge avec de la craie le fer chromé, en renouvelant fréquemment les surfaces, de suspendre dans l'eau bouillante la masse réduite en poudre fine, et, en agitant continuellement, d'ajouter de l'acide sulfurique jusqu'à réaction faiblement acide. Le sel de chaux, qui, après le chauffage au rouge, était du protochromate de calcium, est, après le traitement par l'eau et l'acide sulfurique, du bichromate de calcium. Outre cette combinaison, la solution contient encore un peu de sulfate de fer, qui est précipité avec de la craie. La liqueur ne renferme plus maintenant que du bichromate de calcium et un peu de sulfate de calcium. Le bichromate de potassium peut être préparé simplement avec ce sel : dans ce but, on fait agir une solution de carbonate de potassium sur le bichromate de calcium; il se forme du carbonate de calcium, et l'on évapore à cristallisation la solution du bichromate de potassium.

[Dans le procédé que l'on emploie aujourd'hui à peu près exclusivement pour préparer le chromate neutre de potassium, on associe la potasse à la chaux au moment du mélange. A cet effet, on calcine dans un four à réverbère un mélange intime de 100 parties de fer chromé en poudre, de 53 parties de carbonate de potassium, et de 100 parties de chaux. Sous l'influence de la température rouge blanc à laquelle la masse est portée, et au contact de la chaux, l'oxyde de chrome est bientôt converti par l'oxygène de l'air en acide chromique, et celui-ci se combine avec la potasse du carbonate pour donner naissance à du chromate neutre de potassium. Au bout de trois ou quatre heures, on retire du four la masse calcinée; on la traite par l'eau, afin de dissoudre le chromate neutre de potassium, et l'on concentre la dissolution dans des chaudières qui ordinairement sont chauffées à l'aide de la chaleur perdue du four à calcination.]

Tilghmann propose de chauffer au rouge dans un fourneau à réverbère, pendant 18-20 heures, du fer chromé pulvérisé, mélangé avec 2 parties de chaux et 2 parties de sulfate de potassium. Une autre méthode, indiquée par le même, consiste à chauffer au rouge du fer chromé (1 partie) avec de la poudre de feldspath (4 parties) et de la chaux (4 parties). D'après *Swindels*, il faut mélanger le fer chromé avec son poids de chlorure de potassium ou de sodium et chauffer le mélange dans un fourneau à réverbère presque jusqu'au rouge blanc et en ayant soin, pendant tout le temps de l'opération, d'amener à la surface du mélange de la vapeur d'eau fortement chauffée. Il se produit du chromate de sodium ou de potassium.

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

Usages du chromate de potassium. — Avant l'année 1820, le chromate de potassium n'était employé que pour la préparation du chromate de plomb. Le chromate de potassium était autrefois préparé par un procédé dispendieux, qui consistait à calciner le fer chromé avec du salpêtre. En 1820 *Köchlin* essaya pour la première fois de se servir du bichromate de potassium comme rongeur sur le rouge de Turquie, ce qui donna une grande impulsion à l'emploi de ce sel. Il reçut ensuite d'autres applications industrielles, notamment dans la teinture, et parmi lesquelles nous mentionnerons spécialement la production du jaune de chrome et de l'orange de chrome dans l'impression des tissus, du noir de chrome avec le bois de Campèche, l'oxydation du cachou et du bleu de Prusse, l'impression à l'enlèvement pour produire du blanc sur fond bleu d'indigo, le blanchiment de l'huile palme et des graisses analogues, la préparation de certaines matières fulminantes dans la fabrication des allumettes et des amorces, la préparation du chromate de protoxyde de mercure et de l'oxyde de chrome pour la peinture sur porcelaine et la décoration des poteries, et dans ces derniers temps la fabrication du *vert d'émeraude* ou *vert de Guignet*, qui est fréquemment employé comme couleur fixée à l'albumine dans l'impression des tissus. On emploie aussi de grandes quantités de chromate de potassium dans l'industrie des couleurs de goudron pour la fabrication du violet d'aniline, du vert d'aniline et de l'alizarine artificielle. Depuis quelque temps on se sert également du chromate de potassium pour la préparation du gaz chlore, quelquefois aussi pour débarrasser l'eau-de-vie de l'huile de pommes de terre et pour purifier le vinaigre préparé avec l'acide pyroligneux. L'emploi du bichromate pour les usages qui viennent d'être indiqués est d'une si grande importance que la préparation de ce sel constitue une branche importante d'industrie¹. Dans ces dernières années on a cherché à remplacer dans l'impression des tissus le bichromate de potassium par le *bichromate d'ammonium*, qui est préparé industriellement par *Poussier*, aux environs de Paris.

¹ D'après *J. Persoz* (1869), il y a cinq fabriques qui s'occupent de la préparation du chromate de potassium : deux en Écosse, une en France, une à Drontheim en Norvège, et une à Kasan dans l'Oural. Toutes ces fabriques produisent annuellement environ 5,000,000 de kilogrammes de chromate de potassium.

Un mélange de bichromate de potassium et de gélatine, exposé à l'action de la lumière, est modifié de telle sorte que les parties qui ont reçu l'impression lumineuse sont devenues insolubles dans l'eau. On se sert de cette propriété en photographie dans le procédé dit au charbon.

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

Jaune de chrome. — Le *chromate neutre de plomb* ou *jaune de chrome* $PbCrO^3$ se prépare de deux manières différentes, soit en précipitant le chromate de potassium par l'acétate de plomb, soit avec le sulfate ou le chlorure de plomb. Suivant la première méthode, on prépare d'abord une solution de plomb, et dans ce but on se sert de petites cuves de bois qui sont disposées en amphithéâtre. On remplit les cuves avec du plomb granulé, on ferme les robinets et l'on verse du vinaigre dans la cuve la plus élevée. Au bout de 10 minutes environ on ouvre le robinet et on laisse écouler le liquide dans la deuxième cuve et de là dans la troisième et dans la quatrième. Le vinaigre se rend dans la cuve destinée à le recueillir, sans s'être emparé d'une quantité de plomb considérable. Par cette première opération le plomb ne doit être qu'humecté et préparé à l'oxydation. Les cuves restent sans vinaigre jusqu'à ce que le plomb se soit recouvert d'une pellicule blanc-bleuâtre, la cuve supérieure reçoit alors sa charge de vinaigre; au bout d'une demi-heure à une heure, on fait écouler le vinaigre dans la deuxième cuve, etc., jusqu'à ce que la solution de plomb saturée contenant de l'acétate basique de plomb arrive dans la cuve inférieure. Pour la fabrication du jaune de chrome on mélange la solution avec autant d'acide acétique qu'il en faut pour qu'elle commence à avoir une réaction acide et ensuite on verse le liquide dans une grande cuve pour le faire clarifier. Dans une grande cuve on conserve une dissolution de 25 kilogr. de bichromate de potassium dans 500 litres d'eau. Dans la solution de chrome on verse de la solution de plomb tant qu'il se produit un précipité, on lave celui-ci et, si l'on veut préparer le jaune de chrome ordinaire, on le mélange avec du plâtre, du spath pesant ou même du blanc permanent (sulfate de baryum artificiel), et enfin on le dessèche.

D'après *Liebig*, on prépare le jaune de chrome avec le sulfate de plomb que l'on obtient en grande quantité dans l'impression des indiennes⁴, et dans ce but on met ce sel en digestion avec une dissolution chaude de chromate jaune de potassium. Suivant la quantité du sulfate de plomb qui s'est transformé en chromate, il se produit des couleurs jaunes plus ou moins claires. — D'après *Habich*, il existe deux combinaisons doubles de chromate et de sulfate de plomb qui correspondent aux formules $PbSO^3 + PbCrO^3$ et $2PbSO^3 + PbCrO^3$. La première, d'un beau jaune citron clair, se forme lorsqu'on mélange une solution de chromate rouge de potassium avec la quantité d'acide sulfurique qui lui correspond et que l'on précipite le mélange

⁴ [Ce sulfate de plomb est livré au commerce sous le nom de *céruse de Mulhouse*.]

avec une solution de plomb. La *deuxième* combinaison, d'un jaune soufre brillant, se forme lorsqu'on augmente du double environ la proportion de l'acide sulfurique. Elle ne montre pas à l'état humide cette augmentation de volume que l'on observe dans la première, mais elle constitue, après la dessiccation, une couleur vive presque jaune soufre à cassure brillante.

[Le *jaune de Cologne* est un mélange intime de 60 parties de plâtre, de 25 parties de chromate de plomb et de 15 parties de sulfate de plomb. Pour l'obtenir, on délaye le plâtre dans une solution de chromate de potassium, et l'on précipite par l'acétate de plomb. C'est une belle couleur jaune, offrant beaucoup d'éclat et une grande solidité; on s'en sert dans la peinture à la colle et dans l'impression des papiers.]

D'après *Anthon*, on obtient un beau jaune de chrome en faisant digérer 100 parties de chlorure de plomb fraîchement précipité avec une solution de 47 parties de bichromate de potassium.

Rouge et orange de chrome. — Le *chromate de plomb basique* ou *rouge de chrome* (vermillon de chrome, vermillon autrichien) $PbCrO_3 + Pb(OH)_2$ est une couleur rouge, qui depuis quelque temps est beaucoup employée dans la peinture en bâtiments, et elle se prépare avec le chromate neutre de plomb, auquel on enlève la moitié de son acide chromique à l'aide de la potasse, soit par fusion avec du salpêtre, soit avec une lessive de potasse. D'après *Liebig et Wöhler*, pour obtenir le rouge de chrome, on fond au rouge très-faible du salpêtre (le mieux est d'employer un mélange à parties égales d'azotate de potassium et d'azotate de sodium) et l'on y introduit peu à peu par petites portions du jaune de chrome pur. On épuise avec de l'eau la masse contenue dans le creuset, et après l'avoir bien lavée on dessèche le rouge de chrome qui s'est séparé. Le rouge de chrome ainsi obtenu a une magnifique couleur rouge vermillon, et il est formé de particules cristallines très-brillantes. D'après *Dulong*, on prépare le rouge de chrome en précipitant de l'acétate de plomb avec une solution de chromate de potassium, à laquelle on a ajouté de la soude caustique. Tous les rouges de chrome, depuis le rouge vermillon le plus foncé jusqu'au rouge minium mat, ne se distinguent les uns des autres que par la grosseur des cristaux qui forment la poudre colorée. Si l'on prend des rouges de chrome ayant les nuances les plus différentes de manière à obtenir des poudres fines et homogènes, on obtient des produits ayant tous la même nuance et la couleur brillante rivalisant avec le vermillon est disparue. Par conséquent, si l'on doit préparer un rouge de chrome très-foncé, il faut favoriser la formation des cristaux et surtout éviter de troubler la cristallisation par l'agitation, etc. On rencontre dans le commerce sous le nom d'*orange de chrome* ou de *pâte orange* et avec différentes nuances des mélanges de chromate neutre et de chromate basique de plomb. Pour obtenir ces matières colorantes on précipite l'acétate basique de plomb (extrait de Saturne) avec du chromate de potassium, on fait bouillir le jaune de chrome avec un lait de chaux, ou enfin on traite le jaune de chrome avec une quantité de soude caustique in-

suffisante pour le transformer en rouge de chrome. *Anthou* recommande pour la préparation de l'orange de chrome de traiter 100 parties de jaune de chrome avec 53 parties de carbonate de potassium ou 12-18 parties de chaux caustique réduite en lait.

[En mélangeant ensemble du chromate de plomb et du bleu de Prusse récemment précipités et encore humides, lavant et séchant le mélange, on obtient le *cinabre vert*, employé dans la peinture à l'huile.]

[**Chromates divers.** — Le *chromate de baryum* est employé dans la peinture sous le nom de *jaune d'outremer*. Pour le préparer, on précipite 100 parties de chlorure de baryum, exempt de fer, par 82 à 84 parties de carbonate double de potassium et de sodium. — Le *jaune de Steinbuhl* est un chromate double de calcium et de potassium; on peut l'obtenir en mélangeant une solution saturée de chlorure de calcium avec une solution saturée à chaud de bichromate de potassium. — Le *chromate de protoxyde de mercure*, de couleur jaune-orange, est employé par les fabricants de porcelaine pour la préparation de l'oxyde de chrome, et dans ce but on le calcine dans une cornue ou dans un creuset. Le *chromate de bioxyde de mercure tribasique* offre une couleur rouge brique foncé, tirant parfois sur le violet; il est désigné dans le commerce sous le nom de *rouge pourpre* et, de même que le *chromate d'argent*, employé par les peintres en miniature.]

Le *chromate de peroxyde de fer basique* a été recommandé récemment (1872) par *v. Kletzinky*, sous le nom de *sidérine*, comme couleur jaune inaltérable à l'air et à la lumière, pour la peinture à l'huile et à la colle, et pour colorer le verre soluble. On le prépare en chauffant une solution neutre de perchlorure de fer mélangé avec du chromate de potassium; il se sépare un précipité jaune de feu, qui est lavé avec soin et desséché.

Oxyde de chrome. — On prépare de différentes manières l'*oxyde de chrome* Cr^2O^3 , qui sous le nom de *vert de chrome* est fréquemment employé pour colorer le verre et dans la peinture sur porcelaine et sur verre. À l'état anhydre on l'emploie pour enduire les cuirs à rasoir et comme couleur indestructible et inimitable pour la confection de certains billets de banque. On obtient l'*oxyde de chrome le plus beau et celui qui au point de vue industriel répond à toutes les exigences* en chauffant au rouge du chromate de protoxyde de mercure. Malheureusement ce mode de préparation est trop compliqué et trop coûteux pour être employé en grand. *Lassaigne* propose de *chauffer* au rouge des quantités égales de chromate neutre de potassium et de soufre et d'épuiser la masse avec de l'eau. D'après *Wöhler*, on mélange du chromate neutre de potassium avec du chlorure d'ammonium, on calcine et on lessive avec de l'eau, qui laisse l'oxyde de chrome. On obtient encore de l'oxyde de chrome en calcinant un mélange de bichromate de potassium et de charbon (ou de fécule) et en enlevant avec de l'eau le carbonate de potassium formé. L'*hydrate d'oxyde de chrome* (ayant la composition représentée par la formule $\text{Cr}^3\text{H}^2\text{O}^3$ ou $2\text{Cr}^2\text{O}^3 + 3\text{H}^2\text{O}$) soit pur, soit combiné avec l'acide borique ou phosphorique, se rencontre depuis quelque temps dans le commerce sous forme d'une belle couleur verte et comme succédané du vert

de Schweinfurt; on le désigne sous les noms de *vert d'émeraude*, de *vert de Guignet*, de *Pannetier*, d'*Arnaudon*, de *Mathieu-Plessy*. Le *vert de Guignet* s'obtient en chauffant au rouge sombre, dans un four à réverbère de construction particulière, 1 partie de bichromate de potassium avec 15 parties d'acide borique; on épuise la masse fondue par l'eau bouillante et on réduit le résidu en une poudre fine. Le *vert de Guignet* se compose pour 100 parties de :

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

Suivant *Scheurer-Kestner*, la présence de l'acide borique dans le *vert de Guignet* est simplement accidentelle et non nécessaire. On peut par digestion avec grandes quantités d'eau enlever à l'hydroborate de chrome presque tout l'acide borique. Le précipité, d'abord de couleur vert-gris, augmente de volume et prend une belle coloration vert émeraude. C'est un exemple très-remarquable de l'application de la *dissociation* dans la fabrication des couleurs.

[Le *vert de Guignet* est inaltérable à la lumière, aux acides et aux alcalis. On l'emploie dans l'impression des indiennes, la fabrication des papiers peints et la peinture en bâtiments. Mélangé avec l'acide picrique, il remplace, sous le nom de *vert-nature*, le vert à l'arsenic, autrefois en usage dans la fabrication des papiers et tissus pour feuillages de fleurs artificielles.

Le *vert d'Arnaudon* est du *métaphosphate de chrome*. On le prépare en mélangeant 128 parties de phosphate neutre d'ammonium cristallisé et 149 parties de bichromate de potassium dissous dans une très-petite quantité d'eau. On évapore le liquide jusqu'à ce qu'il se prenne en masse par le refroidissement et l'on chauffe le résidu à 180°; on lave à l'eau et il reste une poudre fine dont la couleur se rapproche de celle des feuilles naissantes.

Le *vert de Mathieu-Plessy* s'obtient en dissolvant 1 partie de bichromate de potassium dans 10 parties d'eau bouillante et ajoutant trois litres de biphosphate de calcium, puis 1 kilogr. 1/2 de cassonade. Lorsque le vif dégagement gazeux qui se produit au bout de quelque temps a cessé, la couleur verte se dépose. On décante le liquide qui surnage le précipité et on lave celui-ci à l'eau froide jusqu'à disparition de réaction acide. Ce *vert*, comme le précédent, paraît être un phosphate de chrome.

Le *vert turquoise* de *Salvetat* se prépare en calcinant 20 parties d'oxyde de chrome, 50 parties de carbonate de cobalt et 40 parties d'alumine hydratée, lavant et broyant en une poudre fine le produit de la calcination. Le *vert d'herbe* (oxyde de chrome alumineux) du même chimiste se forme lorsqu'on chauffe un mélange d'oxyde de chrome et d'alumine hydratée. *Casalli* obtient un beau vert de chrome en chauffant au rouge 1 partie de bichromate de potassium et 3 parties de plâtre, et épuisant la masse calcinée par l'acide chlorhydrique étendu et bouillant.]

La belle couleur verte proposée récemment sous le nom de *vert de Dingler*

est un mélange de phosphate de chrome et de phosphate de calcium.

Alun de chrome. — L'alun de chrome $KCr(SO_4) + 12H^2O$



se rencontre sous forme de cristaux octaédriques violet foncé; il se forme en grande quantité comme produit secondaire dans la fabrication de certaines couleurs de gondron (violet d'aniline, vert d'aniline, rouge d'anthracène). On l'emploie comme mordant dans la teinture pour rendre insolubles la gélatine et la gomme, ainsi que pour la confection des tissus imperméables. Il sert aussi fréquemment pour préparer le chromate de potassium.

Chlorure de chrome. — Le chlorure de chrome, Cr^2Cl^6 , obtenu en décomposant le sulfure de chrome par le chlore, est une masse brillante, micacée, cristallisant en lamelles violettes, qui pourrait être employée comme matière colorante, principalement dans la fabrication des papiers de couleurs, en admettant qu'il ait été préparé à peu de frais.

ÉTAIN

(Sn = 118; densité = 7,28.)

État naturel de l'étain. — L'étain ne se trouve jamais dans la nature à l'état natif, mais on le rencontre à l'état d'oxyde sous forme de *cassitérite* (SnO_2 avec 79,60/0 d'étain) et dans l'*étain pyriteux* ($2Cu^2S + SnS^2 + (FeS, ZnS), SnS^2$, avec 26 à 29 0/0 d'étain], sous forme de sulfure combiné avec d'autres sulfures métalliques. L'étain oxydé ou cassitérite se trouve à l'état de minéral de montagne en amas, en filons et en veinules très-disséminées (stockwerks) dans le granite, la syénite, le schiste micacé, le porphyre, etc., ou sous forme de *mineral d'alluvion* (étain de bois, étain concrétionné) dans des gisements secondaires désignés sous le nom de *mines d'alluvion* (dépôts de fragments de roches d'espèces très-différentes, principalement de cailloux avec fragments d'étain oxydé); outre l'oxyde d'étain, ce minéral renferme du soufre, de l'arsenic, du zinc, du fer, du cuivre et d'autres métaux. Cependant en Écosse, dans le sable des fleuves (par exemple dans les Cornouailles, à Malacca, à Banca, à Queensland et dans la Nouvelle-Galles du Sud, en Australie), l'étain oxydé se rencontre quelquefois sous forme d'acide stannique presque chimiquement pur. L'étain oxydé des mines d'alluvion (parce qu'ici la nature a déjà exécuté la séparation mécanique) donne généralement un étain beaucoup plus pur que le minéral de montagne. En Saxe l'étain oxydé se trouve dans un granit, qui, entouré par la roche plus ancienne, forme un stockwerk. Il est accompagné par du wolfram, du sulfure de molybdène, de la pyrite de fer et du fer arsénical.

[Les mines d'étain les plus abondantes se trouvent en Angleterre (Devon et Cornouailles), en Saxe, en Bohême, en Espagne, en Amérique (Mexique

et Chili) et dans les Indes (presqu'île de Malacca, île de Banca, etc.). Les gisements stannifères qui existent en France sont très-peu importants; ils se trouvent dans les départements du Morbihan, de la Loire-Inférieure, de la Haute-Vienne et de la Creuse; on n'exploite actuellement que ceux de Piriac (Loire-Inférieure) et de Vaulry (Haute-Vienne).]

Extraction de l'étain. — [L'étain oxydé se laissant réduire très-facilement lorsqu'on le chauffe avec du charbon, l'extraction du métal ne présente aucune difficulté; le minerai, préalablement séparé de sa gangue par bocardage et lévigation, est d'abord grillé et lavé pour le débarrasser du soufre, de l'arsenic, de l'antimoine, etc.; le minerai grillé est ensuite fondu et l'étain impur obtenu soumis au raffinage. Lorsqu'on a affaire à des minerais d'alluvion très-riches et très-purs, comme ceux de Malacca et de Banca, on les fond immédiatement sans les griller. En Bohême, en Saxe et aux Indes (ainsi qu'en Angleterre pour les meilleurs minerais d'alluvion) la fusion s'exécute dans des fourneaux à manche et en Angleterre dans des fours à réverbère.]

En Saxe, à Altenberg, le minerai grillé est fondu dans un fourneau à manche (fig. 44, I et II) d'environ 5 mètres de haut dont la paroi est construite

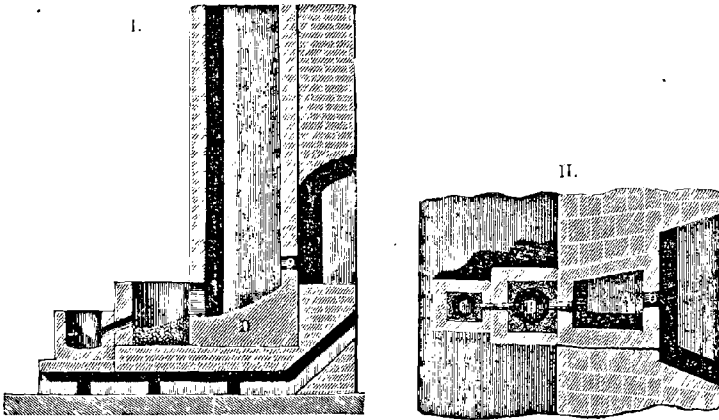


Fig. 44. — Four à manche pour la fusion de l'étain.

en granite et qui repose sur une maçonnerie de gneiss. Un fourneau de ce genre se compose d'une cuve A et d'un avant-creuset B; la pierre du fond D est d'un seul morceau et sa face supérieure offre une concavité inclinée vers l'avant-creuset. L'avant-creuset B est mis en communication au moyen d'un trou de coulée avec une chaudière en fer C; en σ pénètre la buse de la soufflerie. Le minerai est disposé par couches avec du charbon (et avec des scories d'étain); l'étain réduit se rassemble dans l'avant-creuset B, d'où il coule dans la chaudière C. Mais il contient du fer et de l'arsenic. Pour le séparer de ces matières étrangères, on le ressure sur une aire de liquation en granite recouverte avec des charbons incandescents; l'étain pur fond d'abord, il coule à travers le charbon et se rassemble dans un bassin de réception, tandis qu'un

alliage difficilement fusible d'étain, de fer, etc., reste sous forme de grains. Ceux-ci portent le nom de *bavures*, et l'opération du ressuage celui d'*affinage*. Les bavures sont soumises à une nouvelle fusion et l'étain obtenu est livré au commerce sous forme de blocs. Les scories sont fondues de temps en temps (*affinage des scories*), et il se forme de l'étain et une sorte de loupe nommée *scorie dure* qui, de même que les bavures, consiste en un alliage de fer et d'étain.

L'étain préparé en Angleterre par fusion au fourneau à manche des minerais d'alluvion est très-pur : il contient à peine 1/10 pour 100 de métaux étrangers. [Les lingots ou *saumons* ainsi obtenus sont quelquefois chauffés au point seulement de les rendre fragiles, de sorte qu'en les laissant tomber d'une assez grande hauteur la masse se réduit en fragments qui présentent une agglomération de grains allongés en larmes, ce qui a fait donner à cette espèce d'étain le nom d'*étain en larmes*]. Le métal préparé en Bohême et en Saxe porte le nom d'*étain en barres* ou d'*étain en rouleaux*, suivant qu'il a été moulé sous forme de barres ou de feuilles minces. La présence simultanée de l'oxyde d'étain et du wolfram dans un même minerai rend parfois extrêmement difficile la préparation de l'étain pur.

[En Angleterre (comté de Cornouailles), les minerais des filons et les minerais d'alluvion de qualité inférieure sont fondus dans un *four à réverbère*, dont la voûte est très-surbaissée et la sole légèrement concave. Le minerai grillé est chargé dans ce four avec de la houille menue et de la chaux éteinte qui facilite la fusion de la gangue. On fait couler de temps en temps les scories, et l'étain qui s'est rassemblé dans des bassins de réception est moulé en saumons; ceux-ci sont ensuite raffinés par liquation sur la sole inclinée d'un four à réverbère semblable au four de fusion. L'étain pur fond le premier et s'écoule dans un bassin de raffinage, où on le brasse avec des tiges de bois vert; il reste sur la sole un alliage contenant beaucoup de fer, que l'on soumet à un nouveau raffinage.

Les différents étains du commerce sont désignés par les lieux de leur provenance. On distingue l'*étain de Malacca* (en blocs carrés appelés *chapeaux*), qui est presque chimiquement pur, l'*étain de Banca* (en saumons), l'*étain anglais* (en blocs, en lingots, en baguettes, en larmes), l'*étain du Mexique* (en blocs), l'*étain de Saxe* et celui de *Bohême* (en blocs et en saumons). L'*étain commercial* renferme ordinairement des proportions variables de métaux étrangers :

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
Étain.	99,961	99,76	98,64	98,11	99,9	97,05	95,65	99,5	91,0	95,0
Fer.	0,014	Traces.	Traces.	0,71	—	0,05	0,07	Traces.	2,8	1,2
Plomb.	0,014	—	0,20	—	—	—	1,95	0,2	—	5,0
Cuivre.	0,006	0,24	1,16	—	—	2,32	Traces.	—	—	—
Bismuth.	—	—	—	—	0,1	—	—	—	—	—
Antimoine.	—	—	—	—	—	—	2,54	—	—	—
Arsenic.	—	—	—	0,90	—	—	—	—	—	—

1. Étain de Banca ; 2 et 5. *id.* d'Angleterre ; 4. *id.* de Saxe ; 5 et 6. *id.* de Bohême ; 7. *id.* du Pérou ; 8, 9 et 10. *id.* de Piriac.

La production de l'étain s'élève annuellement à environ 7,870,000 kilogrammes, ainsi répartis :

Angleterre.	{	Étain en larmes.	500,000	} 4,000,000 kilogr.
		Étain commun.	3,700,000	
Inde (Malacca, Banca, Sumatra, etc).				5,450,000 »
Saxe et Bohême.				420,000 »

La France consomme chaque année 3 ou 4 millions de kilogrammes d'étain, qu'elle tire à peu près entièrement de l'étranger, les mines de Piriac et de Vaulry ne produisant qu'une quantité insuffisante de ce métal.]

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

Usages de l'étain. — On emploie l'étain pour préparer des alliages (métal des canons, bronze, métal des cloches); il servait autrefois plus fréquemment que maintenant pour fabriquer des ustensiles destinés aux usages domestiques, des chapiteaux d'alambic, des réfrigérants, des tubes, des chaudières pour les teinturiers et les pharmaciens, etc. En combinaison avec le plomb, l'étain s'emploie pour la confection de la vaisselle d'étain, et autres ustensiles pour l'usage domestique, parce que les alliages de ces métaux sont plus durs que chacun des deux composants isolés, et par conséquent résistent mieux à l'usure. [La soudure des ferblantiers et des plom-

biers, le métal employé pour la confection des mesures de capacité, sont aussi des alliages d'étain et de plomb. Ces différents alliages offrent la composition suivante :

	ÉTAIN.	PLOMB.
Alliage pour vaisselle et robinets. . . .	92 parties.	8 parties.
— pour mesures de capacité. . . .	82 »	18 »
— pour flambeaux, cuillers, etc. . . .	80 »	20 »
Soudure des plombiers.	53 »	66 »
— des ferblantiers.	50 »	50 »
Autre soudure pour le fer-blanc. . . .	1 »	7 »]

A l'aide du laminoir ou du marteau à battre l'étain on prépare les *feuilles d'étain (paillons)*, dont les plus épaisses servent pour recouvrir les plaques de miroir et les plus minces pour garnir des boîtes, des coffrets, pour envelopper le chocolat, le savon, le fromage, etc¹. L'*argent battu* ou l'*argent en feuilles faux* est de l'étain allié avec un peu de zinc, et réduit en feuilles minces par le battage. De l'étain allié avec de petites quantités de cuivre, d'antimoine et de bismuth constitue le *métal de composition*, fréquemment employé pour fabriquer des cuillers, etc. Un alliage analogue est le *britanniametal* ou *métal anglais*²; depuis quelque temps il sert souvent pour confectionner des cuillers, des flambeaux, des sucriers, des cafetières et des thières, parce qu'il offre avec l'argent plus de ressemblance que l'étain, et à cause de sa dureté plus grande il acquiert un plus beau poli, et on peut lui donner des formes plus légères. Il peut aussi être réduit en feuilles. Il se compose de 10 parties d'étain et de 1 partie d'antimoine. Le métal anglais contient ordinairement de petites quantités de cuivre (0,09 à 0,8 0/0), fréquemment aussi 1 à 5 p. 100 de zinc, et dans un cas on a trouvé dans un alliage anglais une certaine quantité d'arsenic (0,85 0/0). Comme l'étain du commerce renferme ordinairement des métaux étrangers, qui tous ont un poids spécifique plus élevé que celui de l'étain, on a dans la détermination du poids spécifique du métal un moyen pour essayer sa pureté. Plus le poids spécifique est faible, plus l'étain est pur. Les alliages d'étain et de plomb préparés d'après les proportions les plus usitées offrent les poids spécifiques suivants :

¹ C. Stölzel a trouvé dans les feuilles minces (*a, b, c*) et dans les feuilles épaisses (*d*) :

	<i>a.</i>	<i>b.</i>	<i>c.</i>	<i>d.</i>
Étain.	97,60	97,81	98,47	96,21
Cuivre.	2,16	1,25	0,58	0,95
Plomb.	0,04	0,76	0,84	2,41
Fer.	0,11	0,10	0,12	0,09
Bismuth.	Traces.	—	—	—
Nickel.	—	—	—	0,29
	99,91	99,90	99,81	99,95

² Voyez P. Bolley, *Manuel d'essais et de recherches chimiques*, page 477, 2^e édit. française, traduite par L. Gautier. Paris, 1877

PROPORTIONS.				POIDS SPÉCIFIQUES.	PROPORTIONS.				POIDS SPÉCIFIQUES.
1	partie Sn	+ 1	partie Pb.....	8,864	1	partie Sn	+ 4	parties Pb.....	10,185
2	—	+ 3	—	9,265	3	—	+ 2	—	8,497
1	—	+ 2	—	9,553	2	—	+ 1	—	8,226
2	—	+ 5	—	9,770	5	—	+ 2	—	8,109
1	—	+ 3	—	9,9587	3	—	+ 1	—	7,994
2	—	+ 7	—	10,0734					

En calcinant l'étain (allié quelquefois à un peu de plomb, pour activer l'oxydation) au contact de l'air, on obtient la *potée d'étain*, qui sert pour polir le verre et les métaux et pour colorer l'émail en blanc.

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

Étamage du cuivre. — L'étamage du *cuivre* s'effectue facilement de la manière suivante : on chauffe le vase à étamer presque jusqu'au point de fusion de l'étain, on verse dessus l'étain fondu (pur ou le plus souvent allié avec 1/10 de plomb) et l'on étend le métal à la surface du cuivre en le frottant avec un bouchon d'étoffe sur lequel on a saupoudré un peu de sel ammoniac.

[*Biberel* emploie pour étamer le cuivre un alliage de 6 parties d'étain et de 1 partie de fer, que l'on prépare en fondant l'étain, y projetant des rognures de fer et chauffant au rouge. Cet étamage, désigné par le nom d'*étamage polychrome*, est d'une durée bien plus grande que celui obtenu par la méthode précédente; mais l'alliage de *Biberel* offre certaines difficultés dans son application, et c'est pour cela que *Richardson* et *Motte* lui ont substitué un alliage formé de 285 gr. de nickel, 198 gr. de rognures de fer et 4554 gr. d'étain, que l'on fait fondre avec un fluor composé de 28 gr. de borax et de 85 gr. de poudre de verre. L'étamage que donne ce procédé est plus adhérent et plus blanc que celui de *Biberel*.]

Étamage du laiton. — Pour étamer les objets de *laiton*, tels que les épingles (*blanchiment des épingles*), on les fait bouillir pendant quelques heures dans une chaudière étamée avec de l'étain granulé et une solution de tartrate acide de potassium (crème de tartre). [La crème de tartre dissout l'étain avec dégagement d'hydrogène et il se forme un tartrate double de protoxyde d'étain et de potassium; le zinc de la surface du laiton décompose ce sel en réduisant l'oxyde d'étain dont le métal se précipite sur le laiton.] Les objets étamés, lavés à l'eau froide, puis séchés, sont ensuite frottés avec du son ou de la sciure de bois.

Étamage de la tôle. — Pour étamer la *tôle*, on décape d'abord les feuilles

de métal avec de l'eau de son devenue aigre et de l'acide sulfurique étendu, puis on les plonge dans du suif en fusion, et ensuite dans de l'étain fondu. Le suif empêche l'oxydation de l'étain. Lorsque les feuilles métalliques sont recouvertes d'une couche suffisante d'étain, on les retire du bain ; à l'aide d'une brosse de chanvre ou en les battant avec une verge, on enlève l'étain en excès et on les frotte avec du son.

[La tôle ainsi étamée porte le nom de *fer-blanc* que l'on distingue dans le commerce en *brillant doux* et *terne doux*, suivant que l'on a employé pour sa fabrication de l'étain pur ou un alliage de 1 partie d'étain et de 2 parties de plomb. Les ustensiles de ménage en fer battu, ainsi que les fourchettes de fer, sont étamés de la même manière que la tôle.]

Le fer-blanc fabriqué comme il vient d'être dit a le défaut d'être très-mou et facilement fusible ; on peut, d'après *Budi*¹ et *Lammatsch*, éviter ces inconvénients en alliant à l'étain 1/16 de nickel. Le prix élevé de l'alliage se trouverait compensé par ce fait, qu'il faudrait en employer moitié moins que d'étain pur.

[Dans l'importante fabrique de fer-blanc de Montataire (Oise), on prépare de la tôle étamée au plomb, qui est employée avec avantage pour couvrir les bâtiments à la place du plomb et du zinc ; elle est moins chère et plus solide que ce dernier ; elle coûte moins et charge beaucoup moins les bâtiments que le plomb.]

Moiré métallique. — Si l'on traite la tôle étamée par des acides étendus (le mieux est de se servir d'un mélange de 2 parties d'acide chlorhydrique, de 1 partie d'acide azotique et de 3 parties d'eau), on enlève la couche superficielle de l'étain et l'on met à nu celle qui adhère au fer et qui a cristallisé pendant son refroidissement rapide ; on obtient ainsi une surface offrant l'apparence d'un beau moiré (*moiré métallique*) par suite de la réflexion inégale de la lumière par les particules cristallines.

[Suivant *Bazet*, le fer-blanc préparé avec un alliage de bismuth et d'étain est préférable à la tôle étamée avec de l'étain pur pour la production du moiré métallique.]

PRÉPARATIONS D'ÉTAIN.

Or mussif. — L'*or mussif* (*bisulfure d'étain* SnS_2) se prépare en grand de la manière suivante : on mélange intimement un amalgame de 4 parties d'étain et de 2 de mercure avec 2 parties et un tiers de soufre, et 2 parties de chlorure d'ammonium, on introduit le mélange dans un ballon, que l'on chauffe au bain de sable pendant environ deux heures, d'abord pas complètement au rouge et ensuite peu à peu plus fortement. Le chlorure d'ammonium se dégage d'abord, le mercure se sublime ensuite sous forme de ci-

¹ [L'alliage de *Budi*, qui est analogue à celui de *Richardson* et *Motte*, se compose de 89 parties d'étain, de 6 de nickel et de 5 de fer ; il peut aussi être employé avec avantage pour étamer le cuivre, ainsi que la fonte, sur laquelle il adhère très-solide-ment.]

nabre combiné avec de petites quantités de chlorure d'étain et l'or mussif reste; dans la plupart des cas, il n'y a que la couche supérieure de celui-ci qui forme une préparation convenable, tandis que la couche inférieure est mise à part comme ayant une vilaine couleur.

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

Sel d'étain. — Le *sel d'étain* ou protochlorure d'étain (SnCl^2) s'obtient à l'état cristallisé ($\text{SnCl}^2 + 2\text{H}^2\text{O}$) en dissolvant des copeaux d'étain dans l'acide chlorhydrique et évaporant la dissolution. D'après *Nöllner*, il faut faire agir sur de l'étain granulé contenu dans des récipients en grès l'acide chlorhydrique tel qu'il se dégage des cornues, et ensuite évaporer dans des chaudières d'étain, dans lesquelles on ajoute des granules de ce

métal, la solution concentrée de sel d'étain qui s'écoule des récipients. Suivant *C. Künzel*, on peut préparer avantageusement le sel d'étain avec l'étain des déchets de fer-blanc (qui contiennent 5-9 % d'étain). — Le sel d'étain se présente sous forme de cristaux incolores, transparents, qui se dissolvent facilement dans l'eau. La solution laisse déposer très-prompement un sel basique. Une addition d'acide tartrique empêche cette séparation. On emploie le sel d'étain pour réduire l'indigo, le peroxyde de fer, le bioxyde de cuivre; il sert aussi comme mordant, principalement pour la préparation des couleurs rouges avec la cochenille ¹ et dans la teinture en garance et en rouge de Turquie pour l'avivage et le rosage.

Stannate de sodium. — Le *stannate de sodium* est une combinaison fréquemment employée maintenant dans la teinture et dans l'impression des tissus et que l'on peut préparer de différentes manières. Autrefois on fondait de l'étain métallique avec de l'azotate de sodium, on dissolvait la masse obtenue et l'on évaporait à cristallisation. D'après la méthode proposée par *Young*, il est inutile d'extraire l'étain de ses minerais. D'après lui, on fond l'étain oxydé avec de la soude caustique, et on laisse cristalliser la solution claire de la masse fondue. Le fer, le cuivre, etc., qui se trouvent toujours en petite quantité dans l'étain oxydé sont précipités à l'état d'oxydes insolubles par la soude en excès. *Brown* a trouvé qu'en faisant bouillir de l'étain métallique avec de l'oxyde de plomb et une lessive de soude il se formait du stannate de sodium et qu'en même temps il se séparait du plomb métallique. *Häffely* base son procédé de préparation du stannate de sodium sur la réaction précédente : on fait digérer dans un vase métallique de la litharge avec une lessive de soude contenant environ 22 0/0 d'alcali et l'on étend la dissolution obtenue, lorsqu'on doit conserver en dissolution le stannate de sodium que l'on veut préparer et on laisse le précipité au fond de la liqueur. Dans la solution de soude et d'oxyde de plomb, que l'on chauffe pour hâter l'opération, on introduit de l'étain granulé, le plomb se précipite sous forme d'une éponge et il se forme du stannate de sodium. Cependant on peut mélanger immédiatement ensemble la lessive de soude, la litharge et l'étain granulé et faire bouillir le mélange jusqu'à ce que tout l'étain soit dissous.

Depuis quelques années on se sert en Angleterre dans la teinture d'un

¹ *L'azolate d'étain* des teinturiers se prépare en dissolvant de l'étain granulé dans l'eau régale; dans la teinturerie, cette dissolution porte aussi les noms de *physique*, de *composition*, de *sel de rosage*; il contient du bichlorure d'étain (SnCl_2) et du protochlorure d'étain. Une combinaison de bichlorure d'étain et de sel ammoniac ($\text{SnCl}_2 + 2\text{AzH}_4\text{Cl}$) est employée comme mordant dans l'impression des indiennes sous le nom de *pinksalt* ou de *sel d'étain pour rose*. Une solution aqueuse concentrée de ce sel n'est pas modifiée par l'ébullition; mais si l'on fait bouillir la solution étendue, tout l'oxyde d'étain contenu dans le sel double se précipite. Cette propriété, ainsi que sa réaction neutre, rendent le *pinksalt* particulièrement propre à être employé comme mordant à la place du protochlorure d'étain. Le *bichlorure d'étain* pur est très-employé en France pour la préparation de la fuchsine. Sous forme liquide il sert, par exemple, pour teindre avec le vert à l'iode sur laine et demi-laine d'après l'excellent procédé indiqué par *Th. Peters*, de Chemnitz (1869). On le trouve en beaux cristaux volumineux de la formule $\text{SnCl}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ dans la fabrique de produits chimiques du docteur *Gerlach*, à Kalk, près Deutz.

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

BISMUTH

(Bi = 210; densité = 9,79.)

État naturel du bismuth. — Le bismuth est un des métaux rares; dans l'Erzgebirge, au Pérou et en Australie il se trouve le plus souvent à l'état natif dans les filons de cobalt et d'argent; dans le granite, le gneiss, le schiste micacé, et dans les terrains de transition et le schiste cuivreux. On le rencontre en outre combiné avec l'oxygène sous forme de *bismuth oxydé* (BiO^2 , avec 89,9 pour 100 de bismuth) et avec le soufre sous forme de *bismuth sulfuré* (BiS^2 , avec 80,98 pour 100 de bismuth); on le trouve aussi à l'état de *bismuth sulfuré cuprifère* (avec 57,24 pour 100 de bismuth).

[En France, on ne connaît jusqu'à présent que le gisement de bismuth découvert récemment (1875) par A. Carnot à Meymac, dans le département de la Corrèze. Le minerai se compose principalement de *bismuth hydrocarbonaté*, associé à de petites quantités de *bismuth natif* et de *bismuth sulfuré*; le filon renferme en outre une assez grande proportion de wolfram, ainsi que du plomb carbonaté et sulfaté, du mispickel, etc.]

Extraction du bismuth. — Comme le bismuth se rencontre généralement à l'état natif et comme, en outre, par suite de son point de fusion peu élevé il peut être retiré de la gangue par liquation, son extraction est assez simple. A Schneeberg, dans l'Erzgebirge (Saxe), l'opération se fait de la manière suivante, dans un *fourneau de liquation*. Les minerais contenant en moyenne 4 à 12 pour 100 de bismuth sont débarrassés autant que possible de la gangue et introduits dans des tubes de fonte A en fragments gros comme des noisettes (fig. 45); ces tubes sont chauffés par le feu entretenu sur la grille, et le bismuth fondu coule dans de petits bassins en fer B, qui sont chauffés avec des charbons incandescents. Dans ces bassins se trouve de la poudre de charbon qui préserve le bismuth liquide contre

l'oxydation. Les minerais qui restent dans les tubes sont ensuite projetés dans une caisse D remplie avec de l'eau. On obtient de cette manière environ les deux tiers du bismuth, parce que l'autre tiers reste dans les résidus. — Lors du traitement des speiss de cobalt (voyez page 80) on

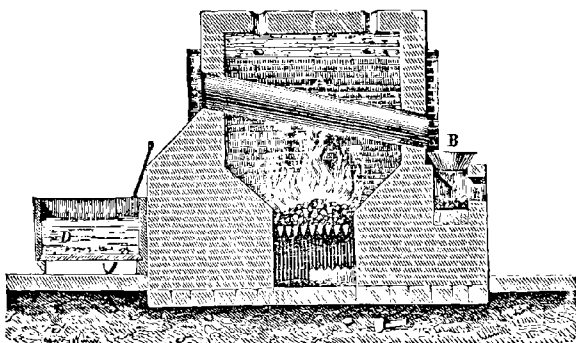


Fig. 45. — Appareil de Schneeberg pour l'extraction du bismuth.

obtient le bismuth comme produit secondaire. A Freiberg on extrait aussi du bismuth par voie humide de la litharge et de la cendre de coupelle¹ provenant de l'affinage de l'argent: dans ce but, on épuise la cendre avec de l'acide chlorhydrique étendu et du liquide ainsi obtenu on précipite par l'eau du chlorure de bismuth basique, qui après la dessiccation est réduit par fusion dans des creusets de fer avec du carbonate de sodium, du charbon et du verre.

[Carnot extrait le bismuth des minerais de la Corrèze à l'aide du procédé suivant : On attaque le minerai, à une douce chaleur, par l'acide chlorhydrique, après l'avoir grossièrement pulvérisé. On filtre et l'on soumet le résidu à un second traitement semblable, puis à un troisième. Dans la liqueur filtrée contenant les chlorures on introduit des barreaux de fer, qui précipitent tout le bismuth sous forme d'une poudre noire et pesante. On sépare celle-ci du liquide, on la lave à l'eau pure et on la comprime dans un linge sous forme de boudins, qu'on sèche rapidement dans une étuve, afin d'éviter l'oxydation du métal. Quand la poudre est sèche, on la tasse dans un creuset de plombagine, qu'on achève de remplir avec du charbon pilé, puis on chauffe dans un four à calcination pendant trois quarts d'heure sans dépasser le rouge. Le bismuth fondu est alors coulé en lingots, qui sont livrés au commerce; il renferme une petite quantité d'arsenic, d'antimoine et de plomb. — A Saint-Denis, dans l'usine de *Dorvault*, on extrait le bismuth d'un minerai provenant de la Bolivie. Ce minerai consiste en bismuth sulfuré associé à des sulfures de cuivre et de fer; il renferme aussi de petites quantités d'antimoine, de plomb et d'argent. On le traite d'après la

¹ D'après *Kast et Bräuning*, ces matières renferment 8 à 10 pour 100 de bismuth.

méthode suivante, décrite par *Valenciennes* (1874) : Le minerai en poudre est grillé pendant vingt-quatre heures sur la sole plate d'un four à réverbère ; on y projette de temps en temps du charbon pulvérisé et on agite la masse avec des râbles en fer. Le produit du grillage est mêlé avec 3 pour 100 de charbon et un fondant composé de chaux, de sel de soude et de spath fluor. Le mélange est fondu dans un four à réverbère dont la sole est creusée en cuvette. Au commencement de l'opération on ferme le registre de manière que la flamme réductrice facilite la réaction du charbon, et pour éviter la volatilisation de l'oxyde de bismuth. Après deux autres heures, on procède à la coulée. La masse fondue se sépare par le refroidissement en trois couches : au fond un culot de bismuth, puis une matte composée de sulfures de bismuth et de cuivre (avec 5 à 8 pour 100 de bismuth), enfin une scorie vitreuse. Le bismuth brut ainsi obtenu contient 2 pour 100 d'antimoine et de plomb, 2 pour 100 de cuivre et des traces d'argent.]

[**Purification du bismuth du commerce.** — Pour séparer l'antimoine, l'arsenic et le soufre que contient ordinairement le bismuth du commerce, il suffit de faire fondre le métal avec environ le dixième de son poids de salpêtre. Pour isoler le plomb et l'argent, si c'est nécessaire, on dissout le bismuth dans un acide et l'on précipite l'argent par l'acide chlorhydrique, et le plomb par l'acide sulfurique ; l'oxyde de bismuth est ensuite précipité de sa dissolution par la potasse et réduit par le charbon.]

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

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

	(a)	(b)
Bismuth	96,731	93,572
Antimoine	0,925	4,570
Arsenic	0,432	—
Cuivre	1,682	2,058
Soufre	0,530	—
	<hr/> 100,000	<hr/> 100,000

Usages du bismuth. — On emploie le bismuth pour préparer des alliages ; sous forme d'oxyde, on le fond avec de l'acide borique et de l'acide silicique pour fabriquer des verres d'optique ; depuis quelque temps on se sert de grandes quantités de bismuth pour lustre la porcelaine, et à l'état d'azotate basique il est employé comme blanc de fard. Parmi les alliages du bismuth ceux avec le plomb, l'étain et le cadmium sont les plus importants. L'alliage facilement fusible de *Newton* se compose de 8 parties de bismuth, de 3 parties d'étain et de 5 parties de plomb ; il fond à 94°,5. Le métal de *Darcet* renferme 2 parties de bismuth, 1 partie

de plomb et 1 partie d'étain; il fond à 93°,75. L'addition d'une petite quantité de cadmium rend ces alliages encore plus facilement fusibles. Un alliage de 3 parties de plomb, de 2 parties d'étain et de 5 parties de bismuth, dont le point de fusion est à 91°,66, convient pour cliquer des gravures sur bois, des blocs, des stéréotypes, etc. Avant de cliquer une gravure sur bois, par exemple, il faut que la masse métallique soit déjà assez refroidie, pour qu'elle commence à devenir pâteuse. A cause de l'expansion que subit le bismuth en se solidifiant, ce métal est tout à fait convenable pour cet usage. On se sert d'un alliage analogue pour préparer des bains métalliques pour tremper des objets d'acier, ainsi que pour préparer des crayons qui à la place des crayons de graphite servent à écrire sur du papier préparé d'une manière particulière (avec de la cendre d'os). Enfin, on a employé un alliage de bismuth ayant un point de fusion déterminé pour prévenir les explosions des chaudières à vapeur; dans ce but, on ferme avec une plaque de cet alliage un tube court qui est vissé dans la paroi de la chaudière; lorsque la température des vapeurs s'élève jusqu'au point de fusion de l'alliage, la plaque fond et les vapeurs se dégagent.

[La production totale du bismuth s'élève actuellement à environ 25,000 kilogrammes ainsi répartis :

Usines à cobalt de la Saxe.	18,000 kilogr.
Freiberg.	2,500 »
Angleterre.	2,500 »
Johanngeorgenstadt.	1,500 »
Altenberg.	500 »
	<hr/>
	25,000 kilogr.]

ZINC

(Zn. = densité 65,2; = 7,1 à 7,3.)

État naturel du zinc. — Le zinc ne se rencontre jamais à l'état natif, mais on le trouve combiné au soufre sous forme de *blende* (ZnS) avec 67 pour 100 de zinc et quelquefois de petites quantités d'indium, et à l'oxygène sous forme de *zinc carbonaté* (*calamine, smithsonite*, ZnCO₃) avec 52 pour 100 de zinc et de *zinc silicaté* (*calamine ordinaire*; combinaison de silicate de zinc avec de l'eau) avec 53,8 pour 100 de zinc. On le trouve en outre sous forme de *zinc oxydé rouge* (oxyde de zinc coloré en rougeâtre par de l'oxyde de manganèse), sous forme de *gahnite* (AlZnO₃) et dans quelques cuivres gris.

[Dans certains hauts-fourneaux qui traitent des minerais de fer zincifères, il se forme près du gueulard des dépôts verdâtres, connus sous le nom de *cadmies* ou de *tuties*, qui sont presque exclusivement composés d'oxyde de

zinc coloré par un peu d'oxyde de fer. On s'en sert quelquefois pour la fabrication du zinc et du laiton.

Les gisements de *calamine* se trouvent en filons dans les terrains anciens et de transition, ou en amas ou stockwerks dans les terrains de sédiment. Le premier gisement est le plus fréquent; mais le second est beaucoup plus productif, et on le rencontre dans la Haute-Silésie, à Tarnowitz, en Carinthie, en Belgique (provinces de Liège, de Namur et de Luxembourg, où se trouvent les célèbres mines de la Vieille et de la Nouvelle Montagne), dans le pays de Juliers (Provinces rhénanes) et en Angleterre. La *blende* se trouve en filons, elle accompagne ordinairement le sulfure de plomb et on la rencontre aussi en filons isolés. Elle est exploitée sur les bords du Rhin, à Linz et à Antonius, en Belgique, à Corfali, et dans les Grisons. Les mines de la Silésie et de la Belgique fournissent la presque totalité du zinc consommé en Europe.

Le sol de la France est peu riche en minerais de zinc; les gisements connus sont situés dans le Gard (aux environs d'Alais), l'Ille-et-Vilaine (à Ponpéan), le Lot (à Combecave, près Figeac), l'Ariège (à Seintein, près d'Aulies) et les Hautes-Pyrénées (aux environs de Pierrefitte). Sur les 26,515,100 kilogrammes de minerais de zinc consommés en France, en 1873, 1,664,900 provenaient des mines du Gard et de l'Ille-et-Vilaine et le reste avait été emprunté à l'étranger. Le zinc se fabrique principalement dans le département du Nord et six autres départements (Eure, Aveyron, Isère, Pas-de-Calais, Hérault et Seine).]

Extraction du zinc. — Les *procédés en usage pour l'extraction du zinc* de ses minerais consistent essentiellement à traiter les minerais grillés (la calamine calcinée ou la blende grillée) dans un fourneau à cuve ou dans un fourneau à mouffles, dans lequel on introduit un mélange de minerai, de fondant et de combustible; la combustion y est entretenue au moyen d'une soufflerie. Le minerai, le fondant et le combustible sont employés en proportions telles que le zinc contenu dans le minerai peut être réduit et volatilisé, tandis que tous les autres éléments forment une scorie avec le fondant. Le combustible est en quantité telle que non-seulement il suffit pour la réduction complète, mais encore qu'il se trouve en excès, afin qu'avant le coulage il ne puisse pas se produire un gaz oxydant comme l'acide carbonique. La qualité du fondant doit être telle que lors de la formation de la scorie il ne puisse dans aucun cas se former une substance oxydante. Si par exemple la qualité du minerai exige l'usage de la chaux comme fondant, on emploie celle-ci calcinée et non à l'état de carbonate. Il est préférable de faire arriver dans le fourneau de l'air desséché. Avant de calciner la calamine il est convenable de l'abandonner à l'air pendant longtemps; la gangue se délite et se détache alors facilement du minerai.

Les produits du traitement sont : 1° des vapeurs de zinc qui se condensent dans des canaux refroidis, 2° les gaz produits par la combustion, qui sont employés pour chauffer la chaudière à vapeur de la machine soufflante, pour calciner la chaux employée comme fondant, pour fondre le zinc brut

distillé et pour dessécher et griller les minerais, 5° des matières non volatiles (scories, mattes, métaux réduits).

Distillation du zinc dans des mouffles; système silésien. — L'extraction du zinc (de la calamine) par *distillation dans les appareils semblables à des mouffles* est en usage dans la *Silésie supérieure* (à Königshütte, à Lydogniahütte, etc), à *Stolberg* près d'Aix-la-Chapelle, en *Westphalie*, en *Belgique*, etc. Les mouffles sont faits sur des moules avec de l'argile réfractaire et des débris de mouffles pulvérisés et calcinés. La partie antérieure du moufle a deux ouvertures; l'inférieure est fermée avec une plaque *a* (fig. 46 et 47) que l'on enlève lorsqu'il s'agit d'extraire les résidus de la distilla-

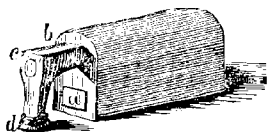


Fig. 46.

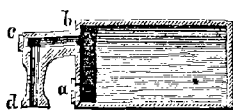


Fig. 47.

Mouffles pour l'extraction du zinc d'après le système silésien.

tion. A la partie supérieure *b* se trouve fixé un tube recourbé à angle droit, qui en *c* est muni d'une ouverture fermée pendant la distillation et par laquelle on introduit la charge. Par l'orifice *d* le zinc liquide s'écoule goutte à goutte dans les espaces *tt* du four (fig. 48). Autrefois on employait

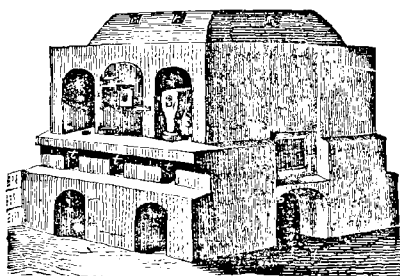


Fig. 48. — Four silésien pour l'extraction du zinc.

des fours avec 6 à 10 mouffles, ceux dont on se sert maintenant en renferment 20. Les mouffles sont placés sur des bancs dans un four voûté de chaque côté d'une longue grille, de manière à ce que la flamme du combustible les enveloppe le plus possible. La figure 48 montre l'aspect extérieur du four. Le zinc qui distille est recueilli dans les espaces *tt*. L'oxyde de zinc qui se forme au commencement de la distillation contient presque tout l'oxyde de cadmium

et il est employé à la préparation du cadmium. Au commencement, les espaces où s'effectue la condensation sont encore assez froids pour que les vapeurs de zinc se condensent non pas à l'état liquide, mais immédiatement sous forme d'un métal finement divisé, qui porte le nom de *poussière* ou *vapeur de zinc*. Dans une vapeur de zinc de Silésie on a trouvé environ 98 pour 100 de zinc. Les gouttes de zinc qui se forment plus tard sont purifiées par fusion; on moule le métal fondu en forme de plaques et on le livre au commerce (sous le nom de *zinc d'œuvre*). L'opération dure vingt-quatre heures.

Les *résidus* contenus dans les mouffles renferment de la silice (60 pour 100),

de l'alumine (10-12 pour 100), du protoxyde de fer et du protoxyde de manganèse (18-20 pour 100) et de l'oxyde de zinc (environ 5 pour 100).

Le rendement en zinc dépend de la pureté de la calamine; on peut cependant l'évaluer à au moins 40 pour 100 avec la calamine calcinée. Un four à mouffles silésien produit par semaine 850 à 1200 kilogrammes de zinc.

[Le grillage de la calamine a lieu dans des fours à réverbère ordinairement chauffés avec les flammes perdues des fours de réduction.]

Distillation du zinc dans des tubes; système belge. — D'après le *système belge* (usité notamment dans l'usine d'Angleur, appartenant à la *Société de la Vieille-Montagne*), la réduction de la calamine et la distillation du zinc s'effectuent dans des cornues d'argile, qui sont disposées par séries horizontales placées les unes au-dessus des autres. Ces cornues (fig. 49) sont inclinées, elles ont une forme cylindrique, leur longueur est ordinairement égale à 1 mètre, leur diamètre intérieur à 18 centimètres et leur épaisseur à 5 centimètres. Elles sont fermées à une extrémité. L'extrémité ouverte est en rapport avec la paroi antérieure du fourneau; elle sert pour introduire le mélange de fusion, pour faire sortir les vapeurs de zinc et pour enlever les résidus de la distillation. A chacune de ces cornues est fixé un récipient en fonte de 40 centimètres de long (fig. 50) et à celui-ci est adaptée une allonge de tôle (fig. 51) longue de 52 centimètres, dont la paroi est enduite intérieurement avec de l'argile, et destinée à condenser autant que possible les vapeurs de zinc qui s'échappent des appareils. La figure 52 représente la coupe perpendiculaire d'un four belge pour la distillation du zinc. Le grillage s'effectue généralement dans des fours à cuve analogues aux fours à chaux. Les cornues sont disposées par huit séries superposées. Dans ce but, le mur postérieur *bd* du four est muni de huit banquettes saillantes sur lesquelles s'appuie l'extrémité fermée des cornues auxquelles on donne une légère inclinaison du côté du mur antérieur *ac*. Le chargement commence à six heures du matin; on enlève les allonges de tôle, on retire le résidu contenu dans les cornues et on introduit la charge dans celles-ci par les récipients de fonte.



Fig. 49. — Cornue.

Fig. 50. — Récipient. A small cylindrical cast-iron container with a closed end and a slightly tapered shape.



Fig. 50. — Récipient.



Fig. 51. — Allonge.

[Lorsque le chargement est terminé, on active le feu. Bientôt il se dégage une grande quantité d'oxyde de carbone, qui brûle avec une flamme bleue à l'orifice des récipients de fonte. Au bout de quelque temps cette flamme prend plus d'éclat; elle devient d'un bleu verdâtre et dégage des fumées blanches. La distillation du zinc commence alors; on adapte aussitôt sur les tubes de fonte les allonges en tôle. Au bout de deux heures, on détache celles-ci et on les secoue au-dessus d'un vase en tôle; il s'en détache une poussière de zinc et d'oxyde de zinc, appelée *cadmie*, que l'on ajoute au minerai destiné aux opérations suivantes. Un aide approche alors de l'ouverture de chaque récipient de fonte une grande cuiller en tôle, tandis qu'un

autre ouvrier y introduit un racloir en fer, à l'aide duquel il fait sortir le zinc distillé qui s'est accumulé à l'état liquide au bas de l'allonge; le métal

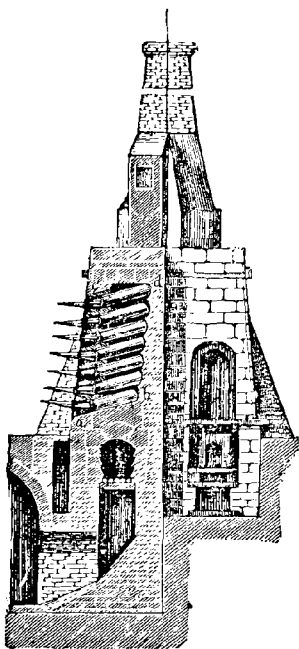


Fig. 52. — Four belge pour l'extraction du zinc.

six ou huit creusets en argile

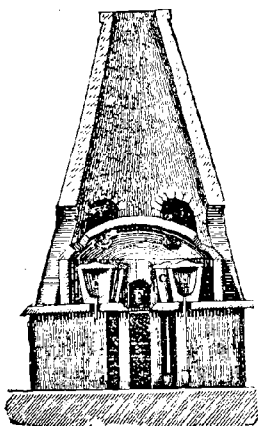


Fig. 53. — Four anglais pour l'extraction du zinc.

est reçu dans des poêlons et coulé dans des moules, après que sa surface a été débarrassée des crasses métalliques (oxyde de zinc, etc.) qui la recouvraient. On replace ensuite les allonges en tôle et on continue le feu. Au bout de deux heures on fait un second tirage et ainsi de suite jusque vers cinq heures du soir, heure à laquelle l'opération est terminée. On procède alors immédiatement au nettoyage des cornues pour les disposer à recevoir une nouvelle charge, et l'on remplace celles qui sont altérées. — La calamine, traitée par ce système, donne à peu près 31 pour 100 de zinc; il en reste de 11 à 12 pour 100 dans le résidu. Un four belge fournit en 24 heures, en diverses opérations, environ 300 kilogrammes de zinc.]

Distillation du zinc dans des creusets; système anglais. — Dans le *système anglais* on opère par distillation *per descensum* et l'on se sert de *creusets* (Pays de Galles, Sheffield, Birmingham, Bristol). Les fours de réduction (fig. 53) sont disposés de telle sorte que l'on peut placer sur leur sole réfractaire *c c*, d'assez grandes dimensions (hauteur 1^m,50, diamètre inférieur 0^m,42, diamètre supérieur 0^m,75). La voûte qui se trouve au-dessus de ceux-ci et du foyer F est munie d'ouvertures par lesquelles on peut atteindre les creusets. Au milieu du fond de ces vases se trouve une ouverture par laquelle les vapeurs de zinc se rendent dans les tubes condensateurs *t*. Lorsqu'on remplit les creusets, on bouche cette ouverture avec un bouchon de bois, que la chaleur carbonise promptement, ou avec un petit morceau de coke. Le chargement s'effectue par un trou qui se trouve dans le couvercle de chaque creuset : ce trou reste ouvert pendant environ deux heures après le chargement, c'est-à-dire jusqu'à ce que la couleur bleue de la flamme indique le commencement de la

réduction. On bouche ensuite le trou des couvercles avec une plaque d'ar-

gile réfractaire, on adapte le tube condensateur à l'orifice inférieur des creusets et, pour recevoir le zinc, on place par-dessous un vase, que l'on remplit souvent avec de l'eau pour empêcher la projection du zinc condensé. Mais l'orifice inférieur du tube de condensation reste toujours un peu au-dessus du niveau de l'eau. Le zinc qui distille se rassemble dans les vases sous forme de gouttes et d'une poudre fine mêlée avec de l'oxyde de zinc et il est ensuite refondu dans des vases de fer. On enlève l'oxyde qui se sépare à la surface et on coule le métal dans des moules. — [Un four avec six creusets produit environ 150 kilogrammes de zinc par 24 heures.]

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

Propriétés du zinc. — Le zinc a une couleur blanc-gris, tirant sur le bleuâtre ; sa structure est généralement cristalline lamelleuse, les lamelles sont quelquefois très-fines ; sa cassure offre un vif éclat métallique. La couleur, la structure et l'éclat se modifient de diverses manières suivant que le zinc est mêlé avec des proportions plus ou moins considérables d'autres métaux. D'après *P. Bolley*, le zinc moulé près de son point de fusion offre, après un refroidissement rapide, un poids spécifique de 7,178, qui après un refroidissement lent est égal à 7,145 ; lorsque le métal a été moulé à la chaleur rouge son poids spécifique est de 7,109, s'il s'est refroidi rapidement, et de 7,120, s'il s'est refroidi lentement. Sous l'influence du martelage et du laminage le poids spécifique s'élève jusqu'à 7,2 et même à 7,3. Le zinc est un peu plus dur que l'argent, moins dur que le cuivre ; il se laisse difficilement travailler avec la lime, parce que le métal bouche très-promptement les entailles de l'instrument ; il peut être plus facilement limé avec la râpe. A l'état pur il a presque l'éclat de l'argent. On peut le ranger parmi les métaux cassants et il ne possède qu'une faible ténacité absolue (celle-ci s'élève par pouce carré seulement à environ 1,260 kilogrammes pour le zinc coulé, tandis que pour le fil de fer et la tôle elle est égale à 8,350 — 9,900 kilogrammes). Il résiste au contraire à la compression avec une grande force. Le zinc dans un

état de pureté complète est, même à la température ordinaire, un peu malléable et il peut être transformé en lames minces sans se fendre. Mais cette malléabilité disparaît dès qu'il renferme une petite quantité de métaux étrangers, de telle sorte que le zinc qui n'est pas complètement pur se rompt sous le marteau. Le zinc fond à 412° (le zinc du commerce ne fond qu'à 440°, d'après *J. Myers*). Au rouge blanc commençant (à 1040°, d'après *Deville et Troost*), il se volatilise et à l'abri de l'air il peut être distillé. A 500° il s'enflamme et, en brûlant avec une flamme verdâtre bien éclairante, il donne naissance à de l'oxyde de zinc non volatil (*blanc de zinc*). Sous l'influence de la chaleur, le zinc se dilate très-fortement, et de tous les métaux employés dans les arts c'est le zinc qui offre la dilatabilité la plus grande (de 0° à 100°, la dilatation linéaire du zinc est de $\frac{1}{340}$ et lorsque le métal a été martelé elle s'élève à $\frac{1}{322}$); c'est pour cela que le zinc fondu se rétracte très-fortement lorsqu'il se solidifie. Lorsqu'on coule le zinc, les moules de fonte doivent être chauffés fortement et la température du zinc fondu ne doit pas être très-élevée, afin que la solidification s'effectue doucement et par une différence de température aussi faible que possible. La malléabilité maxima du zinc est entre 100° et 150°, et le zinc dont la pureté est altérée par d'autres métaux peut même être laminé à cette température. Cette propriété du zinc (observée pour la première fois, en 1805, par *Sylvestre et Hobson*) d'être malléable à une température un peu plus élevée que celle du point d'ébullition de l'eau et de se maintenir dilaté même à la température ordinaire, a pour l'industrie une valeur inappréciable. Au-dessus de 150°, la malléabilité du zinc diminue, à 200° le métal est si cassant qu'il peut être réduit en poudre. Le zinc s'oxyde en présence de la vapeur d'eau surchauffée ($H^2O + Zn = ZnO + H^2$); cette propriété est mise à profit pour enlever au plomb le zinc qu'il renferme. A l'air humide le zinc se recouvre d'une pellicule d'oxyde, qui empêche les parties sous-jacentes de s'oxyder. A cause de sa facile oxydabilité en présence de l'eau et des acides, il ne convient pas pour la confection des ustensiles de cuisine et des vases pour conserver le lait. Les métaux qui altèrent la pureté du zinc du commerce sont le fer et le plomb. Lorsque le zinc renferme 0,5 pour 100 de plomb il devient plus malléable; c'est pour cela que l'on ajoute quelquefois une petite quantité de plomb au métal destiné à la fabrication des feuilles de zinc. Pour le zinc qui doit être employé à la fabrication du laiton une proportion de plomb ne s'élevant qu'à 0,25 pour 100 est extrêmement nuisible, parce que la présence de ce dernier métal diminue beaucoup la ténacité de l'alliage. Une proportion de fer s'élevant à 0,5 pour 100 (la présence de ce métal tient ordinairement à ce que le zinc est refondu dans des chaudières de fer) est sans influence sur la malléabilité du zinc. Mais une plus grande quantité de fer rend le zinc aigre et cassant. En général, le *zinc de calamine* est plus pur que le *zinc de blende*. Le résidu noir, qui reste lorsqu'on dissout le zinc dans des acides et que l'on considèrerait autrefois comme du carbure de zinc, est formé par du fer, du plomb et du charbon. Lorsque le zinc est en contact avec le fer il préserve ce dernier contre l'oxydation (fer galvanisé). Le zinc précipite un grand nombre d'au-

tres métaux de leurs dissolutions, notamment le cuivre, l'argent, le plomb, le cadmium, l'arsenic, etc. La solubilité du zinc dans les acides étendus est d'autant plus grande qu'il renferme une plus grande quantité de métaux étrangers. Le zinc du commerce peut être séparé par des distillations répétées de la plus grande partie des métaux étrangers¹, surtout si l'on met de côté les premières portions qui passent à la distillation et qui consistent en zinc cadmière, et si l'on ne pousse pas la distillation jusqu'à la volatilisation de tout le zinc.

Usages du zinc. — Le zinc est employé sous forme de feuilles pour couvrir les toits, pour fabriquer des vases, des gouttières et des tuyaux ; il sert dans l'imprimerie, ainsi que pour faire des plaques et des cylindres pour appareils galvaniques, pour préparer des alliages (laiton, bronze, or faux en feuilles, couleurs de bronze, etc.) ; on l'emploie comme élément de plusieurs piles électriques, ainsi que pour désargenter le plomb d'œuvre, pour préparer l'hydrogène avec l'eau et l'acide sulfurique ou chlorhydrique ($H^2SO^4 + Zn = ZnSO^4 + H^2$), pour protéger le fer, pour recouvrir les fils télégraphiques et surtout pour le zincage du fil de fer, des chaînes et de la tôle, pour la préparation du sulfate de zinc, du blanc de zinc, etc. Une des principales applications du zinc consiste dans l'emploi de ce métal pour la fabrication des objets coulés, à la place du bronze, de la fonte et même de la pierre taillée et du bois découpé. Depuis quelque temps on fabrique avec du zinc les enveloppes des projectiles et les cartouches, afin de ménager les rayures des armes à feu.

La *production du zinc* (1875) est représentée approximativement par les chiffres suivants :

Silésie	44,000,000	kilogr.
Sociétés rhénanes	11,000,000	—
Vieille-Montagne	35,200,000	—
Autres sociétés belges	10,000,000	—
Espagne	1,500,000	—
Angleterre	12,500,000	—
France	500,000	—
Autriche-Hongrie	2,000,000	—
Pologne	1,500,000	—
	<hr/>	
	118,200,000	kilogr.

¹ [Le zinc du commerce contient à peu près un centième de son poids de corps étrangers, qui sont surtout le plomb et le fer ; on y trouve quelquefois du carbone, du cuivre, du cadmium et de l'arsenic. D'après *Schaeuffele*, 1,000 kilogr. des différents zincs renferment les quantités suivantes d'arsenic :

Zinc de France	4 ^{er} ,260
— de Silésie	0 ^{er} ,970
— de la Vieille-Montagne	0 ^{er} ,620
— de Corfali	0 ^{er} ,058

PRÉPARATIONS DE ZINC.

Blanc de zinc. — Le *blanc de zinc* (oxyde de zinc ZnO), qui maintenant est fréquemment employé comme succédané du blanc de plomb, se prépare en chauffant au contact de l'air du zinc de Silésie ou de Belgique.

[Dans les usines de la Société de la Vieille-Montagne, à Asnières, près Paris, à Valentin-Coq, en Belgique, et à Mülheim, dans la Prusse rhénane, on suit pour la préparation du blanc de zinc la méthode imaginée par *Leclaire*. Voici comment on procède dans l'usine d'Asnières : le zinc en saumons est introduit dans des cornues en terre réfractaire B (fig. 54),

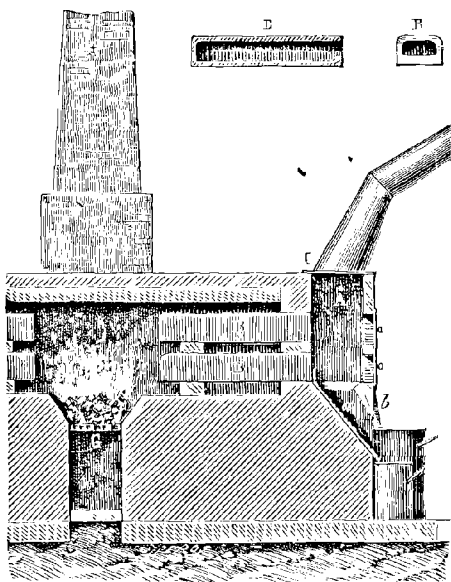


Fig. 54. — Fabrication du blanc de zinc.

ayant la forme de demi-cylindres très-aplatis et terminées du côté de leur embouchure par un rebord saillant destiné à empêcher l'écoulement du zinc fondu; ces cornues ont 1^m,10 de long sur 0^m,40 de large et 0^m,15 de haut. Elles sont chauffées dans un four analogue à un four silésien, qui peut contenir vingt cornues placées à droite et à gauche sur deux rangées superposées. Un même foyer G, dans lequel on brûle de la houille, chauffe les dix séries de dix cornues. Lorsque celles-ci sont portées au rouge blanc, le zinc distille et ses vapeurs se dégagent dans des petites chambres A désignées sous le nom de *guêrites*; à chaque guêrite correspondent deux cornues superposées;

dans la paroi antérieure de la guêrite sont pratiquées deux portes que l'on ouvre pour le chargement des cornues. Un courant d'air pénètre dans la guêrite par un conduit incliné *a*, qui s'ouvre à sa partie inférieure; les vapeurs de zinc brûlent au contact de l'air et l'oxyde est entraîné par le courant d'air dans les appareils à condensation. Une certaine quantité du métal échappe à l'oxydation et retombe en gouttelettes dans le conduit *a*, à l'extrémité duquel on la recueille mélangée d'oxyde de zinc. La guêrite est recouverte d'un gros tuyau de tôle C, dont les parois sont inclinées du côté d'un conduit *b*, et dans lequel vient tomber une partie de l'oxyde de zinc formé, tandis que le reste passe par le tuyau C dans les appareils

à condensation. Ceux-ci se composent d'abord de huit tuyaux cylindriques en tôle disposés verticalement en zigzag ; ces tubes se rejoignent par en haut et communiquent en bas avec des entonnoirs, dans lesquels vient s'accumuler l'oxyde à mesure qu'il se dépose ; chaque entonnoir se termine par un orifice garni d'un sac de toile, comme les trémies des moulins à farine ; en ouvrant ce sac, on fait tomber le blanc de zinc dans des tonneaux placés au-dessous. Au sortir du dernier tuyau de tôle l'air encore chargé de blanc de zinc passe dans un autre système semblable, et arrive dans une série de chambres cloisonnées laissant ouverture tantôt en haut, tantôt en bas, et tapissées avec de la toile pelucheuse de coton ; en quittant ces chambres, l'air s'échappe par une cheminée, qui détermine le tirage dans tout l'appareil. Pendant ce long parcours, l'oxyde de zinc finit par se déposer presque entièrement. Le plancher des chambres de condensation est muni d'un entonnoir terminé par un orifice fermé avec un manchon de toile et une ligature ; il suffit, comme dans le système tubulaire, d'ouvrir ce manchon pour récolter l'oxyde de zinc qui s'est déposé dans les chambres. 100 kilogrammes de zinc donnent environ 120 kilogrammes d'oxyde.

Les produits récoltés dans les différents points de l'appareil n'offrent pas les mêmes propriétés. Le blanc tombé par le conduit *a* contient du zinc, de l'oxyde pur et aggloméré et de l'oxyde pulvérulent ; il doit être épuré par des lavages et lixiviations de manière à séparer l'oxyde pulvérulent ; le résidu est broyé et soumis à un nouveau lavage et l'on obtient ainsi un blanc à reflet grisâtre, qui est vendu, sous le nom de *gris de perle*, *gris de zinc*, *gris de pierre*, 40 francs les 100 kilogrammes ; le résidu de ce second lavage est vendu sous le nom de *cendres de zinc* pour la préparation des sels de zinc. L'oxyde qu'on recueille à l'extrémité du conduit *b* et ceux qui se rassemblent dans les appareils à condensation peuvent être immédiatement employés pour la peinture. Le blanc récolté dans les premières portions du condensateur est pulvérulent et d'une densité plus forte que l'oxyde déposé plus loin, lequel est léger, floconneux et impalpable. Le premier porte simplement le nom de *blanc de zinc* numéro 1 et numéro 2 (70 et 60 francs les 100 kilogrammes), et le second celui de *blanc de neige* (90 francs les 100 kilogrammes).

Latry, dans son usine de Grenelle, effectue la fusion et la vaporisation du zinc dans des creusets en terre réfractaire, munis d'un couvercle de même matière et percé d'un orifice à son centre ; les creusets étant établis au nombre de sept dans un four à réverbère, on les charge par cette ouverture en y versant à l'aide d'une cuiller en fer du zinc entretenu en fusion. On obtient aussi par ce procédé les différents blancs de zinc indiqués précédemment. — Un autre procédé, imaginé par *Sorel*, consiste à chauffer dans de grands mouffes le zinc jusqu'à ce qu'il fonde et à l'enflammer au moyen d'un courant d'air. Ce dernier entraîne avec lui dans des chambres de condensation de l'oxyde de zinc floconneux contenant uniquement du blanc de neige. Une très-grande partie de l'oxyde reste à la surface du zinc en fusion, d'où on l'enlève constamment avec un râteau de fer ; ce blanc, nommé im-

proprement *blanc de trémic*, n'a pas la pureté de celui qui est entraîné par le courant gazeux, il est toujours coloré en grisâtre par une petite quantité de zinc métallique, qui toutefois peut être éliminé par une opération mécanique. Au lieu de placer le zinc dans des mouffles, quelques fabricants le brûlent directement sur une plaque en terre réfractaire, munie d'un rebord et placée sur la tôle d'un fourneau chauffé au rouge.]

On obtient aussi de l'oxyde de zinc (et en même temps il se dégage de l'hydrogène) en traitant le zinc par la vapeur d'eau surchauffée. On se sert de ce procédé lorsqu'on enlève le zinc au plomb d'œuvre qui a été désargenté par le zinc d'après la méthode de *Cordurié* (voyez *Argent*).

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

[Le blanc de zinc simplement mêlé avec les huiles grasses siccatives lithargyrées, comme on le fait pour les autres couleurs minérales, donne une peinture qui sèche très-lentement; pour obvier à cet inconvénient, on le réduit en pâte avec de l'huile ordinaire et l'on ajoute 3 à 5 p. 100 d'huile de lin qui a été chauffée pendant six à huit heures à 200° sur du peroxyde de manganèse en poudre grenue. On peut aussi employer dans le même but le *siccatif* en poudre préparé par la Société de la Vieille-Montagne : sulfate de manganèse 6,66, acétate de manganèse 6,66, sulfate de zinc 6,68, blanc de zinc ordinaire 9,80; 2 ou 3 p. 100 de ce mélange ajouté au blanc de zinc suffisent pour rendre la peinture éminemment siccative.]

Sulfate de zinc. — Le *sulfate de zinc* nommé aussi vitriol blanc ou couperose blanche ($SZnO^6 + 7H^2O$) constitue un produit naturel provenant de la décomposition de la blende; il se prépare aussi artificiellement avec la blende et il est un produit secondaire de la préparation de l'hydrogène.

[A Goslar, dans le Hanovre, on fabrique en grand le sulfate de zinc avec la blende en procédant de la manière suivante : Le minerai est grillé en tas à une température modérée, et la masse grillée est lessivée. On concentre les lessives en les passant successivement sur plusieurs charges de minerai, on les clarifie, puis on les évapore dans des chaudières en plomb et on les met à cristalliser dans des vases de bois. On sépare les cristaux de l'eau mère, on les lave et on les laisse égoutter. Le sel ainsi obtenu est encore très-impur; pour le débarrasser de la majeure partie des corps étrangers, on le fait fondre dans son eau de cristallisation et on le maintient en fusion assez longtemps pour que les impuretés puissent se rassembler à la surface du liquide, où il est facile de les enlever. Lorsque la masse est à demi solidifiée, on la moule sous

forme de pains ou de plaques, ou bien on la fait cristalliser dans l'eau chaude. Le sulfate de zinc ainsi obtenu est connu dans le commerce sous le nom de *vitriol de Goslar*; mais il contient encore un grand nombre de substances étrangères (sels de cadmium, de magnésium, de fer, de cobalt, etc.); aussi, lorsqu'on a besoin d'un sel pur ou presque pur, doit-on se servir du sulfate de zinc préparé par dissolution du zinc métallique dans l'acide sulfurique, comme celui que l'on obtient comme produit accessoire dans les ateliers de galvanoplastie, de dorure et d'argenture, où l'on fait usage de piles, dont l'un des éléments est le zinc métallique⁴.]

Le sulfate de zinc se rencontre dans le commerce en masses saccharoïdes, en plaques épaisses, ou en cristaux; il a un goût métallique astringent et est employé dans la préparation des vernis avec les huiles siccatives, dans l'argenture au feu, dans l'impression des indiennes et pour désinfecter les égouts et les fosses d'aisances. Lorsqu'on chauffe le sulfate de zinc il se décompose en oxyde de zinc, acide sulfureux et oxygène (méthode nouvelle et peut-être pratique pour la préparation de l'oxygène en grand).

Chromate de zinc. — Le *chromate de zinc*, obtenu en précipitant le sulfate de zinc par le chromate de potassium, est un corps d'un beau jaune qui est employé dans l'impression des indiennes, parce qu'il se dissout dans l'ammoniaque et qu'après la volatilisation de cette base il se sépare sous forme d'une poudre insoluble. Depuis quelque temps, on rencontre aussi dans le commerce, sous le nom de *jaune de zinc*, un chromate de zinc basique de la formule $ZnCrO^3 + Zn(OH)^2$.

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

⁴ [En précipitant le sulfate de zinc formé dans les piles par une solution de sulfure de baryum, on obtient un mélange de sulfure de zinc et sulfate de baryum, que *de Douhet* a proposé, sous le nom de *blanc métallique*, comme couleur pour la peinture à l'huile.]

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

[En mélangeant du blanc de zinc avec une solution de chlorure de zinc à 58°, et une solution de carbonate de sodium à 2 p. 100, on obtient, d'après *Sorel*, une peinture immédiatement applicable, qui couvre autant que la peinture à l'huile, et est au moins aussi adhérente et résistante aux frottements et aux lavages; sa dessiccation a lieu en moins de quelques heures, elle est sans odeur et coûte moitié moins. Cette peinture (*peinture à l'oxychlorure de zinc*) a été appliquée en grand dans le port de Brest sur le bois, le fer et la toile. L'emploi du carbonate de sodium dans la préparation de la peinture à l'oxychlorure de zinc a pour but de s'opposer au durcissement immédiat du mélange, qui alors ne pourrait pas être étendu au pinceau. Cette propriété que possède le chlorure de zinc, de durcir immédiatement les corps pulvérulents avec lesquels on le mêle, a été aussi mise à profit par *Sorel* pour préparer, avec la fécule de pomme de terre et le blanc de zinc ou le sulfate de baryum, des masses plastiques pouvant servir comme ciment (ciment plastique, ciment pour les dents) pour le moulage d'objets d'art et d'ornement.]

CADMIUM

(Cd = 112; densité = 8,6)

État naturel, propriétés, extraction et usages du cadmium. — Le cadmium est un métal qui se rencontre rarement et qui est encore peu employé dans les arts ; il accompagne presque toujours le zinc dans ses minerais, surtout dans la calamine de Silésie ; toutefois on le rencontre aussi dans la blende. Il a été découvert en 1817, presque en même temps par *Stromeyer*, à Hanovre, et par *Hermann*, à Schönebeck. Relativement à ses propriétés, le cadmium se place entre l'étain et le zinc ; il est blanc d'étain, très-éclatant, ductile et malléable, et à l'air il perd peu à peu son éclat. Il a un poids spécifique de 8,6, il fond à 560°, entre en ébullition à 860° (d'après *Deville* et *Troost*, à 746°,2 d'après *Bequerel*) et il peut être facilement distillé. Dans le commerce on le trouve ordinairement en baguettes du poids de 60 à 90 grammes. La calamine de Silésie contient jusqu'à 5 p. 100 et plus de cadmium, la calamine de Wiesloch plus 2 p. 100, la blende du Hartz supérieur 0,55 à 0,79 p. 100, la blende de Przibram 1,78 p. 100 ; celle d'Éaton, dans l'Amérique du Nord, 3,2 p. 100. Le cadmium contenu dans ces minerais se concentre dans la poussière brunâtre qui se montre au commencement de la distillation du zinc. Cette poussière, qui renferme de l'oxyde de zinc et de l'oxyde de cadmium purs et carbonatés, est employée comme *minerai de cadmium*. La réduction de ce dernier s'effectue avec du charbon de bois dans de petites cornues cylindriques en fonte, qui sont munies d'une allonge conique en tôle. Le métal qui se trouve dans l'allonge est livré au commerce sous forme de lingots de l'épaisseur du doigt. Le cadmium peut aussi être facilement extrait du zinc cadmifère *par voie humide*, en traitant ce dernier par l'acide chlorhydrique. Le zinc se dissout d'abord dans l'acide, tandis que le cadmium est précipité tant qu'il y a du zinc en excès. On cherche à enrichir le plus possible en cadmium le résidu, qui, avec des produits plombifères, renferme tout le plomb, et enfin on distille le cadmium.

La *production* totale du cadmium en Belgique (où il est préparé, non pas avec des minerais de zinc belges, mais avec des minerais d'Espagne) ne s'élève pas annuellement à plus de 500 kilogrammes ; en Silésie elle est égale à environ 100 à 150 kilogrammes. Le kilogramme vaut de 12 fr. 50 c. à 16 fr.

Le cadmium forme, avec le plomb, l'étain et le bismuth, l'*alliage de Wood*. Un alliage de 5 parties de cadmium, de 4 d'étain, de 15 de bismuth et de 8 de plomb fond dans la température de 70°. Il est employé comme ciment métallique. *Hofer-Grosjean* recommande pour clichés un alliage de 50 parties de plomb, de 36 d'étain et de 22,5 de cadmium. *Russel* et *Woolrich* ont fait remarquer, il y a déjà longtemps, que le cadmium était tout à fait convenable pour recouvrir le fer par voie galvanique, principa-

lement en vue de l'empêcher de rouiller au contact de l'eau de mer. Parmi les préparations du cadmium, il n'y a que le *sulfure de cadmium* (CdS) qui soit employé en peinture comme couleur jaune (*jaune brillant*), ainsi que pour communiquer une belle couleur jaune vif aux savons de toilette, et dans la pyrotechnie pour produire des feux bleus. La meilleure manière de procéder pour obtenir ce corps consiste à précipiter une dissolution de sulfate de cadmium avec du sulfure de sodium, à laver, à comprimer et à dessécher le précipité. Depuis quelque temps, le sulfure de cadmium destiné à la fabrication des savons de toilette est livré *en pâte* broyée à l'huile avec beaucoup de soin.

ANTIMOINE

(Sb = 122; densité = 6,712)

État naturel de l'antimoine. — [L'antimoine (*stibium*) se trouve quelquefois à l'état natif, quelquefois aussi combiné avec d'autres métaux, par exemple, avec l'argent dans la *discrase* ou argent antimonial.] Mais on le rencontre le plus souvent en combinaison avec le soufre, sous forme d'*antimoine sulfuré* (*stibine*, avec 71,5 p. 100 d'antimoine Sb^2S^3), qui se trouve en dépôts et en filons dans les granits et dans les schistes micacés et les terrains de transition; [ce minerai est exploité, en France, dans le Puy-de-Dôme, l'Ariège, le Gard et la Vendée, en Angleterre, en Écosse, en Suède, dans le Hartz, au Mexique, en Sibérie, à Bornéo, etc.] L'antimoine se rencontre aussi sous forme d'oxyde d'antimoine dans deux minéraux, la *valentinite* (en cristaux prismatiques) et la *sénarmonite* (antimoine oxydé octaédrique); cette dernière se rencontre en grande quantité à Sensa, près de Constantine (Algérie) et à Bornéo.

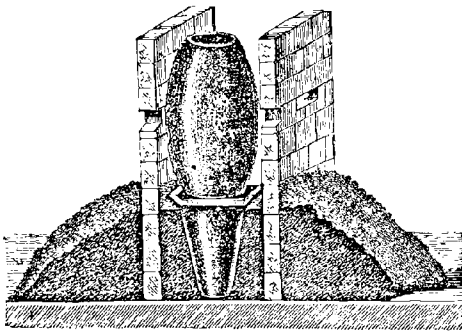


Fig. 54. — Liquation du sulfure d'antimoine à Wolfsberg.

(dans le Hartz), dans des creusets *b* (fig. 54), dont le fond est percé de trous, et qui reposent sur des creusets plus petits *c*, entourés de sable chaud ou de cendre. Des deux côtés des creusets s'élèvent des murs munis d'évents.

Extraction de l'antimoine.

— [On extrait l'antimoine presque exclusivement de l'antimoine sulfuré, qu'il faut d'abord séparer par fusion (par liquation) de la gangue à laquelle il est associé.] Cette séparation se fait dans quelques endroits, comme à

Wolfsberg, près Harzgerode

Afin de mieux utiliser le combustible, on emploie dans d'autres endroits, en Hongrie, par exemple, deux pots ou creusets disposés d'une manière analogue, mais les creusets supérieurs *a* (fig. 56) qui renferment la charge sont posés sur la sole d'un fourneau à réverbère, autour de la grille *d*, de manière à être léchés par la flamme. Les creusets inférieurs *c* sont placés dans de petites niches en dehors du fourneau vis-à-vis des grands creusets et ils sont en communication avec ces derniers au moyen de tubes d'argile. La

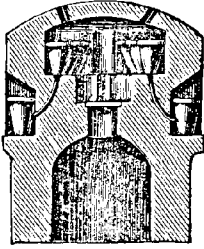


Fig. 55.

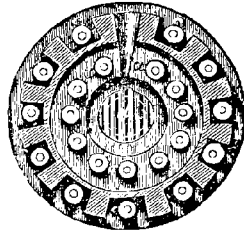


Fig. 56.

Liquation du sulfure d'antimoine en Hongrie.

figure 55 représente la coupe verticale et la figure 56 le plan de ce dispositif. Une explication du dessin est inutile.

[Dans l'usine de Malbosc (Ardèche), un des établissements les plus considérables de la France, la liquation du sulfure d'antimoine s'effectue dans des fourneaux à trois foyers séparés par deux murs, dans lesquels sont pratiquées des galeries rectangulaires. Sur la plaque qui ferme les galeries supérieurement sont disposés des cylindres en terre réfractaire munis d'une ouverture à la partie supérieure et dans lesquels on charge le minerai; ces cylindres traversent la voûte du four dans des ouvertures ménagées à cet effet et se ferment à l'aide d'un couvercle de terre. Le sulfure d'antimoine fondu s'écoule par l'orifice inférieur des cylindres, passe à travers un trou pratiqué dans la plaque qui supporte ceux-ci et tombe dans des pots en fonte enduits d'argile qui se trouvent dans les galeries au-dessous de chaque cylindre de liquation. Un fourneau est ordinairement muni de quatre cylindres de terre et de quatre pots en fonte; on charge à la fois dans chaque cylindre 220 à 250 kilogrammes de minerai.]

La méthode la plus rapide pour effectuer la liquation du sulfure d'antimoine est la suivante, usitée à Ramée, dans le département de la Vendée : on dispose le minerai en *c* sur la sole inclinée *d* d'un *four à réverbère* (fig. 57), et l'on fait en sorte que le sulfure d'antimoine liquéfié, après s'être rendu dans le point le

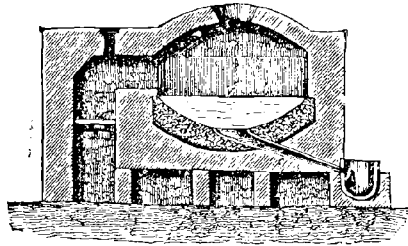


Fig. 57. — Liquation du sulfure d'antimoine au four à réverbère.

plus bas de la sole, s'écoule, par un conduit *e*, dans un récipient *f* qui se trouve en dehors du fourneau. *a* est la grille. C'est seulement lorsque le minerai est ramolli et qu'il s'est formé une couche de scorie que l'on ferme le trou de coulée et que l'on augmente le feu. Le sulfure métallique qui reste encore dans le minerai se rassemble sous la scorie et on le fait écouler lorsque l'opération est terminée.

[Le sulfure d'antimoine obtenu par l'un ou l'autre de ces procédés de liq-uation est désigné sous le nom d'*antimoine cru*, et dans cet état il est employé à la préparation de l'*antimoine métallique* ou *régule*.]

Pour extraire l'antimoine du sulfure d'antimoine purifié comme il vient d'être dit, on grille ce dernier sur la sole d'un fourneau à réverbère en le brassant continuellement, jusqu'à ce que la plus grande partie se soit transformée en antimoniate d'oxyde d'antimoine. [Pendant le grillage il se dégage de l'acide sulfureux, de l'oxyde d'antimoine et un peu d'acide arsénieux.] Le produit grillé, *cen- dres* ou *scories d'antimoine*, est réduit dans des creusets couverts, que l'on chauffe dans des fourneaux de galère. Pour opérer la réduction il suffirait de chauffer seules les cendres d'antimoine, parce que celles-ci renferment toujours du sulfure d'antimoine non décomposé ($5\text{Sb}^2\text{O}^3 + 4\text{Sb}^2\text{S}^3 = 20\text{Sb} + 12\text{SO}^2$); mais comme l'oxyde d'antimoine se volatiliserait si l'on n'employait pas de couverture, on mélange les cendres d'antimoine avec du tartre brut ou du charbon et du carbonate de sodium. Une forte chaleur rouge est suffisante pour la réduction. On laisse le régule se solidifier lentement sous la couche de scories, afin que sa surface se recouvre de cette cristallisation radiée exigée par le commerce. [Les scories consistent en un sulfure double d'antimoine et de sodium, qui sous le nom de *crocus* est employé dans la médecine vétérinaire. 100 parties de sulfure d'antimoine fournissent environ 45 parties de métal.]

Le *fer* peut être employé avec avantage pour éliminer le soufre du sulfure d'antimoine. En se servant du fer seul on n'arrive pas à un résultat tout à fait satisfaisant, parce que la séparation du sulfure de fer d'avec l'antimoine ne peut être effectuée que difficilement, par suite de l'égalité presque complète des poids spécifiques des deux substances. Pour ces raisons et pour donner à la combinaison sulfurée, indépendamment d'une densité plus faible, une fusibilité plus grande, on ajoute un carbonate ou un sulfate alcalin. On a reconnu comme convenables les proportions suivantes : 100 parties de sulfure d'antimoine, 42 parties de fer, 10 parties de sulfate de sodium calciné et 3,5 parties de charbon. [L'opération s'exécute dans un four à réverbère dont la sole concave est formée de sable et d'argile fortement tassés.] Pour obtenir un régule exempt d'arsenic on fond 16 parties de l'antimoine obtenu par le procédé indiqué (et que l'on peut mélanger avec 2 parties de sulfure de fer s'il ne contient pas une quantité suffisante de fer) avec 1 partie de sulfure d'antimoine et 2 parties de carbonate de sodium sec et l'on maintient la masse en fusion pendant une heure. On fond encore le régule une deuxième fois avec 1 partie 1/2 de carbonate de sodium et une troisième fois avec 1 partie de la même substance, jusqu'à ce que la

scorie soit jaune clair. La présence du sulfure de fer semble être nécessaire pour la séparation de l'arsenic, parce que probablement il se produit une combinaison ayant une composition analogue à celle de la pyrite arsenicale ($\text{FeS}^2 + \text{FeAs}^2$).

[En France, le régule d'antimoine est fabriqué dans quatre usines, situées dans les départements de la Haute-Loire, du Puy-de-Dôme, du Cantal et de la Lozère.]

Propriétés de l'antimoine. — L'antimoine qui se rencontre dans le commerce n'est jamais chimiquement pur, il contient de l'arsenic, du fer, du cuivre et du soufre. On ignore quelle influence exercent ces substances étrangères sur les propriétés physiques de l'antimoine, parce qu'on ne connaît pas encore assez bien les propriétés de l'antimoine pur. On purifie l'antimoine en le fondant avec de l'oxyde d'antimoine; ce dernier oxyde le soufre et le fer et il est réduit dans la même proportion. L'antimoine a une couleur presque blanc d'argent tirant sur le jaunâtre, il offre un vif éclat métallique et il a une structure cristalline lamelleuse. Comme ses isomorphes, l'arsenic et le bismuth, il cristallise en beaux rhomboédres, il a un poids spécifique égal à 6,712 et il fond à 450°. Le métal fondu n'augmente pas de volume lorsqu'il se solidifie. Il est assez fixe et il ne commence à se volatiliser qu'au rouge-blanc intense. Il est extrêmement cassant, il n'est pas ductile et peut être très-facilement réduit en poudre. Il surpasse le cuivre par sa dureté. Il s'unit facilement avec d'autres métaux et leur communique généralement sa fragilité. On durcit quelquefois l'étain et le plomb en y ajoutant un peu d'antimoine. Comme l'antimoine est assez inaltérable à l'air on a proposé dernièrement de protéger le cuivre en le recouvrant d'une couche d'antimoine. La poudre que l'on rencontre dans le commerce sous le nom de *noir de fer* et qui est employée pour bronzer les statuettes de plâtre et de papier mâché, ainsi que les objets de zinc coulés, auxquels elle communique l'aspect de l'acier poli, est de l'*antimoine finement divisé*, que l'on obtient en précipitant une solution d'antimoine avec du zinc.

Alliages de l'antimoine. — L'antimoine rend en général les métaux plus brillants, plus durs et plus cassants. Le plomb dur est du plomb antimonieux, qui contient jusqu'à 22 pour 100 d'antimoine. Si, d'après *Calvert* et *Johnson*, on admet la dureté du plomb = 1, celle d'un alliage de

34,86	de plomb	et de	65,14	d'antimoine	=	11,7
61,61	—		38,59	—	=	6,6
76,52	—		25,65	—	=	5,0
82,80	—		17,20	—	=	4,1
86,50	—		13,50	—	=	4,0
88,92	—		11,08	—	=	3,9

La dureté du plomb peut donc, par une addition d'antimoine, être rendue presque douze fois plus grande. L'alliage avec 17 à 20 pour 100 d'antimoine forme le *métal des caractères d'imprimerie*. Dans quelques fonderies de caractères, on ajoute à cet alliage une certaine quantité d'étain. Afin d'aug-

menter la durée des caractères, on a proposé (ce qui n'est pas du tout convenable) de le recouvrir par voie galvanique d'une couche de nickel. Parmi les alliages de l'antimoine avec l'étain, le *britannia-metal* est le plus important (voy. p. 158). Il se compose de 10 parties d'antimoine et de 90 parties d'étain. Le *peuter* des Anglais (étain 89,3, antimoine 7,1, cuivre 1,81, bismuth 1,8), le *métal argentin* (étain 85,5, antimoine 14,5), qui est employé pour fabriquer des cuillers et des fourchettes, et le *métal d'Asberry* (étain 77,8, antimoine 19,40, zinc 2,8), dont on se sert en Angleterre pour coussinets de locomotives et de wagons et arbres de tours, sont des alliages analogues au *britannia-metal*¹. Un alliage de 5 d'antimoine, de 5 de nickel, de 2 de bismuth et de 87,5 d'étain a été recommandé dans ces derniers temps comme succédané de l'argentan.

PRÉPARATIONS D'ANTIMOINE.

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

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

Jaune de Naples. — Le *jaune de Naples* est une couleur jaune-orange très-solide, qui se compose essentiellement d'antimoniate de plomb; il peut être employé comme couleur à l'huile et comme couleur vitrifiable, on le prépare de la manière suivante : on mélange 1 partie d'émétique (tartrate d'antimoine et de potassium) avec 2 parties d'azotate de plomb et 4 parties de sel marin, on chauffe le mélange au rouge modéré pendant deux heures,

¹ Voyez P. BOLEY, *Manuel d'essais et de recherches chimiques*, p. 477. 2^e édition française, traduite par L. Gautier. Paris, 1877.

de manière qu'il fonde, et après le refroidissement on introduit la masse calcinée dans l'eau, où elle se réduit en une poudre fine et où le sel marin se dissout. Lorsque le jaune de Naples doit être employé comme couleur vitrifiable, on le fond avec du silicate de plomb, afin de le rendre plus clair. Depuis quelque temps, on le prépare en grillant un mélange d'acide antimonieux et de litharge.

[**Jaune d'antimoine.** — En fondant ensemble 16 parties de litharge, 1 p. de sel ammoniac et $\frac{1}{8}$ de p. d'antimoniate de bismuth, on obtient une couleur désignée sous le nom de *jaune d'antimoine* ou de *jaune minéral surfin*. Cette couleur, découverte par *Mérimée*, est un mélange d'antimoniate de plomb, d'oxychlorure de plomb et d'oxychlorure de bismuth; elle donne des nuances très-riches et très-solides, on l'emploie surtout dans la peinture fine. Pour obtenir l'antimoniate de bismuth nécessaire pour la préparation du jaune d'antimoine, on fait fondre ensemble 3 parties de bismuth, 24 parties de sulfure d'antimoine et 64 parties de nitrate de potassium, on projette la masse fondue dans l'eau froide et on lave par décantation.]

[**Cinabre d'antimoine.** — Le *cinabre d'antimoine* (oxysulfure d'antimoine de la formule $Sb^2S^3O^5$), préparation dont la couleur est analogue à celle du cinabre, s'obtient en faisant agir de l'hyposulfite de sodium ou de calcium sur du protochlorure d'antimoine et de l'eau; en chauffant jusqu'à l'ébullition il se forme un précipité qui se dépose facilement, qu'on lave et qu'on dessèche. Il constitue une poudre tenue de couleur rouge-carmin et d'un aspect velouté. L'air et la lumière ne l'altèrent pas. Il peut être employé comme couleur à l'aquarelle et comme couleur à l'huile. Pour le préparer en grand, on procède de la manière suivante : 1° On grille du sulfure d'antimoine dans un courant d'air renfermant de la vapeur d'eau; le sulfure d'antimoine se transforme en grande partie en oxyde d'antimoine. L'acide sulfureux qui se forme pendant le grillage sert pour la préparation de l'hyposulfite de calcium (avec les résidus de la fabrication de la soude). On dissout l'oxyde d'antimoine dans l'acide chlorhydrique; 2° on remplit aux $\frac{7}{8}$ avec la dissolution d'hyposulfite de calcium une grande cuve de bois chauffée à la vapeur, puis on ajoute peu à peu la solution de chlorure d'antimoine et en agitant continuellement on chauffe jusqu'à 60° environ. La réaction se produit aussitôt et il se forme un précipité rouge-orange qu'on laisse déposer, qu'on rassemble sur un filtre de toile, qu'on lave et qu'on dessèche à environ 50°. Il paraît que quelques fabriques de couleurs se servent de l'émétique pour la préparation du cinabre d'antimoine.]

ARSENIC

(As = 75; densité = 5,6)

État naturel, préparation et propriétés de l'arsenic. — L'arsenic se trouve dans la nature soit à l'état natif (par exemple, à Sainte-Marie-aux-Mines, dans les Vosges), soit combiné avec du soufre, des métaux et des sulfures métalliques. Les différents degrés d'oxydation de l'arsenic ne se rencontrent jamais dans la nature en quantité suffisante pour qu'ils puissent être l'objet d'une application industrielle. L'arsenic est un corps solide, cristallin, d'un gris d'acier brillant. On le prépare en sublimant l'arsenic natif qui se rencontre dans la nature ou en chauffant de la pyrite arsenicale (mispickel, $\text{FeS}^2 + \text{FeAs}^2$, avec 46,5 pour 100 d'arsenic)¹ et du fer arsenical (Fe^4As^6 , avec 66,8 d'arsenic)², ou bien encore en réduisant l'arsenic blanc (l'acide arsénieux : $\text{As}^2\text{O}^3 + 3\text{C} = 3\text{CO} + \text{As}^2$). Il se présente dans le commerce sous forme de croûtes gris-noir à éclat métallique, d'un poids spécifique de 5,6, qui se réduisent en vapeur à 180° et fondent en vases clos à une plus haute température. Il porte le nom de *cobalt* ou *kobolt*, de *cobalt a mouches*, de *mort* ou de *poulre aux mouches*, d'*arsenic noir*; il renferme quelquefois 8-10 pour 100 de sulfure d'arsenic. L'arsenic pur n'est que rarement employé, il sert dans la fabrication du plomb de chasse et pour la production d'une lumière (par combustion de l'arsenic dans un courant d'oxygène) qui sous le nom de *feu indien* est employée pour les signaux trigonométriques.

Acide arsénieux. — L'*acide arsénieux* ou *arsenic blanc* As^2O^3 (mort aux rats, farine ou fleurs d'arsenic, oxyde blanc d'arsenic) s'obtient comme produit accessoire du traitement des minerais arsénifères dans les fabriques de couleurs bleues, dans les usines à étain et à argent, etc.; dans ce but, on grille les minerais arsénifères dans de grands mouffles en argile chauffés dans des fourneaux à réverbère, et l'on dirige les vapeurs qui se dégagent dans des canaux et dans des chambres, afin de condenser l'acide arsénieux. A Reichenstein (en Silésie), on grille la pyrite arsenicale exclusivement pour l'extraction de l'acide arsénieux. On obtient de cette manière l'acide arsénieux à l'état pulvérulent (*farine* ou *fleurs d'arsenic*); afin de raffiner ce produit, on le sublime. La sublimation s'effectue dans des chaudières de fer *a* (fig. 58) sur lesquelles on place des hausses *bcd* également en fer et sur celles-ci un chapiteau *e*, qui au moyen de tubes est en communication avec la chambre *i*. A côté de cette chambre s'en trouvent encore quelques autres. Lorsque tous les joints ont été lutés, la sublimation commence. La

¹ $\text{FeAs}^2 + \text{FeS}^2 = 2\text{FeS} + \text{As}^2$.

² $\text{Fe}^4\text{As}^6 = \text{FeS}^4\text{As}^2 + 2\text{As}^2$.

température doit être élevée de telle sorte que l'acide arsénieux qui se rassemble dans la chambre *i* commence à devenir mou; après le refroidissement l'acide arsénieux a tout à fait l'aspect du verre (*acide arsénieux vitreux*), avec sa cassure conchoïdale, son éclat et sa transparence, mais avec le temps il devient blanc, porcelané, et prend un éclat opalin et semblable à celui de la cire. Comme toutes les autres préparations arsenicales il est extrêmement vénéneux. De petites quantités de sulfure d'arsenic et d'oxyde d'antimoine se rencontrent quelquefois dans l'acide arsénieux. On se sert de l'acide arsénieux dans l'impression des indiennes, pour la purification du verre pendant la fusion, pour la préparation des composés arsenicaux (arséniates alcalins, vert de Schweinfurt et autres couleurs de cuivre), pour l'empaillage des animaux, en solution alcaline pour transformer la nitrobenzine en aniline, dissous dans l'acide chlorhydrique pour brunir en gris le laiton et quelquefois pour tremper le fer, etc. 1 partie d'acide arsénieux cristallisé se dissout dans 555 parties d'eau à 15°, tandis que 1 partie de l'acide amorphe n'exige que 108 parties d'eau pour se dissoudre.

[On fabrique en moyenne chaque année, tant à Reichenstein, par grillage de la pyrite arsenicale, qu'à Altenberg (Saxe), par grillage des minerais d'étain, 150,000 kilogr. d'arsenic blanc vitreux et 2,500 kilogr. d'acide arsénieux en farine.]

Acide arsénique. — L'*acide arsénique* (H^3AsO_4) s'obtient en traitant à l'ébullition 400 kilogr. d'acide arsénieux par 500 kilogr. d'acide azotique (ou d'eau régale) d'une densité de 1,55 et évaporant la solution à sec. [On peut aussi, d'après Girardin, préparer l'acide arsénique en faisant passer un courant de chlore à travers une solution saturée à l'ébullition d'acide arsénieux dans l'acide chlorhydrique. La transformation est complète lorsqu'un échantillon du liquide saturé par la potasse ne colore plus en vert une solution de bichromate de potassium.] L'acide arsénique est quelquefois employé à la place de l'acide tartrique dans l'impression des tissus, ainsi que pour la préparation de certaines couleurs de goudron, notamment de la rosaniline ou fuchsine¹.

L'*arséniat acide de sodium*, maintenant employé dans la teinture et dans l'impression des tissus comme fixateur des mordants et surtout comme sel

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

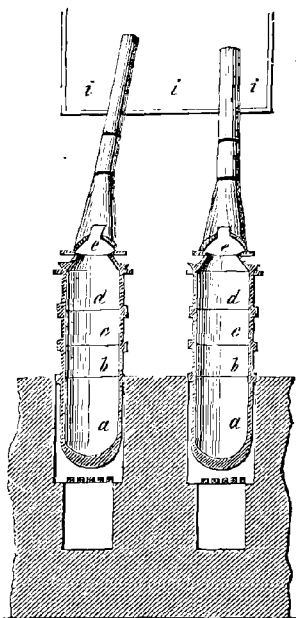


Fig. 58. — Appareil pour le raffinage de l'acide arsénieux.

à bouser, se compose de 25 parties de soude et de 75 parties d'acide arsénique; on l'obtient en chauffant avec précaution, mais pendant longtemps et d'une manière continue, 53 parties d'acide arsénieux avec 30 parties d'azotate de sodium, ou bien d'une manière plus avantageuse en chauffant un mélange d'arsénite de sodium sec et d'azotate de sodium (on l'obtient encore comme produit accessoire dans la préparation de l'aniline avec la nitrobenzine).

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

Réalgar. Le *réalgar* ou *bisulfure d'arsenic* As^2S^2 (arsenic rouge, rubis d'arsenic) existe dans la nature en cristaux bien formés ou en masses cristallines. [On le trouve sous ces formes dans les filons d'argent, de cobalt et de plomb, en Bohême, en Saxe et dans la Transylvanie; on rencontre aussi des cristaux de réalgar dans les environs des volcans (Vésuve, Etna, Japon), ainsi qu'au Saint-Gothard dans la chaux carbonatée.] On le prépare artificiellement en fondant du soufre avec un excès d'arsenic ou d'acide arsénieux, ou bien en grand en soumettant à la distillation un mélange de pyrite de fer et de fer arsenical, ou enfin — comme à Freiberg — en fondant sous pression le sulfure d'arsenic des fabriques d'acide sulfurique des usines métallurgiques, et purifiant le produit brut par sublimation. Le réalgar se présente sous forme d'une masse rouge-rubis à cassure conchoïdale, qui mélangée avec de l'azotate de potassium et enflammée brûle en répandant une lumière blanche éclatante. C'est sur cette propriété que repose l'emploi du réalgar pour la préparation des *feux blancs*; la formule pour cette préparation est la suivante : 24 parties de salpêtre, 7 parties de soufre et 2 parties de réalgar. La lumière employée en Angleterre pour les signaux trigonométriques, sous le nom de *feu indien*, s'obtient en brûlant de l'arsenic métallique dans un courant d'oxygène.

Orpiment. L'*orpiment* ou *trisulfure d'arsenic* As^2S^3 (arsenic jaune) se rencontre aussi dans la nature. [On en trouve en Souabe, en Bohême, en Hongrie, en Transylvanie, en Valachie, en Syrie, en Perse et au Pérou. L'orpiment naturel du commerce provient le plus souvent de la Perse et de la Chine; celui de la Perse est le plus estimé.] On le prépare artificiellement (sous forme d'un mélange de As^2S^3 et d'acide arsénieux)¹ en fondant du soufre avec de l'acide arsénieux ou du réalgar, ou bien en distillant un mélange convenable de pyrite de fer et de fer arsenical. Souvent on l'obtient aussi en dissolvant du soufre (jusqu'à 2 pour 100) ou du réalgar (1—4 pour 100) dans de l'acide arsénieux en fusion et sublimant la masse. Il se présente en masses compactes, jaune-orange clair, transparentes, qui renferment presque toujours de l'acide arsénieux², de telle sorte que le sulfure d'arsenic jaune (analogue au cinabre

¹ D'après A. Gélis (1874), l'orpiment du commerce est, au contraire, une dissolution de réalgar (As^2S^2) dans l'acide arsénieux.

² Suivant C.-E. Thiel et M. Buchner, la quantité de l'acide arsénieux contenue dans l'orpiment du commerce s'élève souvent jusqu'à 97 p. 100.

d'antimoine) préparé par voie sèche pourrait peut-être être considéré comme un oxy sulfure d'arsenic. On l'obtient par voie humide en précipitant une solution chlorhydrique d'acide arsénieux par l'hydrogène sulfuré (il est alors un produit secondaire de la purification par l'hydrogène sulfuré de l'acide sulfurique préparé avec des pyrites), ou bien en décomposant par l'acide sulfurique étendu la combinaison de sulfure d'arsenic et de sulfure de sodium ($\text{As}_2\text{S}_3 + \text{Na}_2\text{S}$, préparée en fondant de l'acide arsénieux avec du soufre et du carbonate de sodium), ou enfin en faisant bouillir de l'acide arsénieux dans l'acide chlorhydrique avec de l'hyposulfite de sodium. Le sulfure obtenu par cette dernière méthode offre une très-belle couleur jaune. Le sesquisulfure d'arsenic préparé par voie humide est employé comme couleur jaune, sous le nom de *jaune royal*, dans la peinture à l'huile. On s'en sert dans la teinture pour réduire l'indigo; il sert aussi pour préparer le *rusma*, qui se compose de 9 parties de chaux et de 1 partie d'orpiment que l'on réduit en pâte avec un peu d'eau. Le rusma est employé par les Orientaux comme épilatoire, mais il peut être remplacé par le *sulphydrate de calcium*, que l'on obtient en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré dans un lait de chaux, jusqu'à ce que ce dernier ait pris une couleur bleu-gris.

Prix des préparations arsenicales. — Les prix des préparations arsenicales dans les usines saxonnes sont à peu près les suivants (1875) :

100 kilogr.	d'acide arsénieux	37 fr. 50 à 47 fr.
100 —	de réalgar	52 fr. 50
100 —	d'orpiment	37 fr. 50
100 —	d'arsenic métallique	90 fr. »

MERCURE

($\text{Hg} = 200$; densité = 13,5)

État naturel du mercure. — Le mercure appartient aux métaux qui se rencontrent rarement et ne sont répandus qu'en petite quantité dans l'écorce terrestre. Les formes les plus importantes sous lesquelles on le trouve sont les suivantes : 1° le *mercure natif*, contenant quelquefois un peu d'argent, qui se rencontre dans presque toutes les mines de mercure, mais généralement seulement en petite quantité; il est à l'état de gouttelettes, qui adhèrent dans les cavités de la roche poreuse; 2° le *cinabre* (HgS avec 86,29 de mercure et 13,71 de soufre); il existe en dépôts et en filons dans les terrains de schiste micacé, dans les terrains de transition et de sédiment, et il s'y trouve avec du mercure, de la pyrite de fer et d'autres minerais en compagnie du quartz, du fer spathique, du spath calcaire, etc.; il se rencontre quelquefois aussi dans des dépôts secondaires sous forme de fragments arrondis isolés. Les lieux de gisement les plus remarquables du cinabre sont Almaden et Almadenejas en Espagne, où il était exploité dans l'antiquité, et

Idria dans la Carniole. Le cinabre se trouve en outre dans le Palatinat de Bavière (à Wolfstein, à Stahlberg, à Moschellandsberg, au Potzberg près Kusel), à Olpe en Westphalie, dans quelques localités de la Carinthie, à Eisenerz en Styrie, à Horzowitz en Bohême, dans plusieurs localités de la Hongrie et de la Transylvanie, à Vall'alta dans la Vénétie, dans l'Oural, en Chine et au Japon, au Mexique, à Huancavelica au Pérou, dans le district de Sarawak à Bornéo et en très-grande quantité dans la Californie (à Guadalupe et New-Almaden). Le cinabre est le principal minerai de mercure.

Le *mercure sulfuré bitumineux* mérite aussi d'être mentionné ici : c'est un cinabre impur mélangé avec une grande quantité de particules argileuses et bitumineuses, ou bien encore un schiste bitumineux riche en cinabre et en paraffine. Jusqu'à présent le mercure bitumineux n'a été trouvé que dans la Carniole. Parmi les autres minerais de mercure nous mentionnerons seulement le *cuivre gris mercurifère* qui renferme 2-15 pour 100 de mercure.

La *production du mercure* (1875) est à peu près la suivante :

Espagne..	1,250,000 kilogr.
Californie ¹	3,000,000 —
Pérou	160,000 —
Autriche, Empire d'Allemagne et France.	150,000 —
Italie. . . { Toscane. }	55,000 —
{ Agordo en Vénétie. }	
	4,575,000 kilogr.,

représentant une valeur de 45,750,000 francs.

Extraction du mercure. — L'*extraction du mercure* du cinabre a lieu :

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

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

[3° Par voie humide].

Procédé d'Idria. — Les appareils qui sont employés pour l'extraction du mercure à Idria sont représentés par les figures 59, 60 et 61. A est un fourneau, qui des deux côtés est en communication avec une série de chambres à condensation C, C.... et DE. On verse le minerai à griller réduit en fragments grossiers sur la voûte *nn'* du fourneau, qui est munie de nombreuses ouvertures, et l'on remplit complètement de minerai l'espace V; la voûte *pp'* reçoit du minerai en petits fragments et sur *rr'* on charge la poussière et les résidus mercurifères des opérations précédentes. Ce minerai pulvérulent est placé dans des capsules en terre disposées comme on le voit dans la figure 61.

¹ [La Californie a expédié, en 1876, à destination de la Chine, de New-York, du Mexique et du Pérou 10,095 bouteilles de mercure du poids total de 1,732,898 kilogr. et d'une valeur de 9,975,695 francs. Pendant l'année 1876, le prix de la livre anglaise (= 455 gram.) de ce métal a varié de 2 fr. à 3 fr. 15.]

(Les trois voûtes dont il vient d'être question sont indiquées par les lettres RRR dans la figure 59.) Lorsque le fourneau est chargé on allume le combustible (ordinairement du bois de hêtre) sur la grille, dans le foyer A. On élève

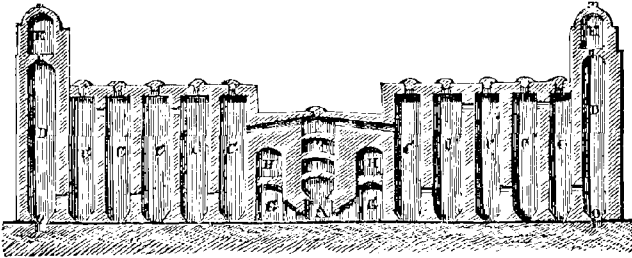


Fig. 59. — Appareil d'Idria pour l'extraction du mercure.

peu à peu la température jusqu'au rouge sombre et on la maintient à ce degré pendant 10-12 heures. L'air nécessaire pour le grillage du soufre est amené dans le fourneau par des petits canaux débouchant dans les espaces GH. Sous

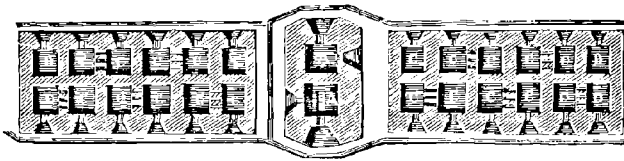


Fig. 60. — Plan de l'appareil d'Idria.

l'influence de la haute température, le cinabre se dégage du minerai à l'état de vapeur et il se transforme par l'action de l'oxygène de l'air en acide sulfureux et en mercure métallique ($\text{HgS} + 2\text{O} = \text{SO}_2 + \text{Hg}$). Les produits de la

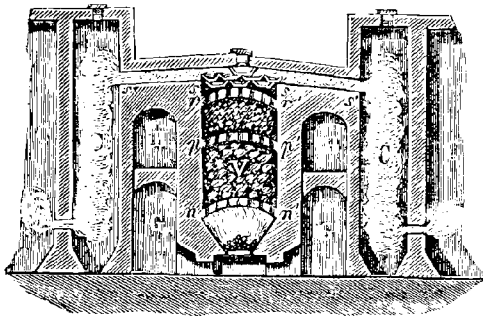


Fig. 61. — Appareil d'Idria en activité.

combustion se dégagent par les tuyaux *ss'* dans les chambres de condensation C, C...., enduites de ciment et dont le sol en argile battue a la forme de deux plans inclinés l'un vers l'autre; en quittant ces plans, le mercure con-

densé s'écoule dans une rigole de pierre, puis dans un réservoir de porphyre. Un bassin laisse écouler continuellement de l'eau froide dans les dernières chambres DE, où se condensent les dernières traces de mercure. [Le métal ainsi obtenu est versé dans des sacs de peau de mouton, contenant 15 à 20 kilogrammes au plus, et expédié dans des barils ou des caisses.]

Afin d'économiser le combustible et le temps, on a dans ces derniers temps essayé à Idria de se servir de fourneaux à réverbère, qui permettent une distillation non interrompue. [Dans ce nouveau système, la condensation des vapeurs mercurielles s'effectue dans une série de tuyaux de fonte et de chambres en maçonnerie, et elle est considérablement activée par un courant d'eau froide tombant d'une manière continue sur les tuyaux de fonte.]

Procédé d'Almaden. — A Almaden (ainsi qu'à New-Amalden, en Californie) la condensation des vapeurs de mercure a lieu dans des *aludelles*, c'est-à-dire dans des vases d'argile cuite en forme de poires et ouverts à leurs



Fig. 62. — Aludelles.

deux extrémités; ces vases sont disposés de telle sorte que (comme le montre la figure 62) l'extrémité étroite de l'une s'engage dans l'ex-

trémité large de l'autre, et après que les joints ont été lutés avec de l'argile et de la cendre l'appareil de condensation est constitué par de longues files d'aludelles. Le four A (fig. 63 et 64) est un four à cuve cylindrique qui est divisé en

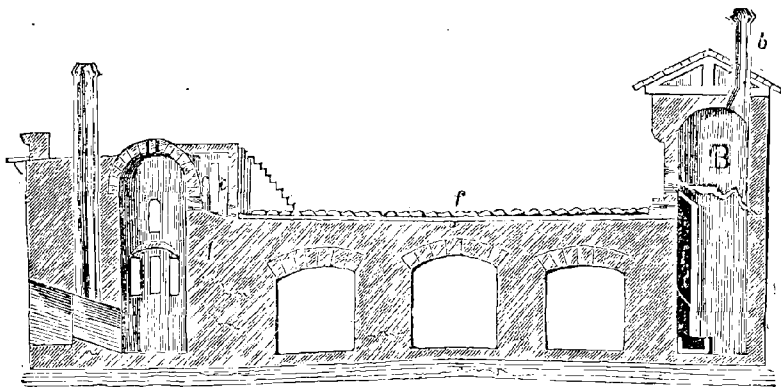


Fig. 65. — Appareil d'Almeden pour l'extraction du mercure.

deux compartiments par une voûte percée de trous. Dans le compartiment inférieur on entretient le feu; dans le supérieur on introduit le minerai : on charge immédiatement sur la voûte de gros fragments d'un grès contenant du cinabre, qui à cause de sa faible richesse ne mérite pas d'être trié; sur cette roche on charge le minerai riche. Une voûte ferme le four par en haut; l'ouverture par laquelle on introduit les couches supérieures est couverte avec une plaque d'argile lutée. Les vapeurs se répandent dans les chambres cc, et ensuite dans les 12 séries d'aludelles. Chaque série a 20-22 mètres

de long et compte 44 aludelles; il y par conséquent 528 aludelles dans chaque four. Les séries d'aludelles reposent sur une terrasse à double inclinaison. De l'aludelle qui occupe le point le plus bas en *f*, le mercure condensé

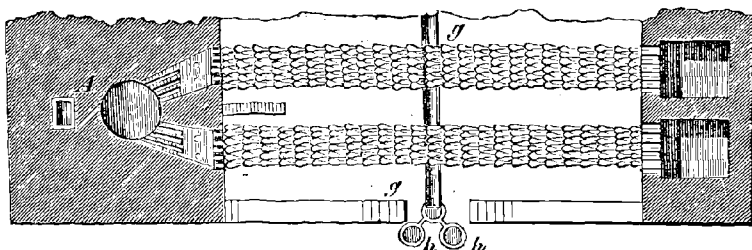


Fig. 64. — Plan de l'appareil d'Almaden.

s'écoule, par une rigole *g*, dans les réservoirs de pierre *hh*. Les vapeurs non condensées dans les aludelles arrivent dans la chambre B, où la condensation s'achève. La fumée se dégage par la cheminée *b*. Pour purifier le mercure qui est souillé par de la suie, on le fait couler sur une surface un peu inclinée. La suie adhère à la surface, tandis que le mercure s'écoule assez pur dans un bassin. Cette poussière fuligineuse, ainsi que celle qui se rassemble dans la chambre B, est recueillie et distillée de nouveau. La masse terreuse chargée dans le fourneau s'élève à 1250-1500 kilogrammes et elle donne 125-150 kilogrammes de mercure et quelquefois, mais rarement 500 kilogrammes. Le mercure ainsi obtenu est expédié dans des bouteilles de fer bouchées à vis et contenant chacune 30 à 40 kilogrammes de métal.

[**Procédé de Vall'alta.** — A Vall'alta le minerai contenant le cinabre est introduit dans des fours cylindriques en forme de cubilots, garnis intérieurement de briques réfractaires et réunis par paire. Vers la base du four se trouve une grille en fer, sur laquelle on place le minerai; celui-ci est chargé par le haut au moyen d'une trémie pourvue d'un couvercle à fermeture hydraulique. On charge en alternant les couches de minerai et de combustible (charbon de bois). Les vapeurs de mercure mêlées aux produits de la combustion se rendent d'abord dans deux chambres et de là passent dans deux séries de condenseurs en bois placés à l'air libre et recevant une pluie continue; le refroidissement ainsi produit condense le mercure, et les vapeurs qui restent vont dans une série de quatre chambres pour sortir ensuite par la cheminée. La production du mercure dans l'usine de Vall'alta était en 1860 de 54,776 kilogr.; jusqu'en 1874, elle en a produit 325,000 kilogr.]

☞ **Extraction du mercure par décomposition du cinabre au moyen de fondants.** — *Procédé d'Horzovitz en Bohême.* Le cinabre, qui dans ses gisements est accompagné de fer argileux, est mélangé avec $\frac{1}{4}$ ou $\frac{1}{3}$ de battitures de fer et placé dans un fourneau à cloches (fig. 65) sur des rondelles ou dans des capsules de fer *bb*, qui sont fixées sur une tige supportée par le trépied *a* et recouvertes avec une cloche *c* plongeant dans de l'eau

contenue dans une cuvette en fonte *cc*, enfermée elle-même dans une caisse *d* dans laquelle circule un courant d'eau froide. La cloche se trouve dans la cuve d'un fourneau en maçonnerie et elle est chauffée au rouge au moyen d'un feu de houille. *ff* est une plaque de fonte perforée, qui forme le

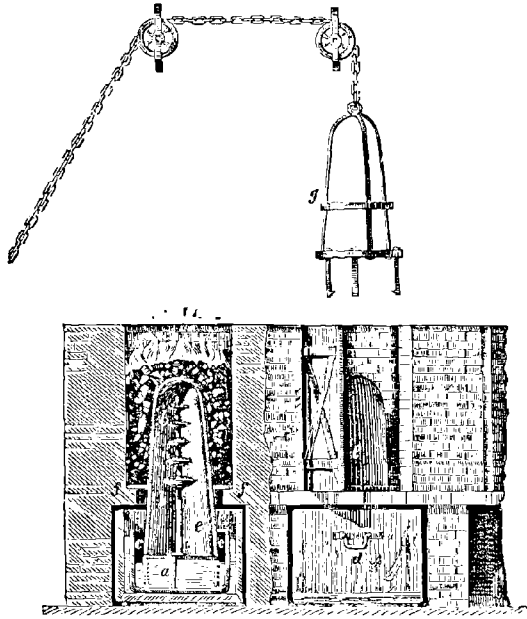


Fig. 65. — Four à cloches pour l'extraction du mercure à Horzovitz.

fond du fourneau; *g* est l'appareil servant à abaisser ou à remonter la cloche. Le mercure réduit se rassemble dans l'eau de la cuvette *cc*. Chacune des cloches, qui sont au nombre de six dans chaque fourneau, renferme 25 kilogrammes de minerai et 12 kilogrammes $1/2$ de battitures de fer; l'opération est terminée au bout de 30 à 36 heures.

Procédé du Palatinat. Les mines de Stahlberg, au nord de Rockenhausen, dans le Rosswald, ont été découvertes dès l'année 1410. On en retira d'abord de la pyrite de fer et des minerais de cuivre argentifères, et l'on n'apprit que plus tard à réduire les minerais de mercure. Les mines de Moschel dans le Landsberg, de Kusel et de Wolfstein dans le Potzberg sont connues depuis un peu moins de temps que celles de Stahlberg; du reste, la découverte et l'exploitation de ces gisements de mercure datent également du quinzième siècle. Le cinabre est disséminé dans du grès. La richesse de la roche en mercure s'élève ordinairement à 0,005 et quelquefois à 0,01 0/0. Pour que la quantité de mercure obtenu couvre les frais de l'extraction il faut que la teneur en mercure du minerai soit égale à $1/600$. Avec de la chaux on décompose le sulfure de mercure dans des cornues de fonte, qui sont placées au nombre de

30-50 dans des fourneaux de galère disposés à peu près comme ceux que l'on emploie pour la fabrication de l'acide sulfurique de Nordhausen (voy. *Acide sulfurique*); des vapeurs de mercure se dégagent et il reste un mélange de sulfure, d'hyposulfite et de sulfate de calcium. A *Obermoschel*, dans le Landsberg, chaque cornue contient un mélange de 20 kilogrammes de minerai riche et de 7,5 à 9 kilogrammes de chaux, et est munie d'un récipient en terre cuite qui est à moitié rempli d'eau. Les joints sont lutés avec de l'argile. On élève peu à peu la température au rouge. L'opération dure 10 heures; lorsqu'elle est terminée, on verse le contenu des récipients dans un bassin d'argile plein d'eau, où on le lave; le mercure reste, mais l'eau s'écoule en entraînant une poudre noire (*noir de mercure*), qui est probablement formée de mercure finement divisé et de sulfure de mercure. Cette poudre est rassemblée et soumise à une nouvelle distillation avec de la chaux.

[On emploie aussi à *Obermoschel* un appareil composé de trois fourneaux accolés et voûtés renfermant chacun trois cornues en fonte, analogues à celles employées pour la fabrication du gaz d'éclairage et dont l'ouverture de chargement se ferme comme dans les cornues à gaz; dans la plaque de fonte qui bouche l'ouverture antérieure des cornues s'adapte un tube, qui vient plonger d'un centimètre dans l'eau contenue dans un gros tuyau de fonte faisant fonction de condenseur et noyé dans une bûche où circule un courant d'eau froide. La distillation s'opère comme celle de la houille, très-rapidement et sans laisser refroidir les cornues.] Celles-ci sont chargées à chaque opération avec 250 kilogrammes de minerai et 50 à 100 kilogrammes de chaux. La distillation dure 6 heures; trois distillations donnent environ 25 kilogrammes de mercure.

[**Extraction du mercure du cinabre par voie humide.** — *T. P. Sieverking* a indiqué récemment (1876), pour le traitement du cinabre par voie humide¹, un procédé qui est basé sur les réactions suivantes : Lorsqu'on soumet le cinabre pulvérisé à l'action d'une solution de protochlorure de cuivre dans l'eau salée, en présence du cuivre ou d'un alliage de cuivre et de zinc, la moitié du protochlorure de cuivre se transforme en bichlorure, tandis que deux atomes de cuivre s'unissent avec le soufre du cinabre, pour former du sulfure de cuivre, et le mercure devient libre : $\text{HgS} + \text{Cu}^2\text{Cl}^2 = \text{CuCl}^2 + \text{CuS} + \text{Hg}$; le mercure ainsi mis en liberté forme avec le cuivre un amalgame, d'où l'on peut facilement l'extraire. On introduit le minerai pulvérisé dans des tonneaux avec du laiton réduit en grenaille et on l'agite pendant 12 heures avec une solution de chlorure cuivrique chaude; lorsque le cinabre est entièrement décomposé, on termine par l'addition d'un peu d'amalgame de zinc qui précipite tout le cuivre resté en dissolution et réunit la portion du mercure restée à l'état pulvérulent. On agite encore pendant

¹ [Les deux méthodes proposées antérieurement par *Patena* pour l'extraction du mercure par voie humide sont longues et dispendieuses; l'une est basée sur la transformation du cinabre en calomel par le chlorure de cuivre, sur la dissolution du calomel dans l'hyposulfite de sodium et sur la précipitation du sulfure de mercure par le sulfure de sodium; l'autre méthode repose sur la solubilité du cinabre dans une solution alcaline de sulfure de sodium et sur sa précipitation par un excès d'eau.]

quelque temps, on remplit les tonneaux d'eau et on laisse refroidir. L'amalgame, qui est assez compacte, se dépose; on le décante avec soin et on le distille. Le résidu de cette distillation est utilisé pour préparer le chlorure cuivrique nécessaire pour les opérations suivantes. Les expériences effectuées à l'aide de cette méthode sur différents minerais ont toujours donné des résultats très-favorables et l'on est parvenu à extraire 95 pour 100 de la teneur réelle en mercure.]

Propriétés et usages du mercure. — Le mercure a un éclat métallique, il est blanc d'étain, il est liquide à la température ordinaire, à $-59,5$ il devient solide, ductile, et il bout à 360° . Son poids spécifique est égal à 13,5. Il s'unit à un grand nombre de métaux avec lesquels il forme des *amalgames*; il se combine facilement avec le plomb, le bismuth, le zinc, l'étain, l'argent, l'or, difficilement avec le cuivre et pas du tout avec le fer, le nickel, le cobalt et le platine. C'est sur cette propriété qu'il possède de se combiner avec la plupart des métaux que repose son emploi pour séparer des minerais quelques métaux comme l'or et l'argent (*amalgamation*). On se sert des amalgames pour étamer les miroirs, pour la dorure au feu et pour frotter les coussins des machines électriques. Le mercure est en outre employé pour la construction des instruments de physique, pour la préparation du sécrétage des chapeliers (dissolution de mercure dans l'acide azotique), pour la fabrication du sublimé, du cinabre, du mercure fulminant, etc. Le mercure est absolument indispensable pour l'étude des sciences naturelles. Sans ce métal, la gazométrie et la thermologie, ainsi que l'histoire de la pression atmosphérique, ne seraient que peu avancées. On a dernièrement découvert qu'une addition d'une certaine quantité de sodium au mercure augmente dans une grande proportion le pouvoir dissolvant de ce dernier pour certains métaux (surtout l'or et l'argent). On a en outre observé que le sodium transforme le mercure en un corps solide qui peut être transporté avec facilité et sans l'emploi de vases appropriés et qui ensuite peut être facilement séparé du sodium par digestion dans de l'eau contenant de l'acide sulfurique.

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

Bichlorure de mercure. — Le *bichlorure de mercure (sublimé)*, HgCl^2 (contenant, pour 100 parties, 73,8 parties de mercure et 26,2 de chlore), se prépare en sublimant un mélange de sulfate de bioxyde de mercure et de sel marin ($\text{HgSO}^4 + 2\text{NaCl} = \text{Na}^2\text{SO}^4 + \text{HgCl}^2$), ou par voie humide en dissolvant du bioxyde de mercure dans l'acide chlorhydrique, ou enfin en faisant bouillir une solution de chlorure de magnésium avec du bioxyde de mercure ($\text{MgCl}^2 + \text{HgO} = \text{HgCl}^2 + \text{MgO}$). A l'état sublimé, il constitue une masse cristalline blanche qui fond à 260° , entre en ébullition à 290° et se dissout dans 13,5 parties d'eau à 20° et 1,85 parties d'eau à 100° , dans 2,5 parties d'alcool froid et 1,18 partie d'alcool bouillant. Le bichlorure de mercure est employé pour la conservation du bois, pour la préparation du rouge d'aniline, comme réservoir dans l'impression des tissus, pour graver

l'acier et pour préparer d'autres combinaisons du mercure. Dans ces derniers temps, on a proposé pour la conservation du bois la combinaison $\text{HgCl}^2, 2\text{KCl}$, que l'on obtient en faisant bouillir de la carnallite avec du bioxyde de mercure.

Cinabre. — Le *cinabre* (sulfure de mercure, vermillon) HgS se rencontre, comme on l'a déjà dit, dans la nature sous forme de masses rouges, compactes ou en cristaux rouges et transparents; du temps de *Pline* il était connu sous le nom de *minium*. Cependant on prépare souvent le cinabre artificiellement pour l'employer comme matière colorante, et l'on opère par *voie sèche* ou par *voie humide*. Par *voie sèche*, on obtient le cinabre en mélangeant intimement 540 parties de mercure avec 75 parties de soufre : on chauffe ensuite à un feu modéré, dans des vases de fer, la poudre noire obtenue, jusqu'à ce qu'elle entre en fusion, puis on l'introduit dans des vases de terre incomplètement bouchés que l'on chauffe au bain de sable. La masse sublimée a l'éclat du rouge de cochenille, et sa cassure est fibreuse; elle donne, lorsqu'on la broie, une poudre rouge écarlate, le *cinabre préparé* ou *vermillon*, dont la couleur est d'autant plus belle que les matériaux étaient plus purs et que la combinaison noire contenait une quantité moins grande de soufre en excès. D'après quelques chimistes, on augmenterait beaucoup la couleur écarlate du vermillon en ajoutant au mélange, avant la sublimation, 1 pour 100 de sulfure d'antimoine, et en faisant digérer dans un lieu sombre, pendant plusieurs mois, avec de l'acide azotique le cinabre préalablement broyé, ou bien en enlevant par digestion, dans une lessive de potasse, le soufre qui peut s'y trouver mélangé. Par *voie humide*, on obtient le vermillon en faisant digérer de l'*amidochlorure de mercure* (AzH^2HgCl , que l'on obtient en précipitant une dissolution de sublimé avec de l'ammoniaque) avec une dissolution de soufre dans le sulfure d'ammonium (*Liebig*), ou, d'après *Martius*, en agitant ensemble pendant plusieurs jours 1 partie de soufre, 7 parties de mercure et 2 ou 3 parties d'une solution de foie de soufre concentrée. D'après la méthode de *Brunner*, qui donne le plus beau vermillon, on mélange 114 parties de soufre avec 300 parties de mercure, et l'on ajoute un peu de solution de potasse pour faciliter la réaction. La manière la plus simple d'opérer le mélange consiste à introduire les deux substances dans de fortes bouteilles bien fermées et à fixer celles-ci à une tige animée d'un mouvement de va-et-vient par l'intermédiaire d'une machine à vapeur, ou bien à un moulin à scie. La combinaison noire est mélangée avec une solution de 75 parties de potasse dans 400 parties d'eau et chauffée au bain-marie à 45°. Au bout de quelques heures, la masse prend une couleur rouge; pour la refroidir, on la verse dans de l'eau froide, on la rassemble sur un filtre, on la lave et on la dessèche.

[On distingue dans le commerce trois sortes de vermillon : le *vermillon de Chine*, le *vermillon d'Allemagne* et le *vermillon de France*. Le vermillon de Chine est très-pur, c'est le plus beau et le plus estimé; il surpasse les autres par l'intensité de sa nuance et sa teinte carminée sans mélange de jaune; les Chinois le préparent par sublimation d'un mélange de soufre et de mercure.

— La quantité de vermillon fabriquée annuellement dans le département de la Seine s'élève à environ 12,000 kilogrammes, représentant une valeur de 1,080,000 francs].

Le cinabre qui se rencontre dans le commerce était autrefois souvent falsifié avec du minium, du peroxyde de fer et du vermillon de chrome (chromate basique de plomb); maintenant on le trouve fréquemment mélangé avec du plâtre (dans la proportion de 15 à 25 pour 100). Lorsqu'on chauffe le cinabre ainsi falsifié, ces substances restent. Le minium, qui est le corps le plus ordinairement employé pour la falsification du cinabre, peut aussi être découvert à l'aide des réactions suivantes : si l'on verse de l'acide azotique sur un cinabre mélangé avec du minium, il prend une coloration brune, par suite de la formation de peroxyde de plomb; en outre, si l'on traite ce même cinabre par l'acide chlorhydrique, il donne lieu à un dégagement de chlore. Le cinabre pur se dissout facilement dans le sulfure de sodium (NaSH)¹.

Mercure fulminant. — Le mercure fulminant ou fulminate de mercure, $C^2Az^2HgO^2 + H^2O$, se compose, à l'état anhydre, pour 100 parties, de 77,06 parties de mercure et de 23,94 parties d'acide fulminique, en supposant que l'on admette l'existence de l'acide fulminique non encore isolé. D'après une opinion nouvelle, que *Gerhardt* a émise le premier et que *Kekulé* a trouvée exacte, le fulminate de mercure contient un groupe nitreux et peut être représenté par la formule $C(AzO^2)Hg$. Il a été découvert par *Howard*, et on le nommait autrefois *poudre fulminante de Howard*. On le prépare en grand de la manière suivante. On dissout à une douce chaleur 1 kilogramme de mercure dans 5 kilogrammes d'acide azotique d'une densité de 1,53, et l'on mélange la dissolution avec une nouvelle quantité de 5 kilogrammes d'acide azotique. On distribue le liquide dans six cornues tubulées, et dans chaque cornue on ajoute au liquide encore chaud 10 litres d'alcool d'un poids spécifique de 0,833. Si l'on mesure le mercure, l'acide azotique et l'alcool, il faut prendre 1 volume de mercure, 7 volumes $1/2$ d'acide azotique et 10 volumes d'alcool. Au bout de quelques minutes, une grande quantité de gaz et de vapeurs commence à se dégager, et il se forme un précipité blanc que l'on rassemble sur un filtre et qu'on lave avec de l'eau froide pour éliminer l'acide. Le filtre avec le précipité est ensuite étendu, puis desséché sur une plaque de porcelaine qui est chauffée au-dessous de 100° par de la vapeur d'eau. De cette manière on obtient, avec 100 parties de mercure, 118 à 128 parties de fulminate; d'après la théorie, on devrait avoir 142 parties. On divise le précipité desséché par petites portions, que l'on enveloppe dans du papier et que l'on conserve séparément.

[Afin de condenser les gaz et les vapeurs qui se produisent dans la réaction qui donne naissance au fulminate, on fait communiquer les cornues avec une série de bombonnes en grès reliées entre elles par des tubes de verre

¹ Voyez *P. Bolley, Manuel d'essais et de recherches chimiques*, 2° édit. française, traduite par *L. Gautier*, p. 397.

ou de grès. Le liquide résultant de cette condensation est un mélange d'alcool, d'acides acétique et formique, d'aldéhyde et d'éthers azotique, formique et acétique; on le traite par la chaux, afin de régénérer l'alcool des éthers, puis, en le soumettant à la distillation, on en retire tout l'alcool, qu'on emploie dans les opérations suivantes. On trouve également dans les bombonnes une certaine quantité de mercure qui, après distillation, peut être utilisé de nouveau. Enfin les eaux mères des cornues, qui renferment un peu d'oxalate et de fulminate de mercure, ainsi que de l'alcool et de l'éther azotique, fournissent également, après traitement par la chaux et distillation, une certaine quantité d'alcool et de mercure, que l'on fait aussi rentrer dans de nouvelles opérations].

Le fulminate de mercure forme des aiguilles cristallines blanches, transparentes, qui, chauffées à 186° ou sous l'influence d'un choc vif, produisent une forte détonation. Le fulminate de mercure détone avec une extrême facilité sur le fer, lorsqu'on le frappe avec un instrument de fer. Mélangé avec 50 pour 100 d'eau, il peut être, sans danger, réduit en poudre fine sur une table de marbre, à l'aide d'une molette de bois.

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

PLATINE

(Pt = 197,4; densité = 21,0 à 23,0.)]

Mine de platine. — Le platine n'existe dans la nature qu'à l'état natif et seulement en petite quantité; il se trouve dans la *mine de platine*, dont les gisements principaux sont dans les terrains d'alluvion de l'Amérique du Sud (Colombie, Pérou, Brésil) et dans l'Oural, et qui se présente sous forme de petits grains arrondis, à éclat métallique et gris d'acier. Dans ces derniers temps on a aussi trouvé du platine natif parmi l'or de rivière (or natif en paillettes) en Californie, dans les montagnes de l'Oregon, au Brésil, à Haïti, en Australie et dans l'île de Bornéo, et enfin tout récemment en Norvège, sur le territoire de Roeraas, sous forme de grains disséminés dans des roches feldspathiques, ainsi que dans la Laponie septentrionale, dans le sable du fleuve Ivalo¹. Il résulte des recherches de *v. Pettenkofer* que le platine est beaucoup plus généralement répandu qu'on ne l'avait cru jusqu'à présent : ce chimiste a trouvé que tout l'argent qui ne provient pas directement d'une liqutation contient une petite quantité de platine. Le platine a été découvert dans l'Amérique méridionale, dans le sable aurifère du fleuve Pinto, à Choco (Nouvelle-Grenade), par le mathématicien espagnol *Anton d'Ulloa*; il fut considéré comme de l'argent jusqu'en 1752, époque à laquelle le directeur de la monnaie de Suède, *Scheffer*, reconnut le platine comme un métal particulier.

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

Berzelius (a), *Svanberg* (b et c), *Bleckerode* et *Weil* (e) ont trouvé, en ana-

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

lysant la mine de platine de l'Oural (a), de la Colombie (b), de Choco (c), de Bornéo (d) et de Californie (e) :

	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)
Platine.	86,50	84,50	86,16	71,87	57,75
Rhodium.	1,15	5,46	2,16	—	2,45
Iridium.	—	1,46	1,09	7,92	5,10
Palladium.	1,10	1,06	0,35	1,28	0,25
Osmium.	—	1,05	0,97	0,48	0,81
Osmiure d'iridium.	1,14	—	1,91	8,45	27,65
Cuivre.	0,45	0,74	0,40	0,45	0,20
Fer.	8,52	5,51	8,05	8,40	7,70
Chaux.	—	0,12	—		
Quartz.	—	0,60	—		

[Un échantillon de platine natif magnétique de Nischine-Tagilsk (Oural), analysé par *Terreil* (1876), offrait la composition suivante :

Platine avec traces d'iridium.	81,02
Osmiure d'iridium et métaux du platine insolubles dans l'eau régale.	5,55
Argent.	traces
Cuivre.	5,14
Fer.	8,18
Nickel.	0,75
Fer chromé.	3,13
Silice.	0,13
Alumine, magnésie et fer à l'état de silicates	traces
	<hr/> 69,68

Le platine natif Nischine-Tagilsk est le premier minerai de platine dans lequel la présence du nickel ait été signalée.]

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

Colombie.	76,80 à 86,20	p. 100.
Californie.	76,50 à 85,50	»
Orégon.	50,45	»
Australie.	59,80 à 61,40	»
Sibérie.	73,50 à 78,9	»
Bornéo.	57,75 à 70,21	»

La production du platine s'élève¹ annuellement à 2,800 kilogrammes, représentant une valeur de 1,125,000 francs et ainsi répartis :

Amérique du Sud (Colombie, Brésil, Pérou).	425 kilogr.
Bornéo.	125 »
Oural.	2250 »

[On traite annuellement, dans le département de la Seine, environ

¹ La production du platine s'est élevée par année, de 1828 à 1845, à 2,623 kilogr., en 1870 elle n'a été que de 2,065 kilogr.

184 kilogrammes de mine de platine, desquels on retire en moyenne 129 kilogrammes de platine métallique.]

Extraction du platine. — Le platine est extrait des minerais de la manière suivante (d'après l'ancien procédé indiqué par *Wollaston*, qui cependant est encore employé aujourd'hui par les fabricants de Paris, *Chapuis* et *Desmoutis* et *Quenessen*)¹. Après avoir été lavés, les minerais sont chauffés au rouge, puis traités par l'acide chlorhydrique. On les arrose ensuite avec de l'eau régale froide, afin d'éliminer l'or, on filtre et l'on traite le résidu dans une cornue avec une nouvelle quantité d'eau régale². Le liquide qui a passé à la distillation contient de l'acide osmique, le résidu insoluble de l'osmiure d'iridium, du ruthénium, du fer chromé, du fer oxydulé titané, tandis que le liquide renferme du palladium, du platine, du rhodium et une petite quantité d'iridium. Cette dissolution est neutralisée avec du carbonate de potassium et mélangée avec une solution de cyanure de mercure, qui sépare le palladium à l'état de cyanure³. On filtre la liqueur pour la séparer du cyanure de palladium, on la concentre par évaporation, et on la mélange avec une solution saturée de sel ammoniac, qui précipite du chloroplatinate d'ammonium ($\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{AZH}^+\text{Cl}$) avec un peu d'iridium. Cette petite quantité d'iridium est avantageuse au point de vue des applications industrielles du platine, parce qu'elle communique à ce dernier la dureté nécessaire pour qu'il puisse être travaillé. On dessèche et on calcine le chloroplatinate d'ammonium, et le platine métallique reste sous forme d'une masse spongieuse (*éponge de platine*). L'éponge de platine est comprimée à la chaleur rouge dans des cylindres de fer munis de pistons d'acier, et cette opération est répétée jusqu'à ce que le platine ait acquis l'aspect du platine fondu et soit devenu suffisamment compacte pour être travaillé. D'après *Descotil* et *Hess*, il faut pour séparer le platine fondre les minerais avec 2-4 fois leur poids de zinc, pulvériser et tamiser la masse homogène et cassante qui s'est produite, enlever avec l'acide sulfurique étendu le zinc et la plus grande partie du fer, traiter la masse qui reste d'abord avec l'acide azotique pour éliminer le fer, le cuivre et le plomb, et ensuite avec l'eau régale qui dissout beaucoup mieux le résidu à cause de sa grande division, et cela fait, on procède ensuite comme à l'ordinaire. *Jeanetty* (de Paris) rend le platine facilement fusible en y ajoutant de l'arsenic, qu'il élimine ensuite par volatilisation.

Procédé de Deville et Debray. Le meilleur procédé d'extraction du platine a été indiqué, en 1859, par *Deville* et *Debray*; il est basé sur ce fait que le plomb dissout tous les métaux de la mine de platine, excepté seulement

¹ D'après une notice publiée dans le *Journal des Mines* de 1860 (p. 548), un industriel français nommé *Chabaneau* aurait préparé du platine en barres avant *Wollaston*.

² [L'attaque du minerai de platine par l'eau régale est une opération très-longue. Suivant *R. Wagner*, elle est beaucoup plus rapide si l'on remplace l'eau régale ordinaire par un mélange de brome ou d'acide bromhydrique et d'acide azotique.]

³ *Th. Graham* (1869) a fait frapper des médailles de prix avec un alliage de palladium et d'hydrogène.

l'osmium d'iridium et le fer. On fond la mine de platine dans un fourneau à réverbère avec son poids de galène et un peu de verre (dans cette opération le fer décompose une partie de la galène et en sépare du plomb métallique) et l'on obtient ainsi un régule au-dessus duquel se trouve l'osmium d'iridium, tandis qu'une scorie de plomb flotte à sa surface. Le régule platinifère est ensuite soumis à la coupellation (voy. *Argent*), opération dans laquelle tous les métaux se volatilisent ou pénètrent dans la coupelle, tandis que le platine qui reste est affiné par fusion dans des creusets en chaux; la chaux agit sur toutes les impuretés du platine comme le silicium, le fer, le cuivre, etc., et les transforme en combinaisons insolubles, qui pénètrent dans la masse poreuse des creusets. Le combustible est du gaz d'éclairage que l'on brûle avec de l'oxygène; pour fondre 1 kilogramme de platine on a besoin de 50 à 60 litres d'oxygène et de 100 à 120 litres de gaz.

[Le creuset ou four en chaux de *Deville et Debray* se compose de deux parties : 1° une voûte A (fig. 66), formée d'un morceau de chaux cylindrique légèrement cintré inférieurement et percé des deux trous C et D; par C pénètre un chalumeau à gaz séparés, où arrivent l'oxygène et le gaz d'éclairage destinés à chauffer la cavité intérieure du four, et par D, qui est muni d'un bouchon en chaux, on introduit le platine à fondre; la voûte porte, en outre, latéralement une rainure peu profonde; 2° une sole B, obtenue en pratiquant dans un autre morceau de chaux également cylindrique une cavité hémisphérique, et sur le bord de celle-ci on creuse une rainure comme celle de la voûte, de façon à avoir en E une ouverture pénétrant dans le four lorsque les deux pièces sont adaptées l'une sur l'autre; c'est par cette ouverture que s'échappent les produits de la combustion et que l'on coule le métal après sa fusion. Le four étant porté au rouge, on y projette peu à peu, par l'ouverture D, les fragments de platine qui entrent presque immédiatement en fusion. Le métal est coulé dans une lingotière en fer recouvert de plombagine, ou dans un moule en chaux ¹.]—Le platine obtenu par fusion est en-

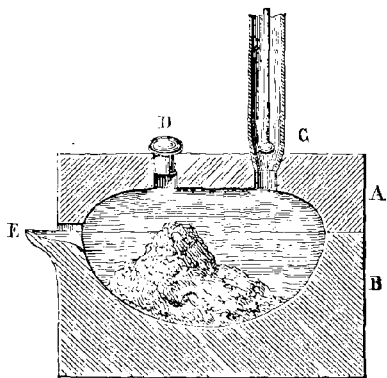


Fig. 66. — Four de Deville et Debray pour la fusion du platine.

¹ La maison *Johnson, Matthey et C^e* de Londres, en présentant à l'Exposition internationale de 1862 un bloc massif de platine pur, du poids de 116 kilogr. 1/2 (et d'une valeur de 85,000 francs) a montré qu'il est tout à fait possible de fondre, d'après la méthode de *Deville et Debray*, les plus grosses masses de platine dont on puisse avoir besoin. [Le 13 mai 1874, un lingot de platine (allié à 40 p. 100 d'iridium), du poids de 250 kilogr., destiné à former les étalons de la Commission internationale du mètre, a été fondu par ce procédé au Conservatoire des arts et métiers.]

core soumis à l'action du marteau, afin de le rendre plus compacte.

Propriétés et usages du platine. — Le *platine* est un métal très-éclatant, presque blanc d'argent, mais tirant un peu sur le gris d'acier; il est malléable, ductile et si mou qu'il peut être coupé avec des ciseaux. Il peut être étiré en fils presque microscopiques; dans ce but, on recouvre un fil de platine avec de l'argent et on le passe à la filière; lorsque le fil a été étiré aussi fin que possible, on le traite avec de l'acide azotique, qui dissout l'argent, mais n'attaque pas le platine. Le poids spécifique du platine varie de 21 à 23. Il peut être soudé à lui-même et fondu au chalumeau à gaz oxygène et hydrogène. Son point de fusion est entre 1460° et 1480° (d'après *Deville*). On connaît le platine sous forme de *mousse* ou d'*éponge de platine*, de *noir de platine* et de *platine forgé* et de *platine fondu*. L'*éponge de platine* et le *noir de platine* ont tous deux la propriété d'accumuler dans leurs pores des quantités extrêmement considérables de gaz et surtout d'oxygène; c'est pour cela que l'hydrogène mis en contact avec ces corps se combine avec l'oxygène sous l'influence du platine, qui agit comme corps prédisposant. Mais cette combinaison s'effectue avec une élévation de température tellement grande, que le platine devient rouge et enflamme l'hydrogène qui continue à se dégager. C'est sur cette propriété de la mousse de platine que repose le *briquet à hydrogène* de *Döbereiner*. Le *noir de platine* est à un état de division extrême; il se présente sous forme d'une poudre noire que l'on prépare en faisant bouillir du sulfate de platine avec du carbonate de sodium et du sucre, ou en fondant du zinc avec du platine et traitant l'alliage avec de l'acide sulfurique étendu. Le noir de platine possède la propriété d'absorber l'oxygène à un degré encore plus élevé que la mousse de platine; il sert pour la préparation du vinaigre avec l'alcool. Le *platine forgé* peut être travaillé par emboutissage ou par fusion et moulage. *Heræus* de Hanau, les maisons de Paris *Chapuis*, *Desmoutis* et *Quenessen*, *Godart* et *Laborde-nave* et enfin et avant tous *Matthey* de Londres méritent les plus grands éloges pour les perfectionnements qu'ils ont apportés dans ces derniers temps dans l'art de travailler le platine. Le platine est employé pour la confection d'un grand nombre d'appareils chimiques et industriels, qui ne sont pas attaqués par les hautes températures et la plupart des agents, mais qui néanmoins doivent être maniés avec les plus grandes précautions et notamment préservés du contact des alcalis caustiques, du salpêtre fondu, du chlore libre (eau régale), du soufre (sulfures alcalins), du phosphore, des métaux fondus et des oxydes métalliques facilement réductibles. On fait avec le platine des feuilles, des fils, des creusets, des cuillers, des pointes de chalumeau, des cornues, des pinces, des chaudières pour les affineries et les fabriques d'acide sulfurique¹; on se sert en outre du platine pour confectionner des éléments galvaniques, des cuillers à moutarde, des bi-

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

joux, des chaînes de montre, des tabatières, des lampes-forge, pour garnir des capsules de cuivre et pour recouvrir la porcelaine, la faïence et le verre. La commission du mètre, réunie à Paris en octobre 1872, a décidé que le platine serait employé pour la confection des nouveaux étalons métriques (voy. p. 205, note). Dans ces derniers temps on a aussi employé le platine dans la peinture sur porcelaine pour produire une teinte grise. A partir de 1828, on a frappé en Russie des monnaies de platine de trois, six et douze roubles; mais d'après un ukase du 22 juin 1845, la fabrication des monnaies de platine est suspendue (le poids total des monnaies fabriquées s'élevait à 14,250 kilogrammes), et celles qui étaient en circulation ont été retirées. Le rouble de platine pesait 3^{gr},45 (la valeur du platine par rapport à l'argent fut alors fixée à 5,2 : 1). On fait maintenant en France avec le platine des médailles commémoratives et des médailles de prix. (La première médaille de platine aurait été frappée à Londres en 1783 en l'honneur de *Chabaneau*, qui le premier apprit à travailler le platine. Une seconde médaille fut frappée à Paris en 1799 par le graveur *Duvivier*; elle portait l'effigie du premier Consul. En 1788 on offrit à Louis XVI une montre dans laquelle l'axe et les dents de la roue de rencontre étaient en platine.) On se sert pour l'éclairage (gaz platine) de tissus de fils de platine portés au rouge au moyen d'une flamme d'hydrogène. D'après *Kraut* le fil de platine renferme souvent du baryum ou une combinaison de baryum.

Alliages de platine. — Le platine fond facilement avec la plupart des métaux. Le composé préparé par *Deville* avec 78,7 parties de platine et 21,3 parties d'iridium est un alliage important : il n'est presque pas attaqué par l'eau régale et en même temps il est dur et malléable. Les alliages avec 10-15 pour 100 d'iridium résistent aux réactifs et au feu beaucoup mieux que le platine, ils sont plus difficilement fusibles que ce dernier, plus durs, et par conséquent les vases qui sont faits avec cet alliage ne sont pas aussi faciles à déformer. C'est pour cette raison que les étalons métriques de la commission du mètre sont faits avec un alliage de platine (90 pour 100) et d'iridium (10 pour 100). Un alliage de 92 parties de platine, de 5 d'iridium et de 3 de rhodium résiste aux agents mieux que le platine (d'après *Chapuis*). Un alliage semblable à l'or relativement à la couleur, l'éclat et l'inaltérabilité se compose, d'après *Bolzani*, de 5 parties de platine et de 15 parties de cuivre. Un alliage de platine et d'or destiné à la fabrication d'appareils de chimie doit, d'après *Percy*, offrir une résistance particulière à l'action des alcalis. Mélangé à parties égales avec l'acier, le platine forme un alliage qui comme métal de miroirs surpasse tout autre alliage; sa couleur est blanche et il a un poids spécifique de 9,862.

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

couche miroitante de platine métallique. On emploie une substance analogue pour produire un lustre de platine dans la décoration des objets de porcelaine.

ARGENT

(Ag = 108; densité = 10,5 à 10,62.)

État naturel de l'argent. — L'argent se rencontre assez fréquemment dans la nature; on le trouve soit à l'état natif (dans ce cas il est généralement aurifère), soit uni avec l'arsenic, l'antimoine, le tellure et le mercure, soit sous forme de sulfure combiné avec d'autres composés sulfurés, et rarement à l'état d'oxyde combiné avec des acides. Les minerais d'argent qui se rencontrent le plus fréquemment sont : l'*argent sulfuré*, Ag^2S (avec 84-86 pour 100 d'argent), l'*argent antimonié sulfuré*, $3\text{Ag}^2\text{S} + \text{Sb}^2\text{S}^3$ (*argent rouge foncé*; avec 58-59 pour 100 d'argent), l'*argent arsénio-sulfuré*, $3\text{Ag}^2\text{S} + \text{As}^2\text{S}^3$ (*argent rouge clair, proustite*; avec 64-64,5 pour 100 d'argent), la *miarargyrite*, $\text{Ag}^2\text{S} + \text{Sb}^2\text{S}^3$, l'*argent sulfuré aigre*, $6\text{Ag}^2\text{S} + \text{Sb}^2\text{S}^3$ (avec 67-68 pour 100 d'argent), la *polybasite* ($\text{Ag}^2\text{S}, \text{Cu}^2\text{S}$)³, Sb^2S^3 (avec 64-72, 69 pour 100 d'argent), et l'*argent blanc* ($\text{FeS}, \text{ZnS}, \text{Cu}^2\text{S}$)⁴, $\text{Sb}^2\text{S}^3 + (\text{PbS}, \text{Ag}^2\text{S})^4, \text{Sb}^2\text{S}^3$ (*plomb sulfuré antimonifère et argentifère*; avec 50-52, 69 d'argent). L'argent se trouve en outre très-fréquemment dans le *plomb sulfuré*, dont la richesse en argent varie ordinairement de 0,01 à 0,05 pour 100, et qui atteint quelquefois 0,5 et rarement 1 pour 100; dans les *minerais de cuivre* : cuivre sulfuré, cuivre pyriteux, cuivre panaché (avec 0,020-1,101 d'argent), dans le *cuivre gris* (voyez page 91), dans les *minerais de zinc* : blende et calamine, etc.

[Les mines d'argent les plus riches se trouvent en Amérique, aux États-Unis, au Mexique, au Chili, au Pérou et dans la Colombie. Les principaux gisements de l'Europe sont ceux de la Saxe, de la Bohême, de la Hongrie, de la Transylvanie, de la Suède et de la Norvège; l'Espagne et la Sibérie possèdent également plusieurs mines d'argent. En France, il existe à Sainte-Marie-aux-Mines (Vosges) et à Baïgorry (Basses-Pyrénées) des gisements d'argent, qui sont formés par des filons de cuivre sulfuré gris argentifère; à Poullaouen et à Huelgoat en Bretagne, à Pontgibaud en Auvergne, à Vialas et Villefort dans la Lozère, à Alais dans le Gard et à Allemont dans l'Isère on trouve des gisements assez abondants de plomb sulfuré argentifère.

L'argent natif est tantôt cristallisé en cubes ou en octaèdres, tantôt en lamelles, en filets tortueux, en fils déliés ou en dendrites, et tantôt en masses amorphes dont le volume est parfois très-considérable. On le rencontre principalement en filons dans les terrains primitifs (dans le granit et le gneiss), plus rarement dans les terrains de transition. Kongsberg en Norvège, Schlaggenberg, en Sibérie, Freiberg et Schneeberg en Saxe, Joachimsthal et Przibram en Bohême, Kapnik en Transylvanie, Allemont en France, sont les prin-

cipales localités où l'on trouve de l'argent natif; les mines du Mexique et du Pérou en renferment également. Il contient presque toujours un peu d'or, de fer, de cuivre, d'arsenic et de plomb.

Les principaux minerais qui servent à l'extraction de l'argent sont l'argent sulfuré, l'argent antimonié sulfuré, le cuivre gris et le plomb sulfuré ou galène argentifère ¹.]

Extraction de l'argent. — L'extraction de l'argent peut être effectuée à l'aide des méthodes suivantes :

I. Par voie humide :

1° A l'aide du mercure :

- a. Amalgamation européenne.
- b. Amalgamation américaine.

2° Par dissolution et précipitation :

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

II. Par voie sèche :

1° Préparation du plomb argentifère.

2° Séparation de l'argent du plomb argentifère :

- a. Coupellation.
- b. Concentration de l'argent dans le plomb d'œuvre (pattinsonage).
- c. Désargentation du plomb d'œuvre par le zinc.
- d. Mise en liberté de l'argent de coupelle.

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

Extraction par amalgamation. — *L'extraction de l'argent par le mercure* ou l'amalgamation n'est employée que pour des minerais très-pauvres (ainsi que pour les mattes de cuivre argentifères, les speiss, etc.), qui contiennent 200 à 240 grammes d'argent par 100 kilogrammes.

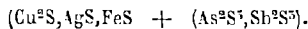
Amalgamation européenne. Le procédé usité en Europe ² est le suivant : il comprend quatre opérations principales : 1° le grillage; 2° l'amalgamation; 3° la séparation mécanique de l'amalgame d'argent du mercure en excès, et 4° la volatilisation du mercure de l'amalgame. On ajoute aux minerais à amalgamer 10 pour 100 de sel marin et l'on grille le mélange, afin de volatiliser l'antimoine et l'arsenic, qui sont recueillis à l'état d'oxydes dans

¹ [La quantité d'argent extraite en France des minerais de plomb argentifères s'est élevée, en 1875, à 45,700 kilogr., représentant une valeur d'environ 10,054,000 francs.]

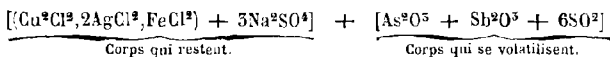
² A Freiberg, en 1858, l'extraction de l'argent par voie humide à l'aide de la lixiviation indiquée par *Augustin* a remplacé l'amalgamation jusque-là en usage.

des espaces particuliers. Par l'action réciproque du sel marin et de la pyrite de fer grillée, qui a donné naissance à du sulfate de peroxyde de fer, il se produit du sulfate de sodium, du perchlore de fer et de l'acide sulfureux qui se dégage. Le perchlore de fer abandonne son chlore à l'argent et il reste sous forme de peroxyde. En outre, il s'est formé du sulfate de cuivre, du sulfate de peroxyde de fer, qui oxydent la portion non encore altérée du sulfure d'argent en la transformant en sulfate d'argent, tandis qu'eux-mêmes sont réduits en sels de protoxyde. Sous l'influence du sel marin non encore décomposé il se forme du chlorure d'argent et du sulfate de sodium. Les autres métaux présents, de même que l'argent, sont changés en chlorures. Lorsque le grillage est terminé, la masse brune est moulue et introduite avec de l'eau, des morceaux de fer et du mercure dans les *tonneaux d'amalgamation*; ceux-ci sont soumis pendant 16 à 18 heures à un mouvement de rotation, dans lequel chaque tonneau exécute 20 à 22 tours par minute. Tous les métaux présents sont séparés à l'état pur par le fer, tandis que le chlore devenu libre se combine avec le fer pour former du protochlorure de fer. Les métaux réduits se combinent avec le mercure pour donner naissance à un *amalgame*.

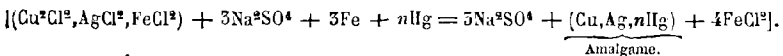
Pour faire comprendre la théorie du procédé d'amalgamation, admettons qu'il s'agisse de séparer d'après cette méthode l'argent d'un minerai ayant la composition suivante ¹ :



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



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



Lorsque la rotation est terminée, l'amalgame se rassemble dans la partie inférieure des tonneaux et on le fait sortir par la bonde dirigée en bas. L'amalgame est reçu dans un sac de coutil : le mercure liquide passe à tra-

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

vers les mailles et s'écoule dans une auge en pierre, tandis que l'amalgame d'argent reste dans le sac. Pour séparer de l'amalgame d'argent le mercure en excès, on lie le sac et on le comprime entre des planches. L'amalgame solide qui reste dans le sac¹ est chauffé sur des plateaux de fer *bb* (fig. 67), qui sont enfilés les uns au-dessus des autres sur une tige de fer supportée par le trépied *a* et recouverts avec la cloche en fer *e* placée dans un fourneau; celle-ci plonge dans de l'eau contenue dans la cuvette en fonte *cc*, enfermée elle-même dans une caisse *d*, dans laquelle circule un

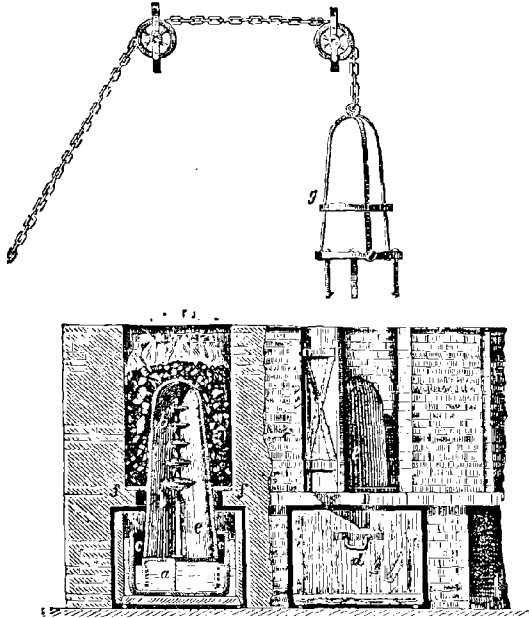


Fig. 67. — Distillation de l'amalgame d'argent.

courant d'eau froide; *ff* est une plaque de fonte perforée qui forme le fond du fourneau. En chauffant la cloche avec un feu de charbon, on chasse le mercure de l'amalgame sous forme de vapeurs, qui ne trouvant aucune issue se condensent dans l'eau de la cuvette *cc*. L'argent reste sur les plateaux avec les autres métaux contenus dans l'amalgame. Au moyen de l'appareil *g*, la cloche peut être montée et descendue. Dans cet état l'argent porte

¹ D'après *Kersten*, l'amalgame solide d'argent offre la composition suivante :

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

le nom d'*argent d'assiette* (argent d'amalgamation, métal d'amalgame⁴). Maintenant on se sert ordinairement pour la séparation de l'argent d'avec le mercure d'un appareil qui consiste en un gros tuyau de fonte placé dans un fourneau et à une des extrémités duquel est fixé un tube recourbé par en bas à angle droit, tandis que l'autre extrémité peut être hermétiquement fermée; le tuyau est chargé avec l'amalgame. Le tube recourbé par en bas plonge dans de l'eau, où se dépose le mercure condensé. Dans ces derniers temps on a recommandé pour la distillation du mercure de l'amalgame l'emploi de la vapeur d'eau surchauffée. Afin de débarrasser l'argent d'assiette de la plus grande partie des métaux étrangers, on le fond encore une fois dans des creusets de graphite garnis intérieurement de poudre de charbon. Même après cette fusion, l'argent (*argent raffiné*) contient encore 48-50 pour 100 de cuivre, qu'on lui enlève par *coupellation* ou par affinage.

Amalgamation américaine. L'*amalgamation américaine* est en usage au Mexique, au Pérou et au Chili. Les minerais destinés à l'amalgamation (principalement l'argent rouge, le cuivre gris, plus rarement le chlorure d'argent et l'argent natif) sont bocardés à sec, sans avoir été soumis à un lavage préalable, et ensuite moulus avec de l'eau, jusqu'à ce qu'ils aient été réduits à un état de division extrême, condition indispensable à la réussite de l'opération. Dans ce but, le minerai bocardé est transporté dans un moulin (appelé *arrastre*) dont les meules de porphyre ou de basalte en opèrent la pulvérisation. 300-400 kilogrammes de minerai exigent 24 heures pour être ainsi pulvérisés; les ouvriers humectent de temps en temps le minerai, afin qu'il ait la consistance d'une pâte coulante. La bouillie est maintenant amenée dans une cour dallée (appelée *patio*) dont l'aire est un peu inclinée, afin que les eaux pluviales puissent s'écouler. [Dans cette cour, la bouillie est mise en tas (appelés *tartal*), dont on saupoudre la surface avec du sel marin dans la proportion de 2 à 3 pour 100.] Au bout de quelques jours, on ajoute le *magistral* (c'est-à-dire de la *pyrite cuivreuse*, FeCuS_5 , grillée et réduite en poudre fine) dans la proportion de 1/2 à 3 pour 100, on mélange les substances en les faisant piétiner par des mules et l'on ajoute peu à peu une quantité de mercure égale à environ six fois celle de l'argent contenu dans le minerai (*incorporation*). Le piétinement est répété tous les deux jours pendant 2 à 3 mois, jusqu'à ce que la désargentation semble être terminée; la masse obtenue est ensuite soumise à un lavage dans des cuves en maçonnerie, afin de séparer l'amalgame, qui est dépouillé du mercure en

⁴ L'argent d'assiette de Freiberg se composait, d'après *Lampadius*, de :

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

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

Argent	71,55
Cuivre	28,01

excès par compression dans des sacs en coutil, puis soumis à la distillation. La théorie de l'amalgamation américaine est la suivante : La pyrite cuivreuse est transformée par le grillage en bioxyde de cuivre et en sulfate de peroxyde de fer; en présence du sel marin, ces deux sels se changent en bichlorure de cuivre, perchlorure de fer et sulfate de sodium. Les deux chlorures agissent maintenant sur l'argent métallique présent et forment du chlorure d'argent, tandis qu'eux-mêmes sont réduits en protochlorures; le sulfate d'argent formé pendant la décomposition à l'air et le chlorure de sodium échangent directement leurs acides. En même temps le bichlorure de cuivre et le perchlorure de fer exercent une action chlorurante sur le sulfure d'argent, ainsi que sur les autres sulfures métalliques. Le chlorure d'argent est dissous par le sel marin, et l'argent est séparé de cette dissolution par le mercure qui se métamorphose en protochlorure. L'argent réduit est absorbé par le mercure non modifié. L'amalgamation américaine demande beaucoup de temps et exige une quantité énorme de mercure (parce que pour chaque molécule d'argent séparée du chlorure d'argent il se forme une molécule de protochlorure de mercure, $\text{Hg}^{\text{Cl}}^{\text{Cl}}$), mais d'après cette méthode on peut sans combustible et avec peu de travail traiter des minerais qui sont si pauvres, que la plupart des autres méthodes ne sauraient leur convenir.

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

Extraction de l'argent des résidus de grillage des pyrites. — Les pyrites employés dans les fabriques d'acide sulfurique pour la préparation de l'acide sulfureux contiennent généralement du cuivre; c'est pour cela que les résidus de grillage de ces pyrites sont devenus dans ces derniers temps, en Angleterre, une matière importante pour l'extraction du cuivre (voyez p. 104). On ne s'occupait pas autrefois de l'argent contenu dans ces résidus.

F. Claudet, métallurgiste de Londres, est parvenu à extraire économiquement les petites quantités d'argent qui s'y trouvent. D'après la méthode patentée de *Claudet* (1870), l'argent qui est renfermé dans la lessive sous forme de chlorure d'argent et de sodium, est, avant la précipitation du cuivre, séparé sous forme d'iodure d'argent avec de l'iodure de potassium (le mieux est de se servir d'une solution aqueuse des sels iodiques contenus dans l'eau mère provenant du traitement du kelp). Le précipité contient, outre l'iodure d'argent, du protochlorure et du perchlorure de cuivre, de petites quantités de plomb et de sel de fer basique ; on le traite par l'acide chlorhydrique, afin de dissoudre les combinaisons de cuivre, et on le chauffe ensuite avec de l'eau et du zinc métallique ; il se sépare de l'argent métallique et il se forme de l'iodure de zinc soluble, qui sert à précipiter de nouvelles quantités d'argent, et l'on réalise ainsi une grande économie d'iode. — [L'extraction de l'argent des solutions cuprifères se fait beaucoup plus avantageusement d'après le procédé indiqué plus récemment (1875) par *Th. Gibb*, et dans lequel l'iode, qui devient de plus en plus cher, est remplacé par l'hydrogène sulfuré. Ce procédé, employé à Jarrow sur la Tyne, est basé sur le fait suivant : lorsqu'on traite par l'hydrogène sulfuré une solution de cuivre contenant une petite quantité d'argent, la majeure partie de ce dernier métal est précipitée avec les premières portions du sulfure de cuivre. On fait passer à travers les lessives cuprifères un courant d'hydrogène sulfuré (obtenu en faisant agir de l'acide chlorhydrique sur des résidus de soude), jusqu'à ce qu'on ait séparé environ 6 0/0 de sulfure de cuivre. On laisse le sulfure de cuivre se déposer et on décante le liquide clair, que l'on met à part pour en précipiter par le fer le cuivre resté en dissolution ; on lave le sulfure de cuivre argentifère plusieurs fois avec de l'eau, on le comprime dans un filtre-pressé et on lui fait subir un grillage chlorurant, sous l'influence duquel environ un quart de cuivre se transforme en sulfate et le reste en oxyde et oxychlorure ; la masse est ensuite traitée par l'acide sulfurique étendu, qui donne naissance à du sulfate de cuivre en laissant l'argent, ou bien on la lave et par le fer on précipite la solution de sulfate de cuivre avec tout au plus 50 grammes d'argent par tonne de cuivre. Après l'un ou l'autre de ces traitements on soumet la masse à une lixiviation méthodique avec une solution bouillante de sel marin, et l'on obtient un résidu ne contenant pas plus de 90 à 120 grammes d'argent par tonne de cuivre, et que l'on fond pour cuivre ; on précipite la solution argentifère par un lait de chaux, on traite le précipité lavé par l'acide sulfurique étendu, qui dissout le cuivre et laisse un résidu contenant, après lavage, 9 0/0 d'argent sous forme de chlorure, de la chaux et de l'oxyde de plomb ; ce produit est livré aux fonderies d'argent de Birmingham.]

Méthode de Ziervogel. — Dans la méthode de *Ziervogel* (*lixiviation par l'eau*), on suit en commençant la même voie que dans la méthode d'*Augustin*, mais pour le grillage on n'ajoute *pas* de sel marin. Le produit du grillage, composé essentiellement de sulfate d'argent, d'une petite quantité de sulfate de cuivre, de beaucoup d'oxyde de cuivre et d'oxyde de fer, est lessivé avec

de l'eau bouillante, qui dissout le sulfate d'argent et le sulfate de cuivre. De cette dissolution l'argent est précipité par du cuivre métallique et l'on obtient du sulfate de cuivre comme produit accessoire. Dans le Mansfeld on emploie déjà depuis plusieurs années la méthode de *Ziervogel* pour la désargementation des mattes cuivreuses; elle est moins compliquée que le procédé d'*Augustin*, et comme la lixiviation est plus rapide, elle exige moins de dépense de grillage et de main-d'œuvre; au contraire, l'opération du grillage est plus difficile à exécuter, il faut avoir des mattes riches et en général il reste des résidus riches. Lorsque les mattes renferment de l'arsenic et de l'antimoine, le procédé de *Ziervogel* ne peut pas être employé, parce que dans le grillage il se forme de l'arséniate et de l'antimoniate d'argent, qui sont insolubles dans l'eau. La présence du plomb donne à la matte la propriété de s'agglutiner facilement, ce qui rend le grillage difficile.

Autres méthodes pour l'extraction hydrométallurgique de l'argent. —

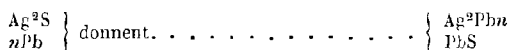
D'après l'indication de *v. Hauer*, on grille les minerais avec du sel marin comme dans l'amalgamation européenne, afin de transformer l'argent en chlorure d'argent, et l'on dissout ce dernier dans l'hyposulfite de sodium. L'argent est précipité de la dissolution par le cuivre ou par l'étain. *Patera*, s'appuyant sur l'incommodité que présente l'emploi d'une solution concentrée chaude de sel marin dans le procédé d'*Augustin*, recommande également l'hyposulfite de sodium. Des indications analogues ont été aussi données par *Percy*, qui fait en outre remarquer que le chlorure de chaux et le chlore peuvent aussi être employés pour la transformation de l'argent en chlorure. [*A. Guyard* (1876) emploie le chlore à l'état naissant pour rendre soluble et séparer le chlorure d'argent contenu dans les minerais siliceux argentifères d'Utah¹; dans ce but, on chauffe le minerai (1 partie) avec du peroxyde de manganèse (1 p.), du sel marin (3 p. 1/2) et de l'acide chlorhydrique concentré (7 p.), jusqu'à ce que tout le chlore soit dégagé, on décante les eaux mères et on lave le résidu à l'eau chaude ou mieux à l'eau salée; presque tout le chlorure d'argent se trouve dans les liqueurs ainsi obtenues, et il suffit, pour en extraire l'argent, de précipiter ces liqueurs par le fer métallique. Le précipité, qui renferme, outre l'argent, du plomb, un peu de cuivre et d'autres métaux, est ensuite fondu et soumis à la coupellation.] *Rivero* et *Gmelin* avaient déjà proposé de faire digérer avec de l'ammoniaque les minerais d'argent grillés avec du sel marin, de précipiter par l'acide sulfurique le chlorure d'argent dissous dans le liquide ammoniacal et de réduire par fusion avec un fondant. La lixiviation avec l'acide sulfurique mérite aussi d'être mentionnée; dans cette méthode, les masses cuivreuses argentifères ou le cuivre noir sont traitées avec de l'acide sulfurique étendu bouil-

¹ [Il existe dans le territoire d'Utah et autour du grand Lac Salé (Amérique du Nord) d'énormes dépôts de silice spongieuse évidemment formés par des eaux chaudes; presque tous ces dépôts renferment de l'oxyde de plomb et du chlorure d'argent, et leur teneur en argent varie de 1 à 10 kilogr. par tonne. La grande quantité de silice contenue dans ces matières (90 0/0 au moins) rend leur traitement par voie sèche extrêmement difficile, et en outre le chlorure d'argent qui s'y trouve est à peine soluble dans les chlorures et les hyposulfites alcalins, et le grillage du minerai diminue encore cette solubilité.]

lant : il se forme du sulfate du cuivre qui reste en dissolution et l'argent reste dans le résidu, que l'on désargente avec le plomb. [Le procédé indiqué récemment (1876) par *A. Guyard* pour le traitement des sulfo-antimoniures d'argent de Bolivie repose également sur l'emploi de l'acide sulfurique : On chauffe le minerai pendant environ douze heures avec quatre ou cinq fois son poids d'acide sulfurique concentré; il se dégage de l'acide sulfureux, en même temps qu'il se sublime du soufre contenant une assez grande quantité d'argent et que pour cette raison il faut avoir soin de recueillir. L'opération terminée, on traite la masse par l'eau; la liqueur renfermant le sulfate d'argent s'éclaircit bientôt, on la décante et on la précipite par le fer ou par le cuivre. Le résidu du traitement par l'acide sulfurique contient, outre la gangue et de l'oxyde d'antimoine, du chlorure d'argent et l'antimonite d'argent; on le dessèche et on le traite comme minerai d'argent pauvre.]

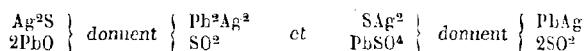
Extraction de l'argent par voie sèche. — L'extraction de l'argent de ses minerais au moyen du plomb est basée :

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

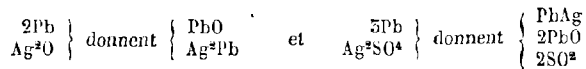


Les autres sulfures métalliques mélangés avec l'argent, surtout le sulfure de cuivre et le sulfure de fer, sont peu altérés par le plomb. Les produits de la fusion sont du *plomb argentifère*, une *matte dépourvue d'argent*, du sulfure de plomb, du sulfure de cuivre et du sulfure de fer. L'extraction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

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



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



4° Sur ce que l'argent a pour le plomb une affinité plus grande que pour le cuivre. Si l'on fond du cuivre argentifère avec du plomb, il se produit un mélange de plomb argentifère facilement fusible et d'un alliage difficilement fusible de cuivre et de plomb. Le premier peut être séparé du dernier par liquation.

Préparation du plomb argentifère. — On soumet au traitement par le plomb des minerais d'argent véritables, des minerais pyriteux grillés, des minerais de cuivre et de plomb argentifères grillés ou non grillés, de

l'arsenic natif argentifère grillé, etc. L'opération consiste essentiellement à traiter par le plomb fondu les substances à désargenter. Comme lors de la réduction de la galène argentifère (voyez page 152), il en résulte du *plomb d'œuvre argentifère*.

La désargentation du plomb d'œuvre peut avoir lieu :

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

Coupellation. — La *coupellation* du plomb argentifère s'effectue aussi bien dans les fabriques d'argent que dans les fabriques de plomb. Elle repose sur ce fait, que le plomb oxydable peut être séparé par une simple fusion oxydante des métaux non oxydables ou seulement difficilement oxydables avec lesquels il est mélangé, mais il faut faire en sorte qu'une partie de l'oxyde de plomb formé soit enlevée et que l'autre pénètre dans les pores de la *coupelle*. La surface du bain métallique qui est ainsi continuellement renouvelée est oxydée tant que l'alliage contient encore du plomb, jusqu'à ce qu'enfin l'argent reste à l'état pur. Le four de coupellation est un four à réverbère circulaire avec un foyer latéral F (fig. 68) ; au-dessus

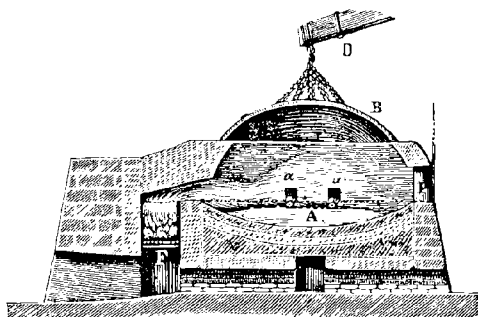


Fig. 68. — Four de coupellation.

de la sole A se trouve un couvercle en tôle B, garni intérieurement d'argile réfractaire et qui au moyen d'une grue D peut être enlevé et remplacé. La sole est faite avec de la cendre lessivée ou mieux avec de la marne calcaire tassée ; dans le milieu existe une dépression où l'argent se rassemble. La partie qui entoure la sole — la couronne du four — est construite en pierre de taille, on y trouve : 1° le *trou de coulée des litharges*, qui pendant le travail est agrandi successivement de haut en bas de manière qu'il se trouve toujours de niveau avec la surface supérieure du plomb d'œuvre fondu contenu dans la coupelle ; la litharge qui se forme au-dessus du métal peut alors s'écouler. Dès que la quantité du plomb d'œuvre a diminué, on abaisse le niveau de la coupelle dans le trou de coulée des litharges en grattant celui-ci ; cette dépression en forme de rigole porte le

nom de *voie des litharges*; 2° le *trou de chargement P*, situé généralement vis-à-vis le pont de chauffe; il sert pour l'introduction du plomb d'œuvre et de la matière qui forme la sole; 3° les *buses* de la soufflerie *a* et *a'*.

On conduit l'opération en augmentant successivement la température, jusqu'à ce que l'argent resté sur la sole ne se recouvre plus que d'une mince couche de litharge, qui semble disparaître aussi rapidement qu'elle se produit. La production et la disparition de la pellicule se reconnaît à un phénomène — *l'éclair de l'argent* — caractérisé par la succession rapide des couleurs de l'arc-en-ciel. Aussitôt après l'apparition de l'éclair, on arrête le feu, on refroidit l'argent (*argent d'éclair*) en l'arrosant avec de l'eau et on le retire du four. L'oxyde de plomb liquide qui s'écoule se solidifie par le refroidissement en une masse cristalline lamelleuse de couleur jaune ou jaune rougeâtre (*litharge*; voyez page 136).

Pattinsonage ou affinage par cristallisation. — Lorsque le plomb ne renferme qu'une très-petite quantité d'argent, la coupellation ne donne pas un produit rémunérateur. On peut établir comme règle générale que le plomb d'œuvre qui renferme moins de 0,12 pour 100 d'argent ne peut plus être coupellé. Cette circonstance qu'un grand nombre de galènes d'Angleterre donnent un plomb d'œuvre, qui ne contient que 0,03 — 0,05 pour 100 d'argent et qui par conséquent ne mérite pas d'être soumis à la coupellation, a engagé *Pattinson* (1855), de Newcastle, à expérimenter de nouvelles méthodes de séparation; cet ingénieur fut ainsi amené à découvrir le procédé par cristallisation qui porte son nom; à l'aide de ce procédé, il est possible de concentrer l'argent des plombs pauvres (dont la pauvreté peut descendre jusqu'à 0,009 pour 100) de manière à obtenir avec du plomb marchand extrêmement pauvre en argent des plombs d'œuvre propres à être coupellés. Cependant on emploie aussi ce procédé pour la concentration du plomb qui est déjà propre à la coupellation.

Le *pattinsonage*, tel qu'il est exécuté actuellement (par exemple à Stolberg près d'Aix-la-Chapelle, en Silésie, dans le Hartz supérieur, etc.), est basé sur le phénomène suivant: si dans une chaudière de fonte on fait fondre une quantité suffisante de plomb argentifère et si on laisse refroidir lentement la masse liquide, il se forme dans celle-ci des petits cristaux (octaèdres adhérents par leurs extrémités), dont la quantité s'accroît continuellement. Si au moyen d'une cuiller percée de trous on enlève ces cristaux et si on les essaye, on trouve qu'ils sont beaucoup plus pauvres en argent que l'alliage primitif, tandis que l'argent s'est concentré dans la partie restée liquide. Si l'on fond ces cristaux et si l'on opère de la même manière, il se forme de nouveaux cristaux qui cette fois encore sont plus pauvres que le liquide. Les premiers cristaux sont les plus pauvres en argent, ceux qui se forment ensuite sont toujours plus riches. Le plomb soumis à une série de séparations de ce genre a été, lorsque l'opération est achevée, partagé en deux portions, l'une plus petite et riche — *plomb riche* (avec 0,5 — 1,5 pour 100 d'argent) — l'autre plus grande et pauvre en argent — *plomb pauvre* (avec 0,001-0,003 pour 100 d'argent.) Le

chiffre de 2,5 pour 100 peut être considéré comme la limite à laquelle peut être poussé l'enrichissement du plomb en argent par le pattinsonage.

La quantité des cristaux que dans les usines où s'effectue le pattinsonage on a l'habitude de retirer à chaque cristallisation n'est pas toujours la même : de là deux méthodes, la *méthode par tiers*, et la *méthode par huitièmes*. Dans la première on retire à chaque cristallisation une quantité de cristaux égale aux $\frac{2}{3}$ du volume du contenu de la chaudière et dans la seconde les $\frac{7}{8}$ de ce même volume, de telle sorte qu'il reste dans le premier cas $\frac{1}{3}$ et dans le second $\frac{1}{8}$ du plomb liquide. Le procédé par tiers exige un plus grand nombre d'opérations et de chaudières et il convient pour le plomb riche en argent ; le procédé par huitièmes est plus convenable pour le plomb très-pauvre. Dans ces derniers temps, *Boudehen* a introduit dans le pattinsonage la modification suivante : on ne retire pas les cristaux de plomb, mais on les dissémine dans le bain où on les maintient en mouvement, afin qu'ils n'adhèrent pas entre eux et qu'ils ne retiennent pas de plomb argentifère, et à la fin on fait écouler le plomb liquide devenu plus riche qui se trouve au fond de la chaudière. Dans tous les cas, on opère sur de grandes quantités (10,000 kilogr.), afin que la période de refroidissement soit aussi longue que possible. Le plomb riche est soumis à la coupellation (dans l'établissement Friedrichshütte, près de Tarnowitz, 100 parties de plomb riche donnent par coupellation 1,29 partie d'argent).

Désargentation du plomb d'œuvre au moyen du zinc. — La désargentation du plomb d'œuvre *par le zinc*, qui a pour point de départ les expériences de *Karsten* (1841), a été proposée, en 1850, par *Parkes*, mais c'est seulement dans ces derniers temps qu'elle a été perfectionnée et introduite dans la pratique par *Rosway*, *Cordurié* (de Toulouse) et d'autres. Cette méthode, qui, autant que l'on peut en juger dans l'état actuel, remplacera complètement le pattinsonage, est basée sur les deux faits suivants : 1° le plomb et le zinc ne s'allient pas ensemble ; 2° l'affinité de l'argent pour le zinc est plus grande que celle qu'il a pour le plomb.

Dans une chaudière de fonte on introduit 500 kilog. de plomb d'œuvre¹ ; lorsqu'il est en fusion, on mélange ce métal avec 50 kilog. de zinc fondu et, après avoir brassé convenablement, on laisse reposer jusqu'à ce que le zinc se soit solidifié à la surface en un gâteau que l'on enlève. Le zinc est séparé de l'argent par distillation (d'après l'ancien procédé). Lorsque la distillation est terminée, on retire le résidu et, après y avoir ajouté un peu de plomb, on le soumet comme à l'ordinaire à la coupellation. Le zinc condensé sert pour la désargentation de nouvelles quantités de plomb. D'après le nouveau procédé (imaginé par *Cordurié*), pour séparer l'argent du zinc on oxyde ce dernier chauffé au rouge au moyen de vapeur d'eau surchauffée ($\text{Zn} + \text{H}^2\text{O} = \text{ZnO} + \text{H}^2$). Le plomb d'œuvre zincifère qui reste dans la désargentation par le zinc est dépouillé du zinc par chauffage avec

¹ Le plomb d'œuvre de l'usine de Call, dans l'Eifel, contient en moyenne 250 grammes d'argent sur 1,000 kilogr.

du chlorure de plomb (d'après la patente de *Herbst* et *Wassermann*) ou avec un mélange de sulfate de plomb et de chlorure de sodium (d'après le procédé de *Pirath*) ou de chlorure de potassium de Stassfurt ou de Kalucz (d'après le procédé en usage dans les usines du Hartz supérieur), opération dans laquelle il se forme du chlorure de zinc ($Zn + PbCl^2 = ZnCl^2 + Pb$). D'après le procédé de *Flach*, le plomb zincifère doit être fondu avec des scories de puddlage dans un fourneau à cuve, afin de scorifier et de volatiliser le zinc. Cette modification de la désargenterie du plomb d'œuvre par le zinc est presque généralement suivie en France, en Angleterre et en Allemagne; ainsi, par exemple, elle est mise en usage dans la grande usine à plomb de *Guillem et Cie*, de Marseille (qui produit annuellement 15,000,000 de kilogr. de plomb et 14,000 kilogr. d'argent), et dans la fabrique de plomb de *Locke, Blachett et Cie*, à Newcastle sur la Tyne.

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

Production de l'argent. — La *production annuelle de l'argent* représente environ (d'après les indications recueillies en 1871) 250 millions de francs ainsi répartis :

Russie	5,625,000 francs.
Suède et Norvège	1,875,000 —
Grande-Bretagne	6,075,000 —

Prusse.	15,875,000	francs.
Saxe.	3,375,000	—
Autriche-Hongrie.	500,000	—
France.	7,875,000	—
Espagne.	1,593,750	—
Australie et Occanie.	18,750,000	—
Chili.	28,000,000	—
Bolivie.	2,250,000	—
Pérou.	20,250,000	—
Équateur.	900,000	—
Bésil.	67,500	—
Mexique.	112,500,000	—
États-Unis.	2,250,000	—

Argent chimiquement pur. — Pour obtenir l'*argent chimiquement pur*, on dissout de l'argent cuprifère dans l'acide azotique, on précipite l'argent par le sel marin ou l'acide chlorhydrique et l'on réduit le chlorure d'argent formé. Dans ce but, on introduit cette substance dans du carbonate de potassium en fusion ou bien on la calcine avec de la colophane et du carbonate de potassium. Par voie humide, on réduit le chlorure d'argent en le mélangeant avec du zinc et de l'acide chlorhydrique étendu ($\text{Ag}^2\text{Cl} + \text{Zn} + \text{ClH} = \text{ZnCl}^2 + \text{Ag}^2 + \text{ClH}$). Fr. Gutzkow (1870) prépare de l'argent fin en introduisant du sulfate d'argent dans une solution chauffée de sulfate de protoxyde de fer; il se forme du sulfate de peroxyde de fer et de l'argent métallique ($\text{Ag}^2\text{SO}^4 + 2\text{FeSO}^4 = \text{Fe}^2(\text{SO}^4)^5 + 2\text{Ag}$), que l'on recueille par décantation ou filtration et qu'après lavage et dessiccation on fond dans un creuset.

Propriétés de l'argent. — L'argent à l'état de pureté (*argent fin*) est d'un blanc pur, il a un vif éclat, que le polissage augmente considérablement. Sa cassure fraîche est plutôt unie et dense que rugueuse. Il est plus mou que le cuivre, mais plus dur que l'or. C'est à l'état pur qu'il présente son plus grand degré de mollesse, et sous ce même état le son qu'il produit est obscur. Il est extrêmement ductile et malléable, et sous ce rapport il surpasse tous les autres métaux, à l'exception de l'or. Des quantités extrêmement petites d'autres métaux mélangées à l'argent diminuent la ductilité et la malléabilité de ce dernier; mais la présence du cuivre n'est pas nuisible, celle de l'or est même avantageuse, le plomb et l'antimoine exercent au contraire une influence fâcheuse. Lorsqu'on fond l'argent avec du charbon, il perd de sa malléabilité et il se fend lorsqu'on le travaille au marteau ou au laminoir. Fondu dans un creuset de graphite, l'argent n'est pas altéré dans ses propriétés. Le poids spécifique de l'argent est d'environ 10,5 et il peut être élevé jusqu'à 10,62 par le martelage. La solidité absolue de l'argent est plus petite que celle du cuivre. Chauffé de 0° à 100°, il se dilate de 1/524 et il fond à 916° (d'après Deville). L'argent se volatilise à une température très-élevée, qui ne peut être produite que par le chalumeau à gaz oxygène et hydrogène, par un miroir ardent ou par une batterie galvanique¹. A l'état fondu et en présence

¹ Stass (de Bruxelles), dans le but de préparer de l'argent chimiquement pur, a distillé dernièrement (1869) 50 grammes d'argent avec la flamme du chalumeau à gaz oxygène et hydrogène.

de l'air, l'argent absorbe de l'oxygène qui se dégage lors du refroidissement du métal, souvent avec bruit et projection d'argent liquide (*rochage*). Si l'argent renferme une petite quantité de plomb ou environ 1 pour 100 de cuivre, il se solidifie tranquillement avec une surface concave, parce qu'après le refroidissement il occupe un volume plus petit qu'à l'état fondu. L'argent n'est pas attaqué par les acides faibles, mais il est dissous par l'acide azotique même à froid, et à chaud par l'acide sulfurique concentré.

Alliages de l'argent. — L'argent forme avec le plomb, le zinc, le bismuth, l'étain, le cuivre et l'or, des alliages parmi lesquels l'alliage avec le plomb offre une grande importance pour l'extraction de l'argent. Mais le plus important des alliages est l'alliage avec le cuivre, parce que, l'argent pur étant trop mou, il ne peut être travaillé que lorsqu'il est allié avec le cuivre. Ces alliages sont plus durs et plus sonores que l'argent pur. En France, et presque généralement en Allemagne, depuis 1870, on désigne l'argent fin par la fraction 1000/1000, et la quantité d'argent fin contenue dans les alliages, ou le *titre* de ceux-ci, est indiquée en millièmes.

[*Alliages monétaires.* En France, depuis la convention monétaire du 23 décembre 1865, qui a été adoptée par l'Italie, la Belgique, la Suisse, la Grèce, l'Espagne et la Roumanie, le titre des monnaies d'argent est de 900/1000 pour les pièces de 5 francs, et de 855/1000 pour les pièces de 1 et 2 francs et pour celles de 50 et de 20 centimes. D'après cette convention, les conditions de poids, de titre et de tolérance des différentes pièces sont fixées ainsi qu'il suit :

	POIDS		TITRE	
	POIDS DROIT	TOLÉRANCE	TITRE DROIT	TOLÉRANCE
Pièces de 5 francs. . . .	25 grammes.	3 millièmes.	900 millièmes.	2 millièmes.
— de 2 francs. . . .	10 —	} 5 —	} 855 —	} 3 —
— de 1 franc. . . .	5 —			
— de 50 centimes. . .	2 ^{gr} ,50.			
— de 20 centimes. . .	1 gramme.			

Un kilogramme de pièces de 5 francs vaut 198 fr. 50 c., et le même poids en pièces de 2 francs, de 1 franc et de 50 et 20 centimes, vaut 184 fr. 16 c.

En outre, les États de l'union monétaire ne peuvent émettre des pièces de 2 et 1 franc, de 50 et 20 centimes que pour une valeur correspondant à 6 fr. par habitant. Cette valeur a été fixée pour la France à 239 millions de francs⁴.

En Allemagne, toutes les monnaies d'argent sont au titre de 900/1000. Con-

⁴ [La fabrication des pièces de 2 francs, de 1 franc, de 50 et 20 centimes au titre de 855/1000 s'élevait, au 31 décembre 1874, à la somme de 229,180,319 fr. 60 c.]

formément aux lois des 4 décembre 1871 et 2 juillet 1875, le *mark* constitue maintenant l'unité monétaire allemande, et l'on frappe des pièces de :

	5 marks (= 5 ^{fr} ,51)	du poids de	27 ^{gr} ,777
	2 — (= 2 ^{fr} ,20)	—	11 ^{gr} ,111
	1 mark (= 1 ^{fr} ,10)	—	5 ^{gr} ,555
50 pfennigs ou 1/2	— (= 0 ^{fr} ,55)	—	2 ^{gr} ,777
20 — ou 1/3	— (= 0 ^{fr} ,22)	—	1 ^{gr} ,111

Un kilogramme de ces pièces vaut 198 fr. 50 c. La valeur à émettre de ces nouvelles monnaies a été fixée à 10 marks par habitant, ce qui représente environ 400 millions de marks.

En *Autriche-Hongrie*, le titre monétaire n'est pas le même pour les différentes pièces d'argent ; il est de :

900/1000	pour les pièces de 2 florins (= 4 ^{fr} ,90) et de 1 florin (= 2 ^{fr} ,45)
520/1000	— 1/4 de florin (= 0 ^{fr} ,61)
500/1000	— 20 kreuzers (= 0 ^{fr} ,29)
400/1000	— 10 kreuzers (= 0 ^{fr} ,14)
1 kilogr.	des pièces de 2 et 1 florin vaut 198 ^{fr} ,50
1 —	1/4 de florin — 114 ^{fr} ,69
1 —	20 kreuzers — 110 ^{fr} ,28
1 —	10 kreuzers — 88 ^{fr} ,22

En *Angleterre*, toutes les monnaies d'argent sont au titre de 925/1000 ; 1 kilogramme vaut 203 fr. 57 c.

En *Russie*, les pièces de 100 kopecks (= 1 rouble = 3 fr. 96 c.), de 50 et de 25 kopecks sont au titre de 868/1000, tandis que pour les pièces de 20, de 15, de 10 et de 5 kopecks le titre n'est que de 500/1000. La valeur du kilogramme des pièces au titre de 868/1000 est de 191 fr. 44 c. ; le même poids des pièces au titre de 500/1000 vaut 110 fr. 28 c.

Aux *États-Unis*, au *Pérou* et au *Chili*, toutes les monnaies d'argent sont au titre de 900/1000 ; un kilogramme vaut 198 fr. 50 c. Au *Brésil* (depuis 1871) et aux *États-Unis de Colombie* (depuis 1867), on a adopté pour les monnaies d'argent les titres de 900/1000 et 835/1000, fixés par la convention monétaire de 1865.

Alliages des orfèvres, des bijoutiers, etc. Les alliages d'argent employés pour les objets d'orfèvrerie et de bijouterie, pour les médailles, sont également soumis à un titre réglé par la loi et garanti par un poinçonnage. Ces alliages présentent les titres suivants :

En France	{	Vaisselle, argenterie et médailles	950	millièmes
		Bijouterie	800	—
		Soudure pour les pièces d'argenterie	670 à 880	—
En Bavière et en Autriche		812	—	
En Prusse, en Saxe, etc.		750	—	
En Angleterre		925	—	

En France, la tolérance est, pour les médailles, de 3/1000 au-dessus et au-dessous, et de 5/1000 au-dessous pour la vaisselle, l'argenterie et la bijouterie.]

Tiers-argent. — Depuis quelque temps on emploie dans la bijouterie l'alliage de *Mousset* (de Paris), désigné sous le nom de *tiers-argent*, qui, prétend-on, se compose de $\frac{1}{3}$ d'argent et de $\frac{2}{3}$ de nickel, mais qui en réalité contient 27,55 pour 100 d'argent, 59 pour 100 de cuivre, 9,57 pour 100 de zinc et 3,42 pour 100 de nickel. Le prix de cet alliage est de 90 fr. le kilogramme. Les couverts et la vaisselle de table fabriqués avec le tiers-argent ne laissent rien à désirer; il possède une dureté plus grande que l'argent et il peut être parfaitement ciselé.

Essai de l'argent. — Pour connaître le titre d'un alliage (en supposant que celui-ci ne se compose que d'argent et de cuivre), on emploie : 1^o l'essai par voie sèche, la coupellation; 2^o l'essai par voie humide, la méthode volumétrique; 3^o l'épreuve hydrostatique.

Essai par voie sèche. L'*essai par voie sèche proprement dit* ou la *coupellation* est ordinairement précédé d'une détermination approximative du titre de l'échantillon à essayer : pour effectuer cette détermination, on fait sur la pierre de touche (basalte, schiste siliceux) un trait avec l'échantillon, puis avec de petites baguettes (*touchaux*) faites avec des alliages des mêmes métaux et dont la composition est connue. En comparant la couleur du trait laissé par l'argent à essayer avec celle des traits produits par les touchaux, on arrive à connaître approximativement la richesse de l'alliage; cependant il ne faut pas oublier que fréquemment on argente les alliages d'argent afin de rendre leur surface plus riche en métal précieux. Ensuite on fond l'alliage avec du plomb dans une coupelle (c'est-à-dire dans un petit vase fait avec $\frac{5}{4}$ de cendre de bois dur lessivée et $\frac{1}{4}$ d'os calcinés); la quantité que l'on doit employer est d'autant plus grande que la richesse en argent est plus faible. On porte d'abord au rouge la coupelle placée dans un moufle, puis on ajoute le plomb et, lorsque celui-ci est fondu, l'argent à essayer. Le cuivre et le plomb s'oxydent et sont absorbés par la substance de la coupelle. Lorsque la surface de l'argent fondu paraît exempte d'oxyde, la coupellation est terminée. Après le refroidissement on pèse le bouton d'argent et, au moyen du poids obtenu, on calcule le titre de l'alliage. On exécute toujours deux essais, qui, pour être valables, doivent s'accorder à $\frac{1}{1152}$ près.

Essai par voie humide. L'*essai par voie humide* ou la *méthode volumétrique* a été (à cause de l'inexactitude de la coupellation) imaginé par *Gay-Lussac* à la demande du gouvernement français. Cette méthode est d'une exécution plus facile que la coupellation et elle donne des résultats dont l'exactitude va jusqu'à $\frac{1}{2000} = \frac{1}{20}$ pour 100. Elle repose sur la propriété que possède le sel marin de précipiter l'argent de sa solution azotique sous forme de chlorure. Comme on sait que 5^{gr},4274 de sel marin précipitent exactement 1 gramme d'argent de sa dissolution, on peut, en employant les appareils usités dans l'analyse volumétrique, arriver à connaître le titre de l'alliage dissous¹.

¹ Voyez pour la description détaillée de cette méthode : P. BOLLEY, *Manuel d'essais et de recherches chimiques*, 2^e édition française, traduite par L. Gautier. Paris, 1877, p. 408.

*Volhard*¹ (de Munich) emploie le sulfocyanure d'ammonium pour précipiter l'argent de la solution acide mélangée avec un peu de sulfate de peroxyde de fer. La couleur rouge du sulfocyanure de fer ne devient persistante que lorsque tout l'argent est précipité sous forme de sulfocyanure.

Essai hydrostatique. Pour les cas dans lesquels l'essai de l'argent par coupellation ou par la méthode volumétrique ne peut pas être appliqué, pour l'argent monnayé par exemple, *Karmarsch* propose l'emploi de l'essai *hydrostatique*, procédé dans lequel le titre d'un alliage de cuivre et d'argent est indiqué par la seule détermination du poids spécifique. Comme le cuivre et l'argent augmentent de volume lorsqu'on les allie, mais comme en outre un alliage est d'autant plus dense qu'il a été soumis à une pression mécanique plus forte, il résulte de là que la base sur laquelle repose l'essai hydrostatique de l'argent offre une incertitude qui fait que la méthode ne peut pas être employée pour l'argent coulé et peu travaillé, mais exclusivement pour le métal frappé. Les résultats de l'essai par coupellation de l'argent frappé diffèrent rarement de plus de 10,4/1000. La règle empirique de l'essai de l'argent par la méthode hydrostatique est la suivante : on soustrait du poids spécifique trouvé pour l'alliage le nombre 8,814, on ajoute au reste deux zéros et l'on divise ce nombre par 579. Le quotient donne le titre en grains. Si par exemple le poids spécifique d'un alliage est = 10,076, le titre de celui-ci = 216 grains ou 0,750, car :

$$10,076 - 8,814 = 1,261 \text{ et } \frac{125,100}{579} = 216.$$

Argenture. — L'argenture peut se faire : 1° par *placage*, 2° par le *feu* (argenture au feu), 3° à *froid*, 4° par *voie humide* et 5° par l'*électricité*. Pour recouvrir une lame de cuivre avec une couche d'argent fin (placage) on répand à la surface du cuivre soigneusement décapée une dissolution d'azotate d'argent qui donne naissance à une mince couche d'argent. Sur cette couche on applique une plaque d'argent, on chauffe le tout au rouge et l'on passe au laminoir; on peut argenter le fil de cuivre en le recouvrant simplement d'une lame d'argent et en le laminant à chaud entre des cylindres cannelés. — L'argenture au feu se fait au moyen d'un amalgame d'argent ou d'un mélange de 1 partie d'argent précipité, de 4 parties de sel ammoniac, de 4 parties de sel marin et de $\frac{1}{4}$ de partie de bichlorure de mercure avec lequel on recouvre la surface du métal décapée avec soin; pour expulser le mercure de l'enduit d'amalgame d'argent, on chauffe la pièce au rouge. Pour l'argenture des boutons, on recommande une pâte composée de 48 parties de sel marin, de 48 parties de sulfate de zinc, de 1 partie de bichlorure de mercure et de 2 parties de chlorure d'argent. — Dans l'argenture à froid, on frotte à l'aide d'un bouchon la surface décapée du métal à argenter avec un mélange de parties égales de chlorure d'argent et de sel marin, de $\frac{2}{3}$ de partie de craie, et de 2 parties de car-

¹ *Bulletin de la Société chimique*, t. XXII, p. 64, 1874.

bonate de potassium, le tout humecté avec de l'eau ; la friction est continuée jusqu'à l'apparition de la couleur de l'argent. D'après *W. Stein*, on broie ensemble 1 partie d'azotate d'argent et 3 parties de cyanure de potassium et l'on ajoute assez d'eau pour obtenir une bouillie épaisse, que l'on étend rapidement et uniformément sur l'objet à argenter avec un morceau d'étoffe de laine. *Roseleur* et *Lavaux* recommandent dans le même but un bain contenant 100 parties d'hyposulfite de sodium et 15 parties d'un sel d'argent quelconque. *Thiede*, horloger à Berlin, a proposé, pour recouvrir les cadrans de montre d'une belle couche d'argent d'un blanc mat, de frotter à l'aide des doigts les plaques de cuivre et celles de bronze avec de l'argent précipité par le cuivre et parties égales de sel marin et de tartre. Pour *argenter le fer* il faut d'abord le recouvrir d'une couche de cuivre. — *L'argenteure par voie humide* consiste à plonger le métal à argenter dans une solution bouillante de parties égales de tartre et de sel marin et de $\frac{1}{4}$ de chlorure d'argent ; la pièce est maintenue dans le liquide jusqu'à ce qu'elle soit suffisamment argentée. — Il sera question à la fin du chapitre des métaux de *l'argenteure galvanique*, qui est actuellement la plus en usage.

Coloration en noir de l'argent. — La *coloration ex noir* que maintenant on fait subir aux objets d'argent, opération que l'on désigne sous le nom d'*oxydation* ou de *galvanisation* de l'argent, est produite soit avec le soufre, soit avec le chlore ; le premier donne une teinte noir-bleu, le dernier une teinte brune. La coloration par le soufre s'effectue en plongeant les objets dans une solution de sulfure de potasse, et dans celle par le chlore on remplace cette dernière solution par une solution de sulfate de cuivre et de sel ammoniac.

[*Nielles*. On donne le nom de *nielles* à des incrustations noires sur fond blanc qui servent à orner certaines pièces d'orfèvrerie ou de bijouterie d'argent. Pour obtenir les nielles, on commence par creuser au burin dans l'objet d'argent les dessins que l'on veut faire ressortir et on remplit ensuite les creux avec une sorte d'émail noir, qui consiste en un bisulfure d'argent, de cuivre et de plomb. Pour préparer cet émail, on fond ensemble dans un creuset 38 parties d'argent, 72 de cuivre, 50 de plomb, 384 de soufre et 36 de borax, on coule la masse fondue dans l'eau et on la lave avec une solution faible de sel ammoniac, puis avec de l'eau légèrement gommée. Pour appliquer la nielle, on chauffe l'objet au rouge-brun et on fait pénétrer l'émail dans les creux ; on enlève ensuite à la lime douce les parties qui dépassent les traits de la gravure et on polit la surface par les procédés ordinaires.]

Azotate d'argent. — *L'azotate d'argent* ou *pierre infernale* $Ag AzO^5$ (contenant 60,3 pour 100 d'argent) se prépare avec de l'argent cuprifère ; dans ce but, on dissout ce métal dans l'acide azotique, on évapore la solution à sec et l'on chauffe le résidu au rouge jusqu'à ce que l'azotate de cuivre soit complètement décomposé. On épuise avec de l'eau la masse ainsi obtenue, on filtre et l'on évapore à cristallisation. On fond les cristaux obtenus et on

les moule sous forme de petites baguettes. On se sert de l'azotate d'argent en chirurgie pour cautériser les bourgeons charnus, pour produire des dépôts d'argent, pour décorer les porcelaines et d'autres produits céramiques; la photographie en fait une très-grande consommation (à Berlin dans la seule année 1875 plus de 7,500 kilog. d'argent ont été transformés en azotate)¹, enfin on l'emploie en dissolution, sous les noms d'*eau d'Égypte*, d'*eau de Perse*, d'*eau de Chine*, d'*eau africaine*, pour teindre en noir les cheveux rouges ou blancs, et on s'en sert également pour préparer une *encre à marquer* le linge, qui se compose de deux liquides différents: l'un, qui est une dissolution d'acide pyrogallique dans un mélange d'eau et d'esprit-de-vin, sert à humecter l'endroit que l'on veut marquer, l'autre pour écrire, et il consiste en une solution ammoniacale d'azotate d'argent mélangée avec un peu de gomme arabique. (Le noir d'aniline produit sur le tissu, au moyen d'une solution d'aniline et d'une dissolution de perchlorure de cuivre et de chlorate de sodium, doit être recommandé comme résistant parfaitement au lavage.) Aux Indes, on emploie pour marquer le linge et comme encre pour timbre, le suc de la noix d'acajou (*Anacardium occidentale*). Le *sel Clément*, qui dans ces derniers temps a été fortement recommandé pour la photographie, est un mélange fondu de nitrate d'argent, de nitrate de sodium et de nitrate de magnésium. Il aurait beaucoup d'avantages sur l'azotate d'argent pur.

O R

[(Au = 197; densité = 19,5 — 19,6)]

État naturel et production de l'or. — L'or se trouve presque exclusivement à l'état natif; on le rencontre sous forme d'*or de montagne*, dans ses gisements primitifs, le plus souvent en filons, rarement en dépôts, et en compagnie du quartz, de la pyrite de fer et du fer oxydé brun, dans ses gisements secondaires sous forme d'*or de lavage*, qui se trouve en grains, en lamelles et en fragments arrondis dans le sable des fleuves, ainsi que dans les atterrissements produits par ces cours d'eau, dont la masse principale se compose de sable argileux et de sable quartzeux, entre lesquels on ren-

¹ D'après une évaluation, la quantité d'argent employée annuellement en photographie est actuellement (1873) :

En Allemagne, de.	21,000 kilogr.
En France.	19,000 —
En Angleterre.	20,000 —
Dans l'Amérique méridionale	10,000 —
	<hr/>
	70,000 kilogr.

représentant une valeur de 15,750,000 francs. *H. Vogel* estime même la valeur de l'argent employé (1874) à la somme de 33,750,000 francs.

contre des lamelles de mica, des débris de syénite, de la chlorite argileuse, des grains de fer chromé et de fer magnétique, du spinelle, du grenat, etc. A l'état natif, l'or contient toujours plus ou moins d'argent; ainsi, par exemple, on en trouve dans l'électrum, l'or palladié, etc.

D'après des analyses récentes l'or natif contiendrait :

	TRANSYLVANIE	AMÉRIQUE DU SUD	SIBÉRIE	CALIFORNIE	AUSTRALIE	
					I	II
Or	64,77	88,04	86,50	89,60	99,20	95,7
Argent.	55,25	11,96	15,20	10,06	0,45	5,9
Fer et autres métaux. .	—	—	0,50	0,34	0,20	0,2

[L'or se trouve en outre associé au tellure dans les espèces minérales suivantes, que l'on ne rencontre que dans quelques mines des environs de Nagyag en Transylvanie : tellure natif (avec 0,25 pour 100 d'or); tellure auro-argentifère (sylvane, or graphique, avec 24,2 pour 100 d'or et 14,5 pour 100 d'argent); tellure auro-plombifère (tellure gris, avec 28,6 d'or et 17,7 d'argent); tellure plombo-aurifère (nagyagite, avec 8 à 9 pour 100 d'or).] On rencontre aussi quelquefois de l'or dans l'argent rouge, ainsi que dans la pyrite de fer, la pyrite cuivreuse, l'antimoine sulfuré, la blende, la pyrite arsenicale (par exemple, dans celle de Reichenstein dans la Silésie supérieure) et, d'après *Eckfeld*, dans toutes les espèces de plomb sulfuré et dans plusieurs sortes d'argile. La Hongrie, les monts Ourals et Altaï, en Sibérie, l'Australie (Nouvelle-Galles du Sud, Queensland, Australie occidentale, Australie méridionale, Victoria, Nouvelle-Zélande et Tasmanie), l'Amérique (Mexique, Brésil, Pérou, Californie, Névada, Arizona, Montana, Utah, Colorado, Colombie anglaise, Nouvelle-Écosse) et l'Afrique (Natal et République transvaalique, etc.), fournissent la plus grande partie de l'or.

[Il existe en Europe un grand nombre de rivières et de fleuves qui charrient de l'or; nous citerons principalement l'Ariège et la Garonne (près de Toulouse) qui descendent des Pyrénées, le Rhin (près de Strasbourg), le Rhône (aux environs de Genève) et l'Arve, qui prennent leurs sources dans les Alpes, le Gardon, la Cèze, l'Ardèche et l'Hérault, dont la source est dans les Cévennes. Les sables charriés par ces cours d'eau contiennent une quantité trop faible du métal précieux pour qu'on puisse les exploiter régulièrement, mais les habitants se livrent souvent à l'extraction de l'or quand ils n'ont pas d'autres travaux; on leur donne alors le nom d'*orpailleurs* ou de *pailoteurs*. Suivant *Daubrée*, dans la vallée du Rhin, il faut communément remuer et laver 7 millions de kilogrammes de sable pour avoir 1 kilogramme d'or valant un peu plus de 3,000 francs. La production de l'or ne s'élève, entre Bâle et Manheim, qu'à la somme de 45,000 francs par an. Les paillettes d'or, disséminées dans les sables des rivières, sont ordinairement d'une ténuité extrême; il en faut 17 à 22 pour faire un milligramme et par suite 17 à 22 millions pour former 1 kilogramme d'or.

En Sibérie, les sables aurifères renferment en moyenne cinq fois plus d'or que les sables du Rhin les plus riches; on en a même trouvé dans

l'Oural et dans l'Altaï qui rendaient 1500 fois plus d'or que ces derniers; dans les monts Ourals, 400,000 kilogrammes de sable fournissent en moyenne 1 kilogramme d'or. En Chine, au Bengale, dans les îles de l'Archipel, de l'Indo-Chine et de la Sonde, on trouve également des gisements de sables aurifères.

Les sables les plus riches sont ceux des *placers* de la Californie et de l'Australie; les sables du Brésil sont moins riches, mais on y trouve en même temps du platine, des diamants, etc.

Les grains d'or disséminés dans les sables atteignent quelquefois un volume assez considérable, et ils sont alors désignés sous le nom de *pépites*. *Humboldt* cite une pépité des mines du Pérou qui pesait 12 kilogrammes; on en a trouvé une à Miask, dans l'Oural, qui pesait 56 kilogrammes; une pépité de Quito atteignait le poids de 50 kilogrammes, et une autre de Port-Philipps, en Australie, celui de 67 kilogrammes.

En France, on peut signaler la présence de l'or en filons dans l'ancienne mine aurifère de la Gardette (Isère), dans les cuivres gris de Pontvieux (Puy-de-Dôme) et de Plancher-les-Mines (Haute-Savoie), et dans les mines d'étain de Cieux et de Vaulry (Haute-Vienne). En Italie (environs du Mont-Rose, vallées d'Aoste et d'Anzarque, Ligurie), on rencontre également des filons quartzeux et pyriteux aurifères, ainsi que des terres aurifères provenant de la décomposition des roches, et les ruisseaux et torrents qui descendent des vallées, renfermant des gisements d'or, charrient des sables plus ou moins aurifères. Enfin, on a découvert récemment dans la Nouvelle-Calédonie plusieurs filons de quartz aurifère qui ont déjà produit pour plus de 355,000 francs de métal précieux.]

La production de l'or doit, d'après les indications connues (qui s'étendent jusqu'à la fin de 1875), s'élever à 1,041,957,500 francs; cette somme se répartit à peu près de la manière suivante :

I. Californie, Arizona, Nevada, Océan et autres États et territoires de l'Union.	168,750,000 francs.
Colombie anglaise, îles de Vancouver et Nouvelle-Écosse.	52,250,000 —
Mexique	105,000,000 —
Amérique du Sud.	67,500,000 —
Total pour l'Amérique.	373,500,000 francs.

II. Australie :

a. Nouvelle-Galles du Sud, Queensland, Australie occidentale, Australie méridionale et Victoria	412,500,000 francs.
b. Nouvelle-Zélande et Tasmanie.	65,750,000 —
Asie.	45,125,000 —
Afrique (Afrique méridionale, Natal et République transvaalique).	12,187,500 —
Russie.	105,000,000 —
Le reste de l'Europe.	31,875,000 —
	668,437,500 francs.

La production totale de l'or s'élève par conséquent à :

Amérique	575,500,000 francs.
Australie, Europe, Asie et Afrique	688,457,500 —
	<hr/>
	1,044,937,500 francs.

[La quantité d'or fin provenant du traitement des minerais de plomb s'est élevée, en France, pendant l'année 1875, à 707^{kil.},500, représentant une valeur de 2,405,500 francs.]

Extraction de l'or. — Le mode d'*extraction de l'or* varie avec la nature du minerai qu'il s'agit de traiter.

[L'*extraction de l'or des sables et des roches aurifères désagrégées ou broyées* s'effectue en séparant par des lavages le métal précieux des matières terreuses et siliceuses qui l'accompagnent. Souvent le lavage s'exécute simplement dans des écuelles de bois ou des caibasses dans lesquelles on agite à plusieurs reprises le sable avec de l'eau; d'autres fois on se sert de *berceaux*, sortes de tables inclinées, recouvertes d'un morceau de drap et sur lesquelles on fait tomber le sable avec de l'eau; les particules s'arrêtent sur les tables, tandis que les autres corps sont entraînés par le courant d'eau. Les sables ainsi enrichis contiennent encore plus ou moins de matières terreuses ou siliceuses, ainsi que des grains de fer, de fer titané, de fer magnétique, etc.; pour en extraire l'or à l'état pur, on les soumet à l'*amalgameation*. A cet effet, on les malaxe dans une terrine avec une certaine quantité de mercure; l'amalgame liquide étant plus lourd est surnagé par les impuretés que l'on enlève. L'*amalgameation* est aussi effectuée, surtout dans les exploitations un peu importantes à l'aide de cylindres verticaux en fonte dans lesquels est disposé un agitateur qui sert à produire le mélange de la poudre d'or avec le mercure. Lorsque l'opération est terminée, on décante l'amalgame par un robinet adapté à la partie inférieure du cylindre.] Suivant *H. Wurtz*, on rendrait l'*amalgameation* plus facile et plus complète en ajoutant un peu de sodium au mercure (*amalgameation par le sodium*).

[En Californie et en Australie, on extrait l'or des roches quartzieuses au moyen de machines qui broient, lavent et amalgame le minerai d'un seul coup. Une des meilleures machines imaginées dans ce but, celle de *Berdan* (de New-York), se compose de bassins en fonte dans lesquels on introduit du mercure, les fragments de la roche aurifère et deux boulets en fonte d'un poids considérable; on imprime à ces bassins un mouvement rapide de rotation. Les roches sont réduites en poudre impalpable par le choc des boulets, et comme on fait arriver un courant d'eau continu à la surface du mercure, les parties légères tenues en suspension sont entraînées, tandis que les parcelles d'or vont au fond et s'amalgame avec le mercure.]

Pour retirer l'or de l'amalgame, on commence par enlever le mercure en excès en comprimant la masse dans des sacs de peau, de futaine ou de

couil, et l'on soumet ensuite le résidu à la distillation dans des fourneaux à cloches (voy. p. 209) ou dans des tubes de fonte.

La fusion des sables aurifères dans le but d'en extraire l'or est le procédé qui fournit la plus grande quantité de métal précieux; on obtient ainsi 25 à 30 fois plus d'or que par les lavages. Dans un haut fourneau on traite le sable d'or avec des fondants pour fonte aurifère et de celle-ci on sépare l'or avec l'acide sulfurique. D'après les indications de *Hardings* (difficiles à mettre en pratique), on pourrait extraire l'or des quartz aurifères en dissolvant sous une forte pression les minerais dans une lessive de potasse, opération dans laquelle il se forme comme produit accessoire du silicate de potassium.

Lorsque l'or se trouve disséminé dans des sulfures de cuivre ou de plomb, on traite ces minerais suivant la méthode ordinaire, c'est-à-dire qu'on les grille et qu'on les lave. Pour les minerais riches en or on emploie l'amalgamation directe. [Cette dernière méthode est en usage dans plusieurs localités du Piémont, de la Basse-Hongrie et du Tyrol. En Piémont, le minerai est introduit avec du mercure, de l'eau et des disques de fer dans des tonneaux animés d'un mouvement de rotation; les sulfures se divisent dans l'eau, tandis que l'or se précipite à l'état pulvérulent et s'unit au mercure. Dans le Tyrol, on emploie des moulins, ordinairement au nombre de quatre et disposés en cascades les uns au-dessus des autres, afin que les produits de l'un puissent se déverser dans l'autre. Chaque moulin se compose d'une meule gisante en fonte, ayant la forme d'une cuvette dans laquelle tourne une meule en bois dont le contour est semblable à celui de la meule gisante. Les sulfures préalablement réduits en poudre sont amenés par un courant d'eau dans le premier moulin, où ils rencontrent du mercure, qui, sous l'influence du mouvement de rotation de la meule de bois, dissout rapidement les paillettes d'or mises en liberté. En même temps les particules légères du minerai passent par-dessus la cuvette et tombent avec de l'eau dans le second moulin, où les mêmes phénomènes se reproduisent; du second moulin, ces particules passent dans le troisième, puis dans le quatrième, en abandonnant dans chacun d'eux au mercure les parcelles d'or non dissoutes dans le moulin précédent. L'amalgame obtenu par l'un ou l'autre de ces procédés est lavé, comprimé et soumis à la distillation. En soumettant les sulfures au grillage avant l'amalgamation, on obtient un rendement plus considérable.]

On se sert aussi quelquefois du *procédé par imbibition*, qui consiste à griller les sulfures métalliques aurifères et ensuite à les fondre. On grille de nouveau la matte brute obtenue, dans laquelle l'or se trouve rassemblé, on la fond après le grillage avec de la litharge qui absorbe l'or contenu dans la matte brute et que l'on sépare du métal précieux par *coupeellation*.

Pour extraire l'or des minerais aurifères pauvres, par exemple des résidus d'arsenic de Reichenstein en Silésie, des résidus du grillage des pyrites aurifères et de certains sables ou quartz aurifères, on emploie le traitement par l'eau de chlore ou par une solution acidifiée de chlorure de chaux. L'or se dissout dans l'eau de chlore en passant à l'état de chlorure (AuCl^{F})

et on le précipite de sa *dissolution* avec le sulfate de fer (ou l'hydrogène sulfuré). Cette méthode, imaginée par *Plattner*, en 1848, et essayée par *Richter*, *Georgi* et *Duflos*, pourrait être substituée à quelques-uns des procédés suivis jusqu'ici pour l'extraction de l'or. [Elle est également employée en Californie pour le traitement des pyrites arsenicales qui accompagnent le quartz dans la mine d'Eureka; les pyrites sont d'abord séparées de la roche par des lavages, puis grillées et enfin traitées par le chlore.] D'après *Allain*, on peut des pyrites préalablement grillées et débarrassées de fer, de cuivre, de zinc, etc., par un traitement à l'aide de l'acide sulfurique, extraire au moyen de l'eau de chlore jusqu'à 1/10,000 d'or. [Suivant *R. Wagner*, il y aurait avantage à remplacer le chlore par le brome dans l'extraction de l'or des résidus de grillage des pyrites aurifères; il suffirait de traiter ces minerais, préalablement débarrassés de cuivre et d'argent, par une solution de brome, puis de faire passer dans le liquide un courant d'acide sulfureux; sous l'influence de cet acide, le brome en excès est éliminé, et après que l'on a expulsé l'excès d'acide sulfureux par la chaleur, l'or se précipite à l'état métallique.]

Séparation de l'or. — L'or obtenu par les méthodes précédentes contient de petites quantités d'autres métaux et toujours de l'argent. Pour séparer l'or de ces métaux étrangers, on emploie les méthodes suivantes :

- 1° Séparation de l'or par le sulfure d'antimoine (Sb^2S^3);
- 2° Séparation de l'or par le soufre et la litharge;
- 3° Séparation de l'or par cémentation;
- 4° Séparation de l'or par inquantation;
- 5° Séparation de l'or par l'acide sulfurique (affinage).

Comme la dernière méthode a prévalu sur toutes les autres, il nous suffira de mentionner brièvement les quatre premières.

1° *Séparation par le sulfure d'antimoine.* La *séparation de l'or par le sulfure d'antimoine* s'exécute de la manière suivante : dans un creuset de graphite on chauffe jusqu'à la fusion l'alliage d'or (or, argent, cuivre, etc.), qui contient au moins 50 pour 100 du métal précieux, puis on ajoute du sulfure d'antimoine en poudre (dans la proportion de 2 parties pour 1 d'alliage). On coule la masse fondue dans une lingotière de fonte graissée avec de l'huile. Après le refroidissement on trouve la masse séparée en deux couches : l'inférieure est l'or antimonié (*le régule*), et la supérieure, le *plagma*, se compose de sulfure d'argent, de sulfure de cuivre et de sulfure d'antimoine. En répétant cette opération, on dépouille le *plagma* de l'or qui s'y trouve encore mélangé. Pour séparer de l'antimoine l'or contenu dans le régule on chauffe celui-ci dans un moufle ou sous le vent de la tuyère; l'antimoine est éliminé sous forme de fumées, et l'on fond l'or qui reste avec du borax, du salpêtre et de la poudre de verre.

2° *Séparation par le soufre.* La *séparation de l'or par le soufre et la litharge* n'a pas pour objet de séparer complètement l'or des métaux (argent, cuivre) avec lesquels il est allié, mais seulement de le concentrer dans une quantité d'argent plus petite que celle de l'alliage primitif. La séparation

par le soufre est par conséquent une concentration, une opération préparatoire pour la séparation par voie humide et spécialement pour celle par inquantation. En faisant cette opération, on a seulement pour but d'économiser l'acide nitrique. Dans un creuset de graphite chauffé au rouge on introduit l'alliage aurifère granulé avec 1/7 de partie de fleurs de soufre humides et l'on couvre le tout avec de la poudre de charbon. Le creuset est maintenu pendant 2 à 2 1/2 heures à la température rouge faible, puis chauffé jusqu'à la fusion du mélange. Si l'alliage contenait de grandes quantités d'or, il se sépare maintenant un argent aurifère riche, tandis qu'il ne reste qu'une très-petite quantité d'or dans le plagma. Si au contraire l'alliage était très-pauvre en or, la séparation ne se produit pas du tout ou seulement d'une manière incomplète. Pour provoquer cette séparation, on répand sur la masse fondue de la litharge (30 à 45 grammes par kilogramme d'argent), dont l'oxygène transforme le soufre d'une partie du sulfure d'argent en acide sulfureux, tandis que la quantité équivalente de l'argent devenue libre se précipite avec la plus grande partie de l'or. Le plomb réduit fond avec les sulfures métalliques.

3° *Séparation par cémentation.* Dans la *séparation de l'or par cémentation* on dispose dans un creuset par couches alternatives avec de la poudre cémentatoire (qui se compose de 4 parties de poudre de briques, de 1 partie de sel marin et de 1 partie de sulfate de fer calciné) l'alliage aurifère réduit en grains fins ou en feuilles minces et on expose le tout pendant plusieurs heures à une température que l'on élève graduellement. Par l'action du sulfate de fer sur le sel marin, il se dégage du chlore qui transforme l'argent en chlorure. Le chlorure d'argent est absorbé par la poudre de briques. Après le refroidissement, on fait bouillir la masse avec de l'eau afin d'extraire les grains et les lames d'or. *F. B. Miller* (de Sydney) a imaginé en 1869 une excellente méthode de séparation de l'or, basée sur la propriété que possède le gaz-chlore de ne pas agir sur l'or à une haute température, mais de transformer en chlorures métalliques l'argent, le cuivre et d'autres métaux; cette nouvelle méthode est déjà employée aux Monnaies de Sydney, de Philadelphie et de Londres¹. A l'aide d'un tube de verre étroit on dirige un courant de gaz-chlore dans le métal fondu, le chlore se combine avec l'argent contenu dans l'alliage en donnant naissance à du chlorure d'argent qui se rend à la surface de l'or fondu, tandis que ce dernier reste au-dessous de la couche de chlorure d'argent. [*R. Wagner* pense que le chlore pourrait, dans ce procédé, être remplacé avantageusement par le brome, qui dissout facilement l'or en donnant un bromure d'or se décomposant par la chaleur en brome libre et or métallique.]

4° *Séparation par inquantation.* La *séparation de l'or par voie humide* ou la *séparation par inquantation* est désignée par cette dernière dénomination parce que autrefois on admettait que, lorsqu'on voulait effectuer la sépara-

¹ [*E. Heurteau* a donné récemment dans les *Annales des mines* (1875, 2^e livr., p. 208) une description complète de la méthode de *Miller*, telle qu'elle est employée aux Monnaies de Sydney et de Melbourne.]

tion de l'or d'avec l'argent par voie humide, la richesse en argent devait être trois fois plus grande que la richesse en or. Mais les recherches de *Pettenkofer* ont montré qu'une quantité d'argent double de celle de l'or est suffisante pour que l'on puisse dissoudre l'argent d'un alliage d'or avec ce dernier métal, par une ébullition suffisamment prolongée dans de l'acide azotique convenablement concentré. Dans cette méthode de séparation on fond l'alliage avec la quantité d'argent nécessaire, on granule le mélange métallique, et dans un vase de platine, on l'arrose avec de l'acide azotique d'une densité de 1,520 complètement *exempt de chlore*. L'argent se dissout, tandis que l'or reste. L'or est fondu dans un creuset avec du borax et du salpêtre. On précipite l'argent de la dissolution avec du cuivre ou du zinc.

5° *Séparation par l'acide sulfurique*. La *séparation de l'or par l'acide sulfurique* (l'*affinage* ou le *départ*) a déjà été indiquée brièvement à propos du sulfate de cuivre (voy. p. 119). Cette méthode se recommande de préférence à l'inquartation par l'acide azotique parce qu'elle est plus simple, moins coûteuse et par cette circonstance qu'elle peut être employée pour le traitement des alliages d'or de presque tous les titres. L'alliage à essayer ne doit pas contenir plus de 20 pour 100 d'or et 10 pour 100 de cuivre. D'après les expériences de *Pettenkofer*, les résultats les plus avantageux s'obtiennent avec un alliage qui sur 16 parties contient au maximum 4 parties d'or et au minimum 3 parties, le reste étant formé par de l'argent et du cuivre. Le plus souvent l'alliage est employé sous forme de grenailles. Pour opérer la dissolution on se servait autrefois de vases de platine, maintenant on emploie généralement des chaudières de fonte recouvertes d'un chapiteau en tôle plombée auquel s'adapte un tuyau de plomb destiné au dégagement des vapeurs. L'acide sulfurique employé pour la séparation doit avoir un poids spécifique de 1,848. Dans le vase où l'on doit effectuer l'opération on arrose 1 molécule de l'alliage avec 2 moléc. d'acide sulfurique et l'on chauffe jusqu'à ce que la dissolution de l'argent et du cuivre soit complète, c'est-à-dire pendant environ 12 heures ($\text{AuAg}^2\text{Cu} + 4\text{H}^2\text{SO}^4 = \text{Au} + \text{Ag}^2\text{SO}^4 + \text{CuSO}^4 + 2\text{H}^2\text{SO}^3 + 2\text{H}^2\text{O}$). Les vapeurs d'acide sulfurique et d'acide sulfureux qui se dégagent pendant cette opération sont dirigées dans une cheminée, ou bien, comme le fait *Poisat* à Paris, employées à la fabrication de l'acide sulfurique ou à la préparation des sulfites et des hyposulfites. Lorsque tout l'argent a été transformé en sulfate, on verse la solution dans une chaudière de plomb; le sulfate d'argent qui dans ce vase s'est solidifié sous forme d'une bouillie cristalline est enlevé avec une bêche de fer et introduit dans une autre chaudière de plomb remplie avec de l'eau bouillante (1 partie de sulfate d'argent se dissout dans 88 parties d'eau bouillante). Dans ce vase, l'argent est précipité avec des lames de cuivre. [L'argent se dépose sous forme d'une masse blanchâtre grenue, comme spongieuse (appelée *chaux d'argent* par les ouvriers), qu'on lavé complètement à l'eau chaude et qui, après avoir été comprimée à la presse hydraulique, est fondue dans des creusets et coulée en lingots.]

La solution de sulfate de cuivre qui reste après la précipitation de l'ar

gent est traitée pour vitriol bleu, après la neutralisation de l'acide sulfurique libre par l'oxyde de cuivre. L'or non dissous est débarrassé par ébullition avec du carbonate de sodium et à l'aide d'un traitement par l'acide azotique de l'oxyde de fer, du sulfure de cuivre et du sulfate de plomb qui s'y trouvent mêlés ; il est ensuite desséché, puis fondu avec un peu de salpêtre et coulé en lingots. L'emploi de cette méthode de séparation a rendu possible l'affinage de l'argent cuprifère renfermant 1/10-1/12 pour 100 d'or, qui compose toutes les anciennes monnaies d'argent¹. D'après les recherches de *Pettenkofer*, l'or obtenu de cette manière contient encore un peu d'argent et de platine (97,0 parties d'or, 2,8 parties d'argent et 0,2 parties de platine), desquels on peut le séparer par fusion avec du salpêtre et du bisulfate de sodium. [En purifiant l'or par dissolution dans l'eau régale et précipitation par le protochlorure de fer, on peut, suivant *H. Rössler*, l'avoir absolument pur, tandis que celui que l'on obtient par fusion avec le bisulfate de sodium contient encore 2 millièmes de métaux étrangers.]

D'après la modification proposée par *Fr. Gutzkow* (1872), à l'aide de laquelle on évite la préparation du sulfate de cuivre, on précipite l'argent de la dissolution, séparée du précipité d'or, à l'aide du sulfate de protoxyde de fer, et, en faisant digérer avec des fragments de tôle le sulfate de peroxyde de fer qui s'est formé, on régénère le sulfate de protoxyde de fer, qui sert de nouveau pour la précipitation de l'argent. [Dans le procédé indiqué récemment (1876) par *H. Rössler*, on évite également la production du sulfate de cuivre. On délaye dans l'eau le sulfate d'argent amené à cristallisation et on ajoute peu à peu de la tournure de fer, de manière à ne précipiter que l'argent et à laisser le cuivre en dissolution. L'argent se précipite avec les éléments étrangers introduits par le fer, mais par fusion ces éléments passent dans les scories, et l'argent obtenu est plus pur que celui qui est précipité par le cuivre.]

L'argent obtenu dans le procédé d'affinage par l'acide sulfurique communique souvent aux alliages dans lesquels on le fait entrer des propriétés fâcheuses ; les barres ou les lames de ces alliages (surtout de ceux à 950/1000) sont aigres et bulleuses ; travaillées avec plus ou moins de peine, elles donnent des surfaces recouvertes de points grisâtres, disparaissant difficilement par le polissage et reparaissant toujours sous la dorure. D'après les recherches récentes (1876) de *H. Debray*, la mauvaise qualité de cet argent est due à la présence d'une certaine proportion de sélénium, qui provient surtout de l'acide sulfurique employé pour l'affinage, car les acides dont on se sert sont préparés avec des pyrites qui fournissent un produit contenant des quantités notables d'acide sélénieux². Il est donc important de ne faire usage que d'acide sulfurique exempt de sélénium et dans tous les cas, comme ce dernier corps est facilement oxydable, on peut l'éliminer

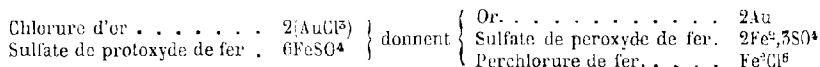
¹ [C'est ainsi que l'on a séparé l'or contenu dans les vieux écus de 3 et de 6 livres, et dans les plus anciennes pièces de 5 francs.]

² [*H. Rössler* (1876) a également signalé la présence du sélénium dans l'argent d'affinage et, comme *Debray*, il l'attribue à l'emploi de l'acide sulfurique.]

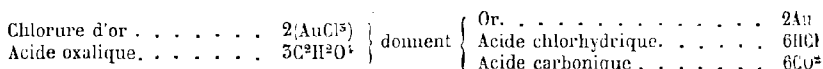
en fondant l'argent précipité par le cuivre dans une atmosphère oxydante ou en présence de nitrate de potassium ou de sodium.]

Les ateliers d'affinage de Paris remettent au propriétaire de l'argent aurifère à affiner aussi bien l'argent que l'or séparé et ils reçoivent pour prix de leur travail 5 fr. à 5 fr. 50 par kilogramme de métal affiné, plus le cuivre contenu dans l'alliage. Si l'alliage contient moins de 1/10 d'or, ils retiennent 1/2000 de l'or et tout le cuivre, ils remettent tout le reste de l'or et tout l'argent, et ils comptent en outre une prime de 75 centimes par kilogramme de métal affiné. Si le propriétaire réclame tout l'or et tout l'argent, l'affineur compte 2 francs 40 ou 68 centimes (suivant le cours de l'argent) par kilogramme et retient en outre le cuivre. Pour l'affinage de l'or argentifère, on prend à Paris également 5 francs par kilogramme. A Paris et dans les environs, on affine annuellement pour plus de 200 millions de francs de métaux précieux pour la Banque de France, la monnaie et la spéculation particulière.

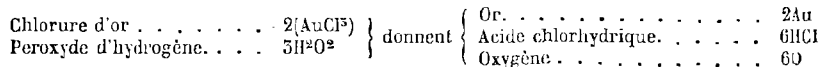
Or chimiquement pur. — Pour obtenir de l'or chimiquement pur on dissout de l'or dans l'eau régale, on évapore la solution à sec, on dissout dans l'eau le résidu de chlorure d'or et on en précipite l'or avec une solution de sulfate de protoxyde de fer :



D'après *Jackson*, on obtient l'or sous forme d'une éponge jaune en ajoutant à une solution concentrée de chlorure d'or du carbonate de potassium et une quantité convenable d'acide oxalique cristallisé et en chauffant rapidement la solution jusqu'à l'ébullition :



Le peroxyde d'hydrogène précipite aussi (d'après *Reynolds*) l'or de sa dissolution acide sous forme de belles paillettes à éclat métallique :



On emploie quelquefois aussi pour précipiter l'or du chlorure d'antimoine et du chlorure d'arsenic. L'or obtenu par l'un ou l'autre de ces procédés est fondu dans un creuset de graphite sous une couche de borax.

Propriétés de l'or. — La couleur de l'or est généralement connue, mais des quantités extrêmement petites d'autres métaux peuvent modifier la couleur jaune d'or de ce métal. Par le polissage, il acquiert un vif éclat. Sa dureté n'est pas beaucoup plus grande que celle du plomb, mais

il est le plus malléable de tous les métaux. Indépendamment de la malléabilité et de la ductilité, l'or possède une grande ténacité absolue, qui égale presque celle de l'argent. Son élasticité est peu considérable, aussi est-il peu sonore. Le poids spécifique de l'or varie de 19,25 à 19,55 lorsque le métal a été fondu, mais non étiré, et il peut même s'élever à 19,6 si l'or a été condensé par le travail. L'or se dilate d'environ $\frac{1}{682}$ lorsqu'on élève sa température de 0° à 100°, il fond à 1057° (d'après *Deville*), et lorsqu'il a été coulé dans le moule il se rétracte fortement, d'où il résulte qu'à l'état liquide il devait être considérablement dilaté. L'or en fusion produit une lueur vert de mer. La propriété de l'or d'être inaltérable à l'air, au contact de l'eau et de tous les acides, excepté l'eau régale, augmente considérablement la valeur de ce métal. D'après les expériences de *Hatchett*, de très-petites quantités de plomb, d'antimoine et de bismuth suffisent pour diminuer la ductilité de l'or; relativement à leur influence sur la ductilité de l'or, les autres métaux importants au point de vue industriel peuvent se ranger dans l'ordre suivant : arsenic, zinc, nickel, étain, platine, cuivre et argent, de telle sorte qu'en réalité il n'y a que deux métaux, le cuivre et l'argent, qui puissent être alliés avec l'or sans altérer sensiblement sa ductilité. De tous les métaux c'est l'or qui offre la plus grande affinité pour le mercure. L'or réduit en feuilles minces laisse passer la lumière avec une couleur tantôt bleue, tantôt verte, suivant qu'il est plus ou moins aminci.

Alliages de l'or. — L'or fin ne peut pas, à cause de sa mollesse, être travaillé; il n'est employé que pour fabriquer les feuilles d'or et pour peindre et décorer le verre ou la porcelaine¹. L'or destiné à être travaillé est toujours allié avec du cuivre ou avec de l'argent; un tel mélange est beaucoup plus dur que l'or fin. On distingue l'alliage de l'or avec l'argent, l'alliage de l'or avec le cuivre et l'alliage de l'or avec le cuivre et l'argent. Ces différents alliages sont employés à la fabrication des monnaies, d'ustensiles, de bijoux, etc.; leur titre est fixé par la loi. En France, où l'or fin est, comme l'argent fin, désigné par la fraction 1000/1000, le denier fin des alliages est indiqué en millièmes.

[*Alliages monétaires (or et cuivre)*]. En France et dans les pays qui ont adhéré à la convention monétaire du 23 décembre 1865 (voy. p. 220), la monnaie d'or est au titre de 900/1000. D'après cette convention, les conditions de poids, de titre et de tolérance sont fixées ainsi qu'il suit :

	POIDS DROIT	TOLÉRANCE	TITRE DROIT	TOLÉRANCE
Pièces de 100 fr.	52 ^{gr} , 25806	} 1 millième	} 900 millièmes	} 2 millièmes
— 50 fr.	16 ^{gr} , 42903			
— 20 fr.	6 ^{gr} , 45161	} 2 millièmes		
— 10 fr.	5 ^{gr} , 22580			
— 5 fr.	4 ^{gr} , 61290	} 3 millièmes		

¹ L'or est employé pour la décoration des poteries en quantité plus grande qu'on ne peut se l'imaginer. En 1869, environ 1,512,500 à 1,500,000 francs d'or furent consommés dans ce but en Angleterre seulement (principalement dans les poteries du Staffordshire).

Un kilogramme de ces différentes pièces vaut 3,093 fr. 50 c.

En *Allemagne*, le titre de la monnaie d'or est également de 900/1000, et l'on frappe, depuis l'adoption du *mark* comme unité monétaire (lois des 4 décembre 1871 et 9 juillet 1873), des pièces de

20 marks (= 24 ^r , 62)	du poids de 7 ^r , 965
10 — (= 12 ^r , 51)	— 5 ^r , 982
5 — (= 6 ^r , 16)	— 1 ^r , 991

dont un kilogramme vaut 3,091 fr. 58 c.

En *Autriche-Hongrie*, le titre des quadruples ducats (= 47 fr. 21 c.) et des ducats (= 11 fr. 80 c.) est de 986/1000 (un kilogramme de ces pièces vaut 3,382 fr.); celui des pièces de 8 florins (= 19 fr. 95 c.) et de 4 florins (= 9 fr. 97 c.) est de 900/1000 (un kilogramme vaut 3,093 fr. 50 c.).

En *Angleterre*, en *Russie* et au *Brésil*, le titre légal de la monnaie d'or est de 916,66/1000. Un kilogramme vaut : Angleterre, 3,148 fr. 29 c.; Russie, 3,144 fr. 85 c.; Brésil, 3,141 fr. 41 c.

Aux *États-Unis*, au *Pérou*, au *Chili* et aux *États-Unis de Colombie*, toutes les monnaies d'or sont au titre légal de 900/1000; un kilogramme vaut : Chili et États-Unis, 3,089 fr. 86 c.; Pérou et Colombie, 3,093 fr. 50 c.

Alliages pour ustensiles, bijoux, etc. Les alliages d'or employés pour la confection des objets d'orfèvrerie et de bijouterie, des médailles, etc., sont, comme les alliages d'argent qui servent aux mêmes usages, soumis à un titre légal et garanti par un poinçonnage. Ils présentent les titres suivants :

France et Belgique	{	Vaisselle et ustensiles {	1 920 millièmes	}	5/1000 de tolérance au-dessous.
		2 840 —			
		3 750 —			
		Bijoux 750 —			
Autriche	{	1 767 —	}	2/1000 de tolérance au-dessous et au-dessus.	
		2 546 —			
		3 226 —			
		Or pour petits ouvrages 275 —			
Angleterre	{	1 750 —	}	—	
Prusse	{	2 583 —	}	—	
		3 533 —		—	
		Or dit de Nuremberg		55	55
Soudures {	{	Or rouge	500	—	100
		Pour objets à 750/1000.	400	100	100

Les alliages d'or et d'argent sont plus fusibles que l'or. Ils sont plus durs et plus élastiques que l'or et l'argent. Ils sont connus sous les noms de *or jaune* ou *or pâle*, *d'or vert*, *d'électrum*. L'or vert, qui est le plus employé, se compose de 700 d'or et de 300 d'argent; l'électrum contient 800 d'or et 200 d'argent; l'or aune, 708 d'or et 292 d'argent.]

Au point de vue de la valeur, l'argent et l'or sont entre eux comme 1 : 15,3 ou 1 : 16¹.

Mise en couleur de l'or. — Tous les alliages d'or offrent après qu'ils ont été polis une couleur qui est différente de celle de l'or pur ; ils paraissent blanc-rougeâtre ou jaune pâle. Afin de communiquer à ces alliages la couleur jaune d'or éclatante du métal pur, on a l'habitude de les *mettre en couleur* en les faisant bouillir dans un liquide (*couleur à bijoux*) composé de sel marin, de salpêtre et d'acide chlorhydrique. L'action de la couleur à bijoux repose sur la propriété qu'elle possède de dissoudre, à la faveur du chlore qui s'en dégage, une petite quantité de l'or de l'objet et de le déposer aussitôt à la surface de celui-ci sous forme d'une mince pellicule d'or pur. Au moyen d'une légère dorure galvanique, on peut obtenir le même effet qu'avec la mise en couleur.

[*R. Wagner* a recommandé récemment (1875) pour la mise en couleur de l'or une dissolution de 1 gramme de brome et de 25 grammes de bromure de calcium ou de 30 grammes de bromure de potassium dans un litre d'eau. On laisse séjourner les objets dans ce liquide pendant 3 ou 5 minutes, en les agitant continuellement, et après les avoir retirés on les lave à l'eau pure. Lorsqu'il s'agit d'alliages d'or et d'argent, il est convenable d'employer pour le lavage une solution d'hyposulfite de sodium. Du bain épuisé, dans lequel se trouvent de l'argent sous forme de bromure d'argent et de calcium, et de l'or sous forme de bromure, on précipite l'argent sous forme de bromure, en étendant le liquide avec dix volumes d'eau, et l'on sépare l'or par le sulfate de protoxyde de fer, après avoir éliminé les dernières traces de brome libre par l'acide sulfureux.]

Essai de l'or. — Pour déterminer le titre d'un alliage d'or, les orfèvres se servent de la pierre de touche et des touchaux (voy. p. 222) ; ils traitent les traits obtenus par l'eau régale étendue, et d'après l'action exercée par ce liquide sur les traces métalliques, ils jugent de la richesse de l'alliage en or. Comme il est facile de le comprendre, cette méthode ne donne que des résultats approximatifs ; en outre, il ne faut pas oublier que fréquemment la surface de l'alliage à essayer a été rendue plus riche en or par la mise en couleur, et que par conséquent, pour les bijoux notamment, la première trace laissée sur la pierre de touche n'est pas décisive. — Le mieux est de procéder à l'essai de l'or par la *coupellation*. Dans ce but, on fond un échantillon de l'alliage aurifère avec un poids triple, double ou égal d'argent, suivant sa couleur, et à peu près dix fois son poids de plomb, puis on soumet le

¹ Depuis la convention monétaire internationale du 25 décembre 1865, on admet dans les pays de l'*Union monétaire latine* (France, Portugal, Belgique, Italie et Suisse) 1 : 15,3 comme étant l'expression du rapport qui existe entre l'argent et l'or au point de vue de la valeur. Cependant, en France, la relation de valeur admise dans la pratique, lorsqu'il s'agit du change d'argent étranger contre l'or français, n'est pas 1 : 15,3, mais 1 : 15,61, par suite des frais de conversion qui s'élèvent actuellement (1870) à 5/4 p. 100. [A Londres, la valeur de l'argent relativement à l'or était, au commencement de mars 1876, 1 : 17,88.] L'union monétaire comprend aujourd'hui (depuis l'annexion de la Vénétie et de Rome à l'Italie et l'adhésion de la Roumanie, de la Grèce et de l'Espagne) 94,000,000 de sujets européens.

tout à la coupellation. Après la coupellation on aplatit le bouton argentifère, on fait digérer la lamelle obtenue dans l'acide azotique, on lave l'or qui reste, on le dessèche, on le calcine et on le pèse.

Usages de l'or. — Comme on le sait, l'or est employé pour fabriquer des ustensiles divers, des bijoux, des monnaies et pour recouvrir des objets métalliques (*dorure*); l'importance de ce métal dans la peinture sur porcelaine et sur verre a déjà été mentionnée.

Dorure. — La *dorure* peut être faite avec l'or en feuilles, à froid, par voie humide, au feu ou par l'électricité (dorure galvanique).

Avec l'or en feuilles (or battu) on dore le bois, la pierre, etc. Pour préparer l'or en feuilles employé dans ce but, on moule d'abord l'or fin sous forme de lingots, on réduit ceux-ci en plaques par le battage, puis en feuilles à l'aide du laminoir. Un lingot d'or d'une valeur de 257 francs donne une lame d'or de 16 mètres de long et de 0^m,03 de large, que l'on coupe en petits morceaux (*quartiers*) de 0^m,03 de long. Ces lamelles sont battues d'abord entre des feuilles de parchemin (*caucher*) et ensuite entre des feuilles de baudruche [couche extérieure du cœcum du bœuf] (*chaudret*). Lorsque les feuilles d'or sont achevées, on les place dans de petits cahiers de papier très-lisse qui est enduit avec un peu de terre bolaise ou de craie rouge, afin d'empêcher l'or d'y adhérer. Le déchet sert pour la préparation de l'or en coquille (or moulu, bronze d'or). Les objets destinés à être dorés avec de l'or en feuilles sont d'abord enduits avec un mélange de blanc de plomb et de vernis, ou de colle et de craie et ensuite recouverts avec les feuilles d'or. Les objets de fer et d'acier, comme les lames de sabre, les canons de fusil, sont d'abord traités par l'acide azotique, puis chauffés jusqu'à ce qu'ils aient pris une teinte bleue, et enfin recouverts avec des feuilles d'or.

Pour *plaquer* le laiton (ou d'autres alliages) avec de l'or, on passe au laminoir la lame de laiton recouverte avec une feuille d'or. Les lames métalliques ainsi plaquées d'or servent principalement pour la confection des bijoux en doublé (voy. plus loin).

Pour *dorer à froid*, on dissout de l'or fin dans l'eau régale, on trempe dans cette dissolution d'or un chiffon de linge, on dessèche celui-ci et on le brûle. La cendre (*or en chiffons*) contient de l'or finement divisé et du charbon; à l'aide d'un bouchon trempé dans l'eau salée, on étend cette cendre sur la surface préalablement polie et décapée du cuivre, du laiton ou de l'argent à dorer.

La *dorure par voie humide* (*dorure au trempé*) se pratique en plongeant les objets dans une solution étendue de chlorure d'or, ou dans un mélange bouillant d'une solution de chlorure d'or étendue avec une solution de carbonate de sodium ou de potassium. Le fer et l'acier qui doivent être dorés de cette manière sont d'abord recouverts d'une couche de cuivre avec une solution de vitriol bleu. Le fer et l'acier peuvent aussi par voie humide être dorés de la manière suivante : on attaque d'abord les objets avec de l'acide azotique, puis on les enduit avec une solution de chlorure d'or dans l'éther, et on chauffe. Dans ces derniers temps on a aussi recommandé comme bain

pour la dorure par voie humide, une solution de chlorure d'or dans le pyrophosphate de sodium. Les objets y seraient dorés presque instantanément.

La *dorure au feu* s'emploie spécialement pour les objets de bronze, de laiton et d'argent. Elle s'exécute de la même manière que l'argenture au feu : on dépose sur la surface à dorer, à l'aide d'une solution de mercure dans l'acide azotique, un amalgame d'or, puis on chauffe afin de vaporiser le mercure, et l'or reste sur l'objet sous forme d'une couche mince. L'amalgame d'or employé pour cette dorure se compose de 1 partie d'or et de 2 parties de mercure. On communique à la dorure l'*aspect brillant* par le polissage ou bien on lui *donne le mat*. Pour donner le mat, on chauffe l'objet avec un mélange de salpêtre, d'alun et de sel marin en fusion, et immédiatement après on le plonge dans l'eau froide. On peut aussi donner le mat par places; pour cela on recouvre (ou *réserve*) les parties, qui plus tard devront être polies, avec un mélange de craie, de sucre et de gomme, et l'on donne le mat sur les parties non couvertes. L'opération de la mise au mat est basée sur ce fait, qu'il se dégage du mélange salin en fusion du gaz-chlore, lequel attaque l'or en lui donnant l'aspect mat. Si la dorure doit avoir la coloration rougeâtre de l'alliage de l'or avec le cuivre, on plonge le bronze après la volatilisation du mercure dans de la *cire à dorer* en fusion (mélange de cire, de terre bolaire, de vert-de-gris et d'alun), et l'on enlève la cire en chauffant au-dessus d'un feu de charbon. L'oxyde de cuivre du vert-de-gris est réduit à l'état de cuivre qui se combine avec l'or pour former l'alliage rouge. L'acier et le fer sont d'abord recouverts de cuivre. Afin d'éviter l'emploi de la solution mercurielle, nuisible à la santé, et l'opération assez pénible nécessaire pour étendre l'amalgame, *Masselotte* (de Paris) introduit les objets à dorer dans un bain *basique* d'un sel de mercure; il les met en communication avec le cathode d'une batterie galvanique, et il laisse le courant se produire jusqu'à ce que les objets soient complètement recouverts de mercure; ensuite il les dore (ou ils les argente) dans un bain très-riche et les introduit de nouveau dans le premier bain où, sous l'influence du courant électrique, ils se recouvrent d'une seconde couche de mercure. Enfin, pour volatiliser le mercure, il expose les objets dans un four muni d'une porte de verre que l'on peut fermer; cette opération n'exige la présence d'aucun ouvrier. On obtient ainsi une dorure très-belle et très-solide. *W. Kirchmann* simplifie la dorure au feu de la manière suivante : il frotte l'objet à dorer avec de l'amalgame de sodium, puis il dépose sur la surface amalgamée une solution concentrée de chlorure d'or, et il chasse le mercure par la chaleur. D'après *H. Struve*, la couche qui reste sur un objet doré au feu n'est pas de l'or pur, mais un amalgame d'or pauvre en mercure (avec 13,3—15,9 pour 100 de mercure). Il sera question de la dorure galvanique dans les pages suivantes.

Le *doublé* (introduit pour la première fois dans le commerce par le fabricant parisien *Tallois*) joue depuis quelques années un très-grand rôle sur le marché de la bijouterie. La matière qui sert pour la confection des objets en doublé s'obtient en transformant en feuilles par le laminage des lames de

cuivre, de laiton ou de tombac plaquées d'or, ou en les étirant en fils. On fabrique des anneaux de chaînes avec le fil ainsi doré, ou bien on ornemente les feuilles par étampage pour les transformer en broches, pendants d'oreilles ou autres objets. D'après une analyse de *Cl. Winkler* (1871), une chaîne en doublé offrait la composition suivante :

Cuivre.	89,88	} Partie interne.
Zinc	9,52	
Or	1,03	

Pourpre de Cassius. — Le *pourpre de Cassius* est une préparation d'or qui a été découverte à Leyde par *Cassius* en 1685, et qui, comme on le sait, est employée pour communiquer aux fluors une couleur pourpre. On le prépare en mélangeant une solution de chlorure d'or avec du sesquichlorure d'étain. D'après *Bolley*, le procédé le plus convenable est le suivant : on fait digérer 10,7 parties de perchlorure d'étain ammoniacal avec de l'étain, jusqu'à ce que celui-ci soit dissous, on ajoute 18 parties d'eau, on étend la solution d'or avec 56 parties d'eau, et l'on mélange les deux liquides. — Le pourpre de Cassius se présente sous forme d'une poudre brune, rouge-pourpre ou noire; sa constitution chimique n'est pas encore parfaitement connue. On s'accorde généralement à considérer que l'or ne s'y trouve pas à l'état de métal finement divisé, mais à l'état d'oxyde; cette opinion est cependant moins vraisemblable que celle émise dernièrement par *Knaffl*, *Fischer* et *Debray*¹, et qui consiste à admettre que l'or y est contenu sous forme d'une modification rouge-pourpre. D'après cette dernière opinion, qui est également adoptée par *W. Stein*, le pourpre de Cassius ne serait autre chose qu'un mélange d'or métallique extrêmement divisé avec de l'oxyde d'étain. D'après d'autres auteurs (notamment *Th. Scheerer* de Freiberg), aucune autre composition que $\text{Au}^2\text{O}, \text{Sn}^2\text{O}^5$ ne semble devoir être attribuée au pourpre de Cassius. Un pourpre de Cassius bien préparé doit contenir 59,68 pour 100 d'or.

Sel d'or. — Le *sel d'or*, qui est employé en photographie pour le virage des épreuves sur papier, est soit du *chlorure d'or et de sodium* ($\text{AuCl}^3, \text{NaCl} + 2\text{H}^2\text{O}$), soit du *chlorure d'or et de potassium* ($2\text{AuCl}^3, \text{KCl} + 5\text{H}^2\text{O}$).

¹ *Debray* (1872) considère le pourpre de Cassius, comme une laque d'oxyde d'étain colorée par de l'or finement divisé, dans laquelle l'or est combiné avec l'oxyde d'étain comme une matière colorante l'est avec la fibre textile. Cette opinion a du reste été autrefois exprimée par *Fischer*.

PEROXYDE DE MANGANÈSE ET PRÉPARATIONS MANGANAIQUES

PEROXYDE DE MANGANÈSE.

État naturel du peroxyde de manganèse. — Le seul minéral de manganèse important au point de vue technique est le *peroxyde de manganèse* (pyrolusite, polianite, manganèse oxydé, savon de verrerie) extrait par préparation mécanique ; à l'état pur il contient 63,64 de manganèse et 36,36 d'oxygène et sa composition est représentée par la formule MnO^2 , mais en général il renferme de petites quantités de baryte, de silice et d'eau, et souvent aussi de grandes quantités de nickel, de cobalt et de thallium. En outre, parmi les minerais de manganèse quelquefois employés, on doit encore citer la *braunite* (Mn^2O^3), la *manganite* (Mn^2O^3, H^2O), l'*hausmannite* (Mn^3O^4), la *psilomélane* (exploitée à Romanèche), dont le protoxyde de manganèse est en partie remplacé par de la potasse, de la baryte, de la magnésie, du protoxyde de cuivre, etc. Le peroxyde de manganèse du commerce est généralement un mélange de pyrolusite avec de l'hausmannite, de la braunite et d'autres minerais de manganèse.

[Les peroxydes de manganèse naturels sont désignés simplement dans le commerce sous le nom de *manganèses*. On peut les partager en deux groupes : les *manganèses métalloïdes* ou *cristallisés* et les *manganèses ternes* ou *hydratés*. Les *manganèses métalloïdes* ne dégagent pas d'eau ou seulement des traces lorsqu'on les soumet à la calcination. Ils sont en cristaux prismatiques à huit côtés ou en aiguilles d'un gris noirâtre à éclat métallique ; on les trouve aussi en masses compactes, qui souvent renferment beaucoup de peroxyde de fer et presque constamment du sesquioxyde de fer hydraté ; et cette variété est, par suite, moins pure que les espèces cristallisées. Ils forment dans les terrains primitifs des filons, des rognons ou des couches, dont la gangue consiste surtout en baryte sulfatée. Les principaux gisements de manganèse métalloïde se trouvent dans le Hartz, en Bohême, en Saxe, à Crettnick près de Saarbrück, en Piémont, en Écosse, à Chambourg (Moselle). Les *manganèses ternes* dégagent toujours de l'eau lorsqu'on les calcine ; ils sont en morceaux ou concrétions mamelonnées d'un noir brunâtre terne, durs, pesants et friables. Ils sont beaucoup moins purs que les manganèses métalloïdes ; ils contiennent une proportion notable de sesquioxyde de manganèse hydraté, ainsi que du peroxyde de fer, du carbonate de calcium, de l'argile, de la baryte. On les rencontre dans les terrains secondaires et de transition, à Laveline (Vosges), à Sept-Fonds (Allier), à Thiviers (Dordogne), à la Voulte (Ardèche), à Romanèche (Saône-et-Loire), à Saint-Christophe (Cher), etc.

Les mines de manganèse les plus importantes sont celles du midi de l'Espagne, de l'Amérique du Nord, de Romanèche et de Framont en France, d'Illmenau en Thuringe, d'Ihlefeld dans le Hartz, de Giessen dans la Hesse, etc.

Les gisements exploités en France sont situés dans les départements de Saône-et-Loire, de la Haute-Saône, du Cher, de la Vienne, de l'Aude et des Hautes-Pyrénées; ces mines produisent annuellement environ 2,400,000 kilogrammes de manganèse; mais cette quantité n'étant pas suffisante pour les besoins de l'industrie, la France en emprunte à peu près autant à l'Allemagne, à la Hollande, à la Belgique, au Piémont et à l'Espagne. (En 1858, la France a importé 2,315,013 kilogrammes de manganèse.)]

La *production du peroxyde de manganèse* en Allemagne s'élève annuellement à environ 32,785,000 kilogrammes.

Usages du peroxyde de manganèse. — Le peroxyde de manganèse sert pour la préparation de l'oxygène¹, du chlore et des hypochlorites (chlorure de chaux), pour la préparation du brome avec les eaux mères provenant du traitement de la carnallite et de la kainite de Stassfurt, pour l'extraction de l'iode du kelp, pour décolorer et colorer le verre; on l'emploie aussi dans la peinture sur verre et sur émail, pour la production du vernis brun des poteries, pour colorer la pâte de certaines espèces de grès fin, pour colorer et marbrer les savons, pour le puddlage du fer, dans la teinture et dans l'impression des tissus pour produire le brun-bistre, pour la préparation du permanganate de potassium, qui joue un grand rôle dans la désinfection. L'emploi du peroxyde de manganèse pour la préparation du chlore constitue l'application la plus importante de ce corps. Depuis que l'on a réussi à régénérer le peroxyde de manganèse des résidus de la fabrication du chlore (voy. *Fabrication du chlorure de chaux*), la consommation des manganèses naturels a subi une diminution notable. Les minerais de manganèse trouvent une très-importante application dans la préparation du ferro-manganèse et de l'argentan sans nickel.

Essai des manganèses du commerce. — La valeur commerciale des manganèses dépend : 1° de la quantité d'oxygène qu'ils contiennent en dehors de celle qui se trouve à l'état de protoxyde de manganèse (MnO), ou bien de la quantité de chlore qu'ils peuvent dégager; 2° de la quantité des substances étrangères solubles dans les acides (carbonate de calcium, carbonate de baryum, oxyde de fer) qu'ils renferment, lesquelles saturant

¹ [La quantité d'oxygène que les différents manganèses fournissent par calcination est extrêmement variable; ainsi *Deville* et *Debray*, opérant sur des minerais peu calcaires, sont arrivés aux résultats suivants :

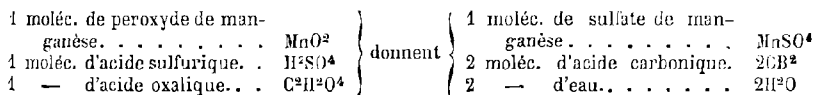
1 kilogr. de manganèse	de Romanèche	donne	34,3 litres d'oxygène.
1 » »	d'Espagne . .	»	40,0 » »
1 » »	des Pyrénées.	»	41,1 » »
1 » »	de Giessen . .	»	50,1 » »
1 » »	du Piémont . .	»	60,0 » »

Pour préparer de grandes quantités d'oxygène on peut, comme l'ont fait *Deville* et *Debray*, chauffer le peroxyde de manganèse dans des bouteilles en fonte entourées d'un manchon de terre réfractaire et d'une capacité suffisante pour contenir environ 20 kilogrammes de manganèse. L'oxygène obtenu par calcination du peroxyde de manganèse n'est jamais absolument pur, même après qu'on l'a fait passer avant de le recueillir à travers une solution de potasse; il renferme toujours une certaine quantité d'azote (de 3,6 à 6,5 0/0, suivant *Deville* et *Debray*) provenant de la décomposition des azotates contenus dans les manganèses.]

une partie de l'acide employé, lorsqu'on s'en sert pour la préparation industrielle du chlore; deux espèces différentes de manganèses exemptes de ces substances peuvent exiger des quantités différentes d'acide pour dégager une égale quantité de chlore et par suite ne pas avoir la même valeur; c'est ce qui a lieu par exemple lorsque le manganèse contient, indépendamment du peroxyde de manganèse (MnO_2), de l'oxyde manganique (Mn_2O_3), et lorsque celui-ci est à l'état d'hydrate; le prix du manganèse est beaucoup augmenté lorsque des matières telles que le quartz, le spath pesant, qui forment la gangue du minerai, se trouvent mélangées avec ce dernier et sont ainsi transportées en pure perte; 3° de la teneur en eau, qui peut s'élever jusqu'à 45 pour 100.

D'après les expériences de *R. Fresenius*, la température la plus convenable pour la dessiccation du manganèse est celle de 120°, parce que à ce degré toute l'eau hygroscopique est expulsée et qu'il ne s'échappe pas du tout d'eau d'hydratation. Pour le commerce, il est plus commode et tout à fait suffisant de dessécher à 100° pendant six heures le manganèse finement pulvérisé et disposé en couches minces, d'autant plus qu'en Angleterre tous les essais de manganèse sont effectués avec des poudres desséchées à 100° et que généralement on n'est pas suffisamment d'accord sur ce point. Comme les manganèses chauffés à 100° abandonnent encore, lorsqu'on les dessèche complètement à 120°, 0,5 à 0,5 pour 100 d'humidité, on peut, si c'est nécessaire, tenir compte de cette indication pour connaître la quantité d'eau que perdrait le manganèse s'il avait été desséché à 120°.

Parmi les nombreuses méthodes proposées pour l'essai des manganèses nous devons citer celle qui a été indiquée par *Thomson et Berthier* et qu'ont ensuite simplifiée *Fresenius et Will*¹; cette méthode est basée sur ce fait qu'une molécule de peroxyde de manganèse arrosée avec de l'acide sulfurique et chauffée peut, par son oxygène mis en liberté, transformer une molécule d'acide oxalique en deux molécules d'acide carbonique.



Au moyen du poids de l'acide carbonique dégagé, on peut ensuite calculer facilement la teneur du manganèse en peroxyde.

Pour effectuer l'essai du peroxyde de manganèse d'après *Fresenius et Will*, on se sert de l'appareil représenté par la figure 69. Deux petits ballons de verre A et B sont mis en communication l'un avec l'autre au moyen d'un tube de verre c recourbé à angle droit et dont les extrémités traversent des bouchons fermant hermétiquement les deux vases; dans le ballon A le tube ne dépasse que très-peu l'extrémité inférieure du bouchon, tandis que dans le ballon B il descend jusqu'au fond. En outre, chaque ballon est pourvu

¹ *Fresenius, Analyse chimique quantitative.* Paris, 1875.

d'un tube (*a* et *d*) ouvert à ses deux extrémités. Dans le ballon A, on introduit le mélange à essayer, c'est-à-dire le manganèse desséché à 120°, avec de l'acide oxalique ou de l'oxalate de potassium et une quantité d'eau suffisante pour remplir le tiers environ de la capacité du ballon. On remplit le ballon B à moitié avec de l'acide sulfurique anglais. Cela fait, on ferme avec un peu de cire l'orifice supérieur *b* du tube *a* et l'on pèse l'appareil;

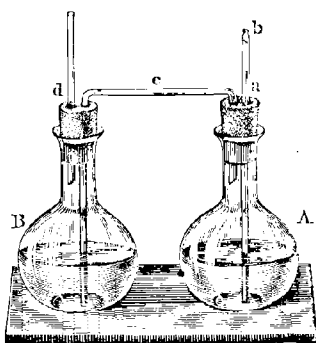


Fig. 69. — Appareil de Will et Fresenius.

ensuite avec la bouche on aspire par le tube *d* un peu de l'air du ballon, de manière que, lorsqu'on retire la bouche, une petite quantité d'acide arrive dans le ballon A. Le dégagement de l'acide carbonique commence aussitôt; le gaz se dégage à travers l'acide sulfurique du ballon B et il s'y dessèche. Si le dégagement de l'acide carbonique s'arrête, on aspire de nouveau un peu d'acide sulfurique et l'on continue ainsi, jusqu'à ce que tout le manganèse soit décomposé, ce qui exige environ 5 ou 10 minutes. On reconnaît la fin de l'expérience non-seulement à la cessation du dégagement gazeux, mais encore à la disparition de la poudre noire qui se trouvait au fond du ballon. Lorsque l'acide carbonique a cessé de se dégager, on enlève la cire en *b* et l'on aspire pendant quelque temps en *d*, afin d'expulser de l'appareil tout l'acide carbonique. En faisant plusieurs pesées successives on arrive à connaître la perte de poids et par le calcul la quantité du peroxyde contenu dans le manganèse, parce que deux molécules d'acide carbonique ($2\text{CO}^2 = 88$) sont à une molécule de peroxyde de manganèse (MnO^2) comme l'acide carbonique trouvé est à *x*. Si l'on emploie pour l'expérience 2^{gr},98 de manganèse desséché et si l'on divise la quantité de l'acide carbonique par 3, les centigrammes d'acide carbonique dégagé sont l'expression de la richesse centésimale en peroxyde pur. Pour une partie de manganèse on emploie 1,5 partie d'oxalate neutre de potassium. Les manganèses qui renferment des carbonates terreux sont, avant l'expérience, dépouillés de ces matières étrangères : dans ce but, on fait digérer une quantité pesée de manganèse avec de l'acide azotique très-étendu, on verse le mélange sur un filtre, on lave avec de l'eau et ensuite on fait tomber le filtre avec son contenu dans le petit ballon A, puis on effectue l'opération comme à l'ordinaire.

Parmi les autres méthodes d'essai des manganèses, nous citerons encore celle de *Nolte* et quelques procédés volumétriques. La méthode recommandée par *Nolte* repose sur ce fait, que le manganèse pour chaque atome de peroxyde qu'il renferme met en liberté sous forme d'acide chlorhydrique 1 atome de chlore et que celui-ci peut à son tour transformer 2 atomes de cuivre en protochlorure ($\text{MnO}^2 + 4\text{HCl} + \text{Cu}^2 = \text{MnCl}^2 + \text{Cu}^2\text{Cl}^2 + 2\text{H}^2\text{O}$). Dans un ballon on arrose 0^{gr},687 de manganèse avec de l'acide chlorhydrique con-

centré et une solution de protochlorure de fer, qui contient 0^{sr},9 de fer, on ajoute 2 grammes de cuivre en feuilles, et l'on chauffe jusqu'à ce que la solution brun foncé soit devenue jaune clair. Le cuivre non dissous est pesé. Si la perte de poids s'élève à 0^{sr},78, le manganèse contient 78 pour 100 MnO².

L'essai par les liqueurs titrées peut être effectué de différentes manières¹ :

1^o D'après *Mohr*, on décompose le peroxyde de manganèse par l'acide sulfurique en présence d'un excès d'acide oxalique titré, et à l'aide d'une solution de caméléon on détermine la portion non décomposée de l'acide oxalique;

2^o Avec le peroxyde de manganèse, on fait dégager le chlore d'une certaine quantité d'acide chlorhydrique et l'on détermine la proportion du chlore; on effectue cette détermination avec l'acide arsénieux, qui est transformé par le chlore en acide arsénique ($As^2O^5 + 4Cl + 2H^2O = As^2O^5 + 4ClH$), ou bien à l'aide du chlore dégagé on sépare l'iode d'une solution d'iode de potassium ($Cl^2 + 2IK = I^2 + 2ClK$) et l'on dose l'iode par l'acide sulfureux ou l'hyposulfite de sodium;

3^o On dissout le peroxyde de manganèse dans un mélange de protochlorure de fer et d'acide chlorhydrique ($MnO^2 + 3FeCl^2 + 4HCl = MnCl^2 + Fe^3Cl^3 + 2H^2O + FeCl^3$) et l'on détermine la portion de protochlorure de fer non décomposée à l'aide du caméléon ou du bichromate de potassium.

PERMANGANATES.

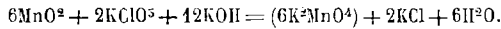
Permanganates de potassium et de sodium. — Le permanganate de potassium (KMnO⁴), qui est très-usité comme désinfectant et pour le blanchiment, ainsi que comme agent oxydant dans l'analyse volumétrique, doit la propriété qui le fait employer pour ces différents usages à la grande quantité d'ozone qu'il renferme. Mis en contact avec un acide, avec de l'acide chlorhydrique, par exemple, il donne naissance à du protoxyde de manganèse et à de l'ozone ($Mn^2O^7 = 2MnO + 5O$).

On prépare le permanganate de potassium (pour les usages industriels) de la manière suivante. On évapore 500 kilogrammes de lessive de potasse à 45° Baumé (= une densité de 1,44) avec 105 kilogrammes de chlorate de potassium, pendant l'évaporation on y mélange 180 kilogrammes de peroxyde de manganèse en poudre et l'on continue de chauffer jusqu'à ce que la masse soit en fusion tranquille. On agite jusqu'au refroidissement. Maintenant on chauffe la masse pulvérulente au rouge dans une petite chaudière de fer, jusqu'à ce qu'elle soit devenue demi-liquide, on réduit en fragments la masse refroidie, puis on la chauffe dans une chaudière avec son poids d'eau et on l'abandonne à elle-même pendant une heure. Après avoir décanté la solution claire pour la séparer de l'hydrate de peroxyde de manganèse déposé, on l'évapore à cristallisation. 180 kilogrammes de peroxyde de manganèse donnent 98 à 100 kilogrammes de permanga-

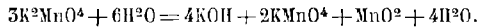
¹ [Voy. *P. Bolley*, Manuel d'essais et de recherches chimiques, 2^e édition française, traduite par *L. Gautier*, p. 510, et *F. Mohr*, Traité d'anal. chim. à l'aide de liq. titrées, 2^e édition française, traduite par *C. Fothergill*, p. 604.]

nate. Les réactions qui se produisent dans cette opération sont à peu près les suivantes.

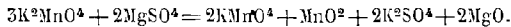
α. Dans la fusion du mélange il se forme du manganate de potassium et du chlorure de potassium :



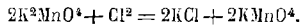
β. Lors de la dissolution du produit de la fusion, le manganate de potassium se décompose en hydrate de potasse, hydrate de peroxyde de manganèse et permanganate de potassium :



Par conséquent, il se perd 1/5 de l'acide manganique, par suite de la formation de peroxyde de manganèse. La même chose a lieu lorsque, d'après *Tessié du Motay*, on produit la transformation du manganate de potassium en permanganate par le sulfate de magnésium :



Pour cette raison, l'idée de *Staedeler* de convertir par le chlore le manganate de potassium en permanganate est digne d'attention :



Le chlore peut ici être remplacé par le brome, et l'on obtient alors du bromure de potassium comme produit secondaire.

[*Béchamp* prépare d'abord du manganate de potassium en fondant 100 parties de peroxyde de manganèse en poudre fine et lavé à l'acide azotique avec 120 parties de potasse dissoute dans un peu d'eau, puis il transforme le sel ainsi obtenu en permanganate au moyen de l'oxygène. A cet effet, le manganate potassique, préalablement desséché, est introduit dans une cornue de grès munie d'une tubulure, par laquelle on fait arriver de l'oxygène au moyen d'un tube descendant jusqu'au fond de la cornue. Un tube de verre, adapté au col de celle-ci et plongeant dans un bain de mercure, sert pour indiquer la marche de l'opération. Lorsque l'oxygène n'est plus absorbé, on laisse refroidir, on épuise la masse par l'eau bouillante et l'on fait passer dans la solution un courant d'acide carbonique qui achève la transformation du manganate en permanganate. Au bout de 24 heures on décante et on fait cristalliser. On obtient ainsi avec 100 kilogr. de peroxyde de manganèse, dans une première cristallisation, 55 à 40 kilogr. de permanganate de potassium.

Le *permanganate de sodium* offre les mêmes propriétés que le sel potassique et on le prépare d'après les procédés indiqués pour ce dernier, en remplaçant la potasse par de la soude. On peut aussi l'obtenir, d'après *Tessié du Motay*, en faisant agir l'oxygène de l'air sur le sesquioxyde de manganèse en présence de la soude ; dans ce but, on introduit dans des cornues ellipti-

ques en fonte disposées horizontalement dans un four un mélange à équivalents égaux de sesquioxyle de manganèse (obtenu en traitant par la chaux des résidus de la fabrication du chlore) et de soude caustique, et l'on fait passer un courant d'air à travers la masse chauffée à 400°.]

Usages des permanganates. — Comme désinfectant on se sert généralement d'un mélange de permanganate de potassium et de permanganate de sodium, ou seulement du permanganate de sodium introduit dans l'industrie par *H. B. Condy*, de Londres. Une solution de ce sel constitue le *liquide de Condy* (*Condy's liquid*); un mélange de permanganate de sodium et de sulfate de peroxyde de fer (et *non* de protoxyde) est connu sous le nom de désinfectant de *Khüne*. Le permanganate de potassium n'est pas seulement employé pour désinfecter et blanchir, il sert aussi pour produire le brun de manganèse sur coton et sous le nom de mordant de caméléon pour teindre certaines espèces de bois. Les eaux mères provenant de la cristallisation du permanganate de potassium sont employées à divers usages, ainsi, par exemple, pour éliminer les substances empyreumatiques de l'ammoniaque liquide et de l'eau-de-vie.

[*Tessié du Motay* emploie le permanganate de sodium pour la *fabrication industrielle de l'oxygène*. Son procédé est basé sur les réactions suivantes : Lorsqu'on expose ce sel (ainsi que le permanganate de potassium) à environ 450° dans un courant de vapeur d'eau surchauffée, il perd son oxygène avec production de soude caustique et de peroxyde de manganèse ; en outre, le mélange de ces deux corps, soumis à la même température à l'action d'un courant d'air, régénère le sel primitif, et peut alors fournir encore de l'oxygène sous l'influence de la vapeur d'eau surchauffée. Par suite de ces décompositions et révivifications, la même quantité de permanganate peut fournir indéfiniment de l'oxygène, puisque, en définitive, ce dernier est emprunté à l'air atmosphérique. L'opération s'effectue dans des cornues en fonte semblables à celles dont il a été question précédemment (page 246). Le manganate de soude, mélangé avec de l'oxyde de cuivre, afin d'empêcher le frittage, ayant été introduit dans les cornues, on fait arriver dans celles-ci la vapeur d'eau destinée à le décomposer ; avant de pénétrer dans les cornues, cette vapeur passe dans des appareils surchauffés, qui élèvent la température à environ 450°. L'oxygène dégagé du permanganate, entraîne avec lui une grande quantité de vapeur d'eau, que l'on condense dans un réfrigérant, avant de recevoir le gaz dans le gazomètre où il doit être emmagasiné. L'air auquel doit être emprunté l'oxygène nécessaire pour la régénération du permanganate est injecté dans les cornues, après avoir été privé d'acide carbonique, à l'aide d'un ventilateur mis en mouvement par une machine à vapeur. Ce procédé de fabrication de l'oxygène, qui a été employé ou s'emploie sur une grande échelle à Comines près Lille, à Pantin près Paris, à New-York, à Bruxelles et à Vienne, est le plus économique de ceux actuellement connus. Le prix de revient d'un mètre cube de gaz ainsi obtenu est d'environ 40 à 45 centimes.]

ALUMINIUM

(Al = 27,4; densité = 2,5).

Extraction de l'aluminium. — L'aluminium, sous forme d'alumine (oxyde d'aluminium), fait partie, comme on le sait, des éléments les plus répandus à la surface du globe; il a été découvert en janvier 1827 par *Wöhler*, de Göttingue, et préparé par réduction du chlorure d'aluminium à l'aide du potassium. *H. Deville* s'est occupé depuis 1855 de la préparation de l'aluminium et il a trouvé qu'il était beaucoup moins facilement oxydable qu'on ne l'avait pensé jusqu'ici, qu'en outre il ne s'oxydait pas lorsqu'on le fondait et qu'on le moulait, qu'il conservait son poli au contact de l'eau bouillante et qu'il n'était pas attaqué par les acides étendus. L'espérance que donnait *H. Deville* dans ses mémoires (1854-1856) de voir l'aluminium, si généralement répandu dans la nature, acquérir une grande importance industrielle, détermina l'empereur Napoléon III à faire préparer en grand ce métal à ses frais, opération qui fut faite à Javel, près Paris. Il existe maintenant en France deux fabriques d'aluminium (à Salyndres dans le Gard et à Amfreville près Rouen), et deux en Angleterre (à Washington, près Newcastle sur la Tyne, et à Battersea, près de Londres).

La production de l'aluminium s'est élevée en 1874 à 1,750 kilogrammes, ainsi répartis :

France	1,000 kilogr.
Angleterre.	750 »

On prépare l'aluminium en décomposant le *chlorure de sodium* et *d'aluminium* par le *sodium*.

[*a. Fabrication du sodium d'après H. Deville.* On mélange aussi intimement que possible 1,000 kilogrammes de carbonate de sodium sec, 450 kilogrammes de houille de Charleroi et 175 kilogrammes de carbonate de calcium pur desséché et pulvérisé. Le mélange, après avoir été calciné au rouge vif afin de diminuer son volume, est introduit dans des cartouches de toile ou de papier, et celles-ci sont chauffées dans des cylindres en tôle forte T (fig. 70 et 71) revêtus d'un lut argileux et fermés à leurs extrémités P et O au moyen d'obturateurs en fonte que l'on peut enlever à volonté. Ces cylindres sont disposés au nombre de deux ou trois au-dessus d'un foyer partagé en deux parties égales par un petit mur sur lequel ils s'appuient (fig. 70); la porte K (fig. 71) sert pour charger le combustible, et pendant l'opération elle est fermée par ce dernier, que l'on accumule sur la plaque de fonte M. La flamme contourne les cylindres T, arrive au-dessous de la voûte V et se rend dans la cheminée, après avoir traversé le four à réverbère F, séparé du foyer par le pont de chauffe A et dans lequel s'effectue la calcination du mélange avant son introduction dans les cylindres. Lorsque

la température de ceux-ci s'est élevée au rouge-blanc, on y introduit les cartouches, et l'on ferme immédiatement l'orifice de chargement O. Au bout

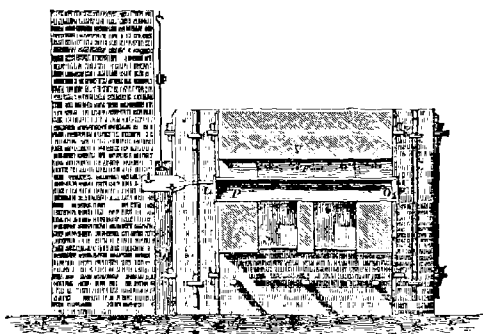


Fig. 70. — Appareil Deville pour la fabrication du sodium (coupe transversale).

de quelque temps, la flamme qui se dégage par l'orifice D, dont est muni l'obturateur P, prend la teinte jaunâtre caractéristique du sodium; c'est

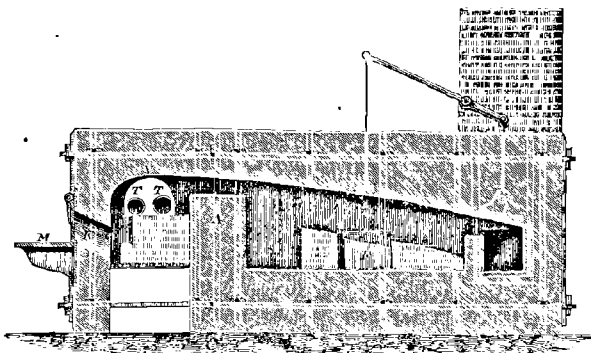


Fig. 71. — Appareil Deville pour la fabrication du sodium (coupe longitudinale).

alors qu'on adapte dans cet orifice un petit tube qui porte un réfrigérant aplati placé de champ et formé de deux plaques de fer minces A et A' (fig. 72), fixées l'une sur l'autre au moyen de pinces, de manière à ne laisser entre elles qu'un intervalle de 5 millimètres. Le sodium condensé dans le réfrigérant sort de celui-ci à l'état liquide par l'orifice dont il est muni à son angle intérieur, et est reçu dans un vase en fonte rempli d'huile de naphte ou d'huile lourde de schiste. La température à laquelle il faut chauffer les cylindres pour obtenir la réduction du sodium serait, d'après Rivot, inférieure à celle qui est nécessaire pour l'extraction du zinc d'après le système belge. L'opé-

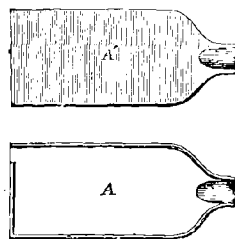


Fig. 72. — Réfrigérant de l'appareil Deville.

ration dure environ deux heures à partir du moment où apparaissent les flammes jaunâtres. Le métal recueilli dans le vase de fonte est refondu sous une couche d'huile de schiste, puis moulé dans des lingotières et conservé dans ce liquide. Le sodium ainsi obtenu revient à environ 10 fr. le kilogramme.

b. Fabrication du chlorure de sodium et d'aluminium. On prépare le chlorure de sodium et d'aluminium en soumettant à l'action du chlore un mélange d'alumine pur, de sel marin et de charbon.

(On peut obtenir de l'alumine tout à fait convenable pour la préparation du chlorure de sodium et d'aluminium d'après la méthode suivante. On calcine de la bauxite en poudre avec du carbonate de sodium, on dissout dans l'eau l'aluminate de sodium ainsi produit, et on décompose ce dernier par un courant d'acide carbonique, qui sépare le carbonate sodique et précipite l'alumine; celle-ci est ensuite lavée, séchée, puis calcinée. Cette méthode donne un produit beaucoup plus pur que celle qui consiste à décomposer par la chaleur l'alun d'ammoniaque ou le sulfate d'alumine du commerce; elle est employée dans l'usine de Salindres. Voy. *Fabrication de l'alun.*)

Les matières solides nécessaires pour la préparation du chlorure de sodium et d'aluminium, réduites en poudre et mélangées dans les proportions suivantes :

Alumine.	100
Sel marin	120
Charbon de bois	40

sont agglutinées avec un peu d'eau et réduites en boulettes que l'on dessèche dans une étuve à 100-150°. On introduit ces boulettes dans une cornue cylindrique en terre réfractaire (WX, fig. 73) disposée verticalement dans

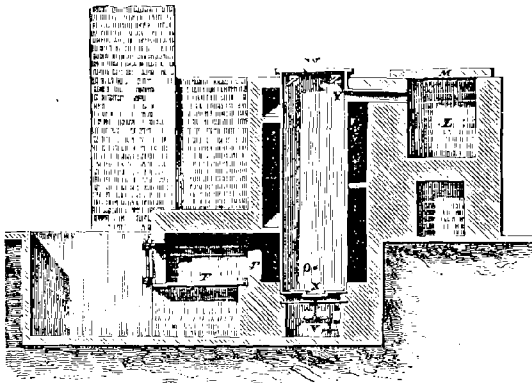


Fig. 73. — Appareil pour la préparation du chlorure de sodium et d'aluminium.

un four chauffé par la flamme d'un foyer latéral, dans lequel F est la grille et P le pont de chauffe. Pendant l'opération, le cylindre est fermé supérieurement par un couvercle ZZ, luté avec de l'argile, et son orifice inférieur X est également fermé hermétiquement au moyen d'un obturateur maintenu

par la vis V. Dans l'orifice O, pratiqué à la partie inférieure du cylindre, qui est muni en ce point d'un ajutage en terre, on introduit un tuyau de plomb par lequel on fait arriver un courant de gaz-chlore. En présence de ce gaz l'alumine, au contact du charbon, perd son oxygène, qui s'unit à ce dernier pour former de l'oxyde de carbone et se transforme en chlorure d'aluminium, lequel se combine avec le sel marin pour donner naissance à du chlorure d'aluminium et de sodium. Le chlorure double formé se dégage par l'orifice Y du cylindre et est amené par une tubulure dans la chambre en maçonnerie L, fermée par la plaque mobile M, où sa condensation s'opère; cette chambre, dont l'intérieur est revêtu de faïence, est maintenant remplacée par un vase en terre recouvert d'un dôme de même matière et surmonté d'un tuyau pour le dégagement du gaz. Lorsque le chlorure de sodium et d'aluminium s'est pris en masse par le refroidissement, on le casse en morceaux et on le conserve dans des vases fermés.

c. Réduction de l'aluminium. La décomposition du chlorure de sodium et d'aluminium par le sodium s'effectue dans un four à réverbère disposé de façon que la flamme, tout d'abord employée à chauffer la sole et la voûte du four peut, pendant la réduction, être conduite directement dans la cheminée au moyen de deux carneaux ménagés dans l'autel. Ces conduits, fermés au moyen de registres au commencement de l'opération, sont ouverts plus tard afin de livrer passage à la flamme, dont l'accès dans le four est alors intercepté par un autre registre, à l'aide duquel on ferme l'ouverture comprise entre l'autel et la voûte. La sole du four est elliptique et inclinée vers l'extrémité opposée au foyer; elle se termine en ce point par une rigole en fonte par laquelle se fait la coulée du métal. Enfin, par l'ouverture postérieure du four, fermée par une porte mobile, on peut brasser les matières; celles-ci sont chargées par un trou pratiqué dans la voûte au niveau du milieu de la sole.

Lorsque le four a été chauffé au rouge-blanc, on intercepte la flamme et l'on jette rapidement sur la sole le chlorure double mélangé avec le sodium et de la cryolithe (fluorure d'aluminium et de sodium naturel, $AlF_3 + 3NaF$, qui agit comme fondant) dans les proportions suivantes :

Chlorure d'aluminium et de sodium.	110 kilogr.
Sodium.	40 »
Cryolithe	35 »

Il se produit une réaction très-vive accompagnée d'un bruit sourd, et lorsqu'elle est terminée, on rétablit le courant normal afin de permettre à la masse de fondre et à l'aluminium de se rassembler sur la sole. On fait d'abord écouler les scories (chlorure de sodium mélangé avec du fluorure d'aluminium), puis l'aluminium, que l'on recueille dans un vase en fonte pour le couler ensuite en lingots. Le métal ainsi obtenu doit encore être refondu deux ou trois fois pour être complètement débarrassé des scories qu'il a pu entraîner. Avec un mélange dans les proportions indiquées précédemment, on obtient 10 kilogrammes d'aluminium métallique.]

H. Rose, de Berlin, n'employa pas dans ses expériences le chlorure d'aluminium préparé artificiellement, mais il se servit du fluorure d'aluminium et de sodium naturel (*cryolithe*). Lorsqu'on traite à chaud la cryolithe par le sodium, il se forme de l'aluminium et du fluorure de sodium, et ce dernier à l'aide d'un traitement par la chaux caustique se transforme en soude caustique et fluorure de calcium. On a aussi essayé dernièrement de préparer l'aluminium avec la *bauxite*.

Propriétés de l'aluminium. — Lorsqu'il est bien poli, l'aluminium a une couleur blanc-gris, qui tient le milieu entre celle de l'étain et celle du zinc; il a un poids spécifique de 2,56 ou 2,66, suivant qu'il est coulé ou laminé; il est plus dur que l'étain, mais plus mou que le zinc et le cuivre, et presque aussi dur que l'argent fin; il est très-sonore; il n'est pas très-flexible; sa cassure est rugueuse, finement granuleuse; il est facile à limer, mais il graisse la lime comme l'étain ou le plomb. Sous le marteau il est assez malléable; cependant lorsqu'on l'amincit un peu fortement il s'y produit de nombreuses fentes. Il peut être réduit en lames; sous cette forme, il se brise facilement, il est très-peu flexible, il n'est pas sensiblement élastique. Une lame d'aluminium de la minceur d'une feuille de papier peut être courbée plusieurs fois de côté et d'autre avant de casser. Il peut aussi, comme l'or et l'argent, être réduit par le battage en feuilles extrêmement minces (aluminium en feuilles) qui sont employées à la place des feuilles d'argent. Il ne peut être que difficilement transformé en fils. Il se conserve très-bien à l'air et il supporte même la chaleur rouge sans s'oxyder considérablement, cependant il se forme à sa surface une mince pellicule d'alumine, qui lors de la fusion et du moulage rend difficile la réunion des particules métalliques. C'est pour cette raison que l'on se sert d'un fondant, et dans ce cas le chlorure de potassium est celui qui convient le mieux. Le point de fusion de l'aluminium est à environ 700°. Il se dissout dans l'acide chlorhydrique et la lessive de potasse ou de soude en produisant un dégagement tumultueux d'hydrogène. L'acide azotique étendu ou concentré employé à chaud et à froid est sans action sur ce métal. L'aluminium ne s'amalgame pas; avec l'étain il forme un alliage assez dur, qui est ductile; avec le cuivre il donne le *bronze d'aluminium* (composé de 90 ou 95 pour 100 de cuivre et de 10 ou 5 pour 100 d'aluminium; voy. p. 112); cet alliage est employé à cause de sa couleur analogue à celle de l'or. De même que le fer et le zinc, l'aluminium ne s'allie pas avec le plomb. La pureté de l'aluminium du commerce est toujours altérée par du silicium et du fer. On a trouvé jusqu'à 0,7 pour 100 de silicium et 4,6 à 7,5 pour 100 de fer: un fil d'aluminium contenait 5,7 pour 100 de silicium et 4,6 pour 100 de fer¹.

Usages de l'aluminium. — L'état actuel de l'industrie de l'aluminium, tel qu'il a pu être jugé à l'Exposition internationale de Paris en 1867, et notamment à celle de Vienne en 1875, ne permet pas d'accorder pour le

¹ *Rammelsberg* a trouvé (1868) dans une espèce d'aluminium préparée avec de la cryolithe et du sodium dans un creuset de porcelaine 10,46 p. 100 de silicium! La préparation de l'aluminium pur serait par conséquent encore un problème.

moment à l'aluminium une grande importance industrielle. Quelques-unes de ses applications ne sont pas cependant sans offrir un certain intérêt. Ainsi, par exemple, aussitôt que ce métal a été connu, on s'est demandé s'il ne pourrait pas être employé pour frapper des monnaies. A cause de sa légèreté et de sa propreté, une telle monnaie serait très-agréable, et la fabrication des fausses monnaies deviendrait impossible, car aucun autre métal susceptible d'être employé pour cet usage n'a un poids spécifique aussi faible. On y arrivera sans doute avec le temps; mais actuellement il y a encore de trop nombreuses modifications à apporter dans les conditions de la fabrication, et il existe de trop nombreuses différences entre les divers pays sous le rapport de l'extraction du métal. On pourrait ajouter qu'un métal qui se dissout facilement dans la lessive des savonniers n'offre pas le caractère d'un métal noble indispensable pour l'argent (abstraction faite de la monnaie billon), qu'il faut que le métal des monnaies soit tout à fait convenable pour d'autres usages, s'il doit toujours être estimé; que surtout aucune influence extérieure, pas même la dissolution par les acides, etc., ne peuvent occasionner la perte de l'or et de l'argent, puisque à l'aide de procédés faciles, ces métaux peuvent être régénérés à peu de frais, mais qu'au contraire l'aluminium transformé en alumine est complètement dépourvu de valeur et que pour sa régénération il faut tout autant de dépense que pour sa préparation première. En outre, il ne faut pas oublier que l'or et l'argent doivent presque uniquement leur grande valeur à leur rareté dans la nature; mais l'aluminium pourrait être préparé sans difficulté dans toute fabrique de produits chimiques. Par conséquent la fabrication des monnaies avec l'aluminium serait une entreprise en contradiction avec les conditions fondamentales des systèmes monétaires; et si déjà la monnaie russe de platine n'a pas pu être conservée, la monnaie d'aluminium aurait encore cent fois moins de chance de se maintenir. Mais l'aluminium a déjà été employé assez fréquemment pour la confection de monnaies de billon (comme *Cl. Winkler* l'a proposé avec beaucoup de raison en 1875), de médailles commémoratives, de médailles de prix pour les expositions, de jetons, de fiches et de poids, car il est éminemment propre à tous ces usages à cause de sa malléabilité et de son inaltérabilité au contact de l'air, et surtout parce qu'il n'est pas attaqué par le gaz d'éclairage et les émanations des fosses d'aisances, qui noircissent si rapidement l'argent, le cuivre et leurs alliages. Il n'y a aucune objection sérieuse à opposer à ces applications; mais les objets dont il vient d'être question seront préférés presque exclusivement par les amateurs de curiosités. Des médailles de britannia-metal argentées par l'électricité paraissent du reste beaucoup plus belles que les médailles d'aluminium au moins vingt fois aussi chères, et elles suffisent certainement pour celui qui désire avoir des objets ayant l'aspect de l'argent sans dépenser la somme que coûteraient ces objets s'ils étaient en argent. La fabrication des bijoux s'est promptement emparée de l'aluminium, dont la légèreté est extrêmement précieuse lorsqu'il s'agit de confectionner des bracelets, des boucles d'oreilles, etc., et qui en outre, par la

facilité avec laquelle il peut être moulé et ciselé, par sa malléabilité sous le marteau, par son éclat inaltérable, par son beau mat et même par sa couleur, qui rehausse celle de l'or, constitue un excellent succédané de l'argent dans tous les cas où l'or ne doit pas être exclusivement la matière du bijou. — Il semble que l'aluminium pourrait jouer dans la fabrication des bijoux un rôle analogue à celui que joue maintenant le platine, notamment pour enjoliver les objets d'or; les bijoux faits seulement avec de l'aluminium ne sauraient trouver plus d'amateurs que ceux de platine, parce que leur couleur n'est pas suffisamment belle. Pour la même raison il ne faut pas s'attendre à ce qu'il fasse une concurrence sérieuse à l'argent, et si par hasard on voulait argenter l'aluminium, on n'aurait aucune raison pour le préférer à l'argent et au britannia-metal beaucoup meilleur marché. Un fabricant de Paris a reconnu l'avantage qu'il pourrait retirer du nouveau métal; il l'emploie sous différentes formes : en incrustations, en doublages pour les compartiments des nécessaires, en couvercles pour les vases de verre, en vases et ustensiles de toute nature; il veut même le substituer au cristal pour donner aux nécessaires de voyage une très-grande légèreté. Un pas de plus, et l'on arrive à confectionner en aluminium massif des objets moulés, ciselés, guillochés ou damasquinés, tels que tabatières, boîtes, étuis, etc. Des cachets, des porte-plumes, des garnitures d'encriers, des presse-papier, des porte-cigares, des boutons de chemises, des ustensiles de chasse, des têtes de cannes et de cravaches, des dés à coudre, des objets de harnachement et de sellerie, des statuettes, des flambeaux, des candélabres, des ornements de pendules, des coupes, des vases et mille autres articles peuvent encore être fabriqués avec l'aluminium. La dorure élargira encore beaucoup le cercle des applications de ce métal. On fait déjà avec l'aluminium des clefs, des lames de couteaux à dessert, des manches de couteaux et de fourchettes, des cuillers, des fourchettes, des anneaux de serviette, des montures de lunettes, des garnitures de lunettes de spectacle, des sextans, des instruments de nivellement, etc. — Il est certain que l'on peut faire avec l'aluminium tous les objets précédents, et beaucoup d'autres encore, mais nous sommes persuadé qu'en présence du prix élevé de ce métal — le kilogramme coûte encore (1875) 75 à 90 francs — la plupart des amateurs disparaîtront, aussitôt que l'attrait de la nouveauté n'existera plus. Pour un emploi durable et général, l'aluminium, vu son prix encore élevé, n'est pas un métal suffisamment beau. L'horlogerie, la fabrication des instruments de musique et de chirurgie, la confection des appareils dentaires, pourraient trouver de grands avantages dans l'emploi de l'aluminium.

MAGNÉSIUM

(Mg = 24; densité = 1,743).

Propriétés et extraction du magnésium. — Le magnésium, qui se trouve en quantités inépuisables sous forme de chlorure de magnésium,

dans l'eau de la mer et dans la carnallite, sous forme de sulfate de magnésium dans la kiésérite, sous forme de carbonate dans la dolomie et qui en outre constitue à l'état de silicate l'élément principal d'un grand nombre de roches, a été depuis quelques années mis, comme l'aluminium, au nombre des métaux que l'industrie peut utiliser. Il est blanc d'argent; sa cassure fraîche est tantôt un peu cristalline, tantôt finement granuleuse ou même fibreuse. Il a une dureté à peu près égale à celle du spath calcaire, et se ternit un peu à l'air, mais pas plus rapidement que le zinc et comme pour ce dernier l'altération ne pénètre pas profondément. Son point de fusion est voisin de celui du zinc (à peu près à 408°). Il s'enflamme un peu au-dessus de son point de fusion et il brûle avec une lumière blanche éclatante en donnant naissance à de la magnésie. L'intensité de la lumière du magnésium brûlant dans l'oxygène est à peu près cinq cents fois plus grande que celle de la flamme d'une bougie. Il peut aussi être étiré en fils. Son poids spécifique est égal à 1,745. Il peut être facilement limé, foré, scié et réduit en feuilles par le battage, mais il est à peine plus ductile que le zinc à la température ordinaire. Il se transforme en vapeurs à peu près à la même température que le zinc (à environ 1020°), et il entre en ébullition comme ce dernier. Le magnésium fondu est pâteux, peu mobile et difficile à mouler. Pour le moment le magnésium est seulement employé à l'état de fils, dont la combustion dans une flamme de gaz ou d'hydrogène donne la lumière de magnésium, que l'on peut utiliser dans la photographie pour produire des signaux et pour l'éclairage (des phares notamment). Dans la guerre de l'Angleterre contre le roi d'Abyssinie Théodoros (1868), on s'est beaucoup servi de la lumière de magnésium. En outre, on a proposé de le substituer au zinc dans la fabrication du laiton et de l'allier avec le zinc pour la préparation de certains mélanges pyrotechniques. La poudre du magnésium pur est très-recherchée en pyrotechnie à cause des feux blancs brillants qu'elle produit. Le magnésium que l'on rencontre dans le commerce n'est jamais chimiquement pur comme le montrent les analyses suivantes (1872). On y a trouvé :

	MAGNÉSIUM ANGLAIS.	MAGNÉSIUM FRANÇAIS.
Magnésium	96,581	92,557
Aluminium.	0,542	»
Fer.	0,083	5,686
Charbon.	0,120	0,091
Silicium.	2,509	1,880
	<hr/>	<hr/>
	99,825	99,994

On prépare le magnésium par un procédé tout à fait analogue à celui qui est employé pour l'aluminium; on réduit, en la chauffant avec le sodium, une combinaison de magnésium convenablement choisie, telle que par exemple le chlorure de magnésium (d'après *Bunsen, Deville et Caron*), le fluorure de magnésium et de sodium (*Tissier*), le chlorure de magnésium et de sodium (*Sonstadt*), la tachydrite (chlorure de magnésium et de calcium, *H. Schwartz*), la carnallite (chlorure de magnésium et de potassium, *Rei-*

chard). *Petitjean* propose de préparer le magnésium en faisant agir un hydrogène carboné sur le sulfure de magnésium ou en fondant ce dernier avec de la limaille de fer. On ne sait pas encore si l'on doit prendre en considération la proposition de *Marquart* de préparer le magnésium en distillant avec du charbon dans des cornues à zinc la dolomie ou la magnésite.

[Pour préparer le magnésium d'après le procédé de *Deville et Caron*, on fait un mélange intime de 600 grammes de chlorure de magnésium fondu, de 480 grammes de fluorure de calcium pulvérisé et de 250 grammes de sodium coupé en morceaux, et on introduit le tout dans un creuset de terre chauffé au rouge, que l'on ferme immédiatement. Lorsque les crépitations qui se produisent au bout de quelques instants ont cessé, on retire le creuset du feu, on le découvre et on brasse la masse avec une tige de fer pendant qu'elle se refroidit, afin de rassembler le magnésium fondu en un seul culot qui vient surnager la scorie. Pour réunir le métal en lingots, on fond les culots avec un mélange de chlorure de magnésium, de fluorure de calcium et de sel marin. Le magnésium ainsi obtenu n'est pas pur, il contient du charbon, du silicium et de l'azoture de magnésium; pour le purifier, on le soumet à la distillation en le chauffant au rouge vif, au milieu d'un courant d'hydrogène, dans une nacelle en charbon de cornue, placée elle-même dans un tube de même matière. On obtient ainsi avec 600 grammes de chlorure de magnésium environ 45 grammes de magnésium.]

Le magnésium est préparé en grand à Manchester, par la *Magnesium metal company*, dirigée par *Mellor*, et par l'*American magnesium company* de Boston. La fabrique anglaise produit annuellement environ 2,250 kilogrammes de magnésium et la fabrique américaine à peu près 1,500 kilogrammes.

APPLICATIONS INDUSTRIELLES DE L'ÉLECTRO-CHIMIE

Une des propriétés les plus remarquables du courant électrique est assurément celle qu'il possède de décomposer certaines combinaisons en leurs éléments constituants, lesquels se séparent aux endroits où le courant pénètre dans le corps à décomposer; l'un des éléments se trouve à l'entrée du courant électrique dans le liquide et l'autre à sa sortie. La science et l'industrie ont tiré de cette propriété des avantages immenses et l'on doit encore s'attendre à des découvertes d'une très-grande importance. La décomposition d'une combinaison par l'électricité dynamique est nommée *électrolyse*. Un corps qui jouit de la propriété d'être décomposé par l'électricité constitue ce qu'on appelle un *électrolyte*; les points d'entrée et de sortie sont les *électrodes*: le point d'entrée ou le pôle positif est l'*anode*, et le point de sortie ou le pôle négatif constitue le *catode*; on appelle *iones* les éléments du corps décomposé par l'électricité, et l'élément séparé à l'anode (au pôle +) porte le nom d'*anion*, tandis que celui qui se rend au catode s'appelle le *cassion*. Un courant électrique qui peut produire l'électrolyse d'une molé-

cuve d'eau est également capable de décomposer une molécule de toute autre combinaison binaire à travers laquelle il passe. Il résulte de là que les poids des corps décomposés par le courant électrique sont entre eux comme les équivalents chimiques de ces corps.

Cette loi a été établie par *Faraday*, elle est connue sous le nom de *loi électrolytique*. La physique apprend que les corps qui se rendent à l'anode (au pôle +) sont *électro-négatifs*, parce que les électricités de nom contraire s'attirent et que celles de même nom se repoussent. Les corps qui se rendent au cathode (au pôle —) sont par conséquent *électro-positifs*. Comme l'eau est le dissolvant ordinaire des corps, ses éléments sont fréquemment en jeu dans l'électrolyse et donnent lieu à des phénomènes secondaires. Ainsi, par exemple, le sulfate de cuivre donne à l'anode de l'oxygène et au cathode du cuivre métallique, parce que l'oxyde de cuivre qui se rend à ce dernier pôle est réduit à l'état métallique par l'hydrogène de l'eau qui arrive au même pôle. Au contraire, l'oxygène devenu libre à l'anode se combine avec le zinc qui se trouve à ce même pôle et sert de conducteur, et il se forme de l'oxyde de zinc, lequel s'unit à l'acide sulfurique pour donner naissance à du sulfate de zinc. Pour chaque équivalent de cuivre (= 63,4), qui est précipité, il se dissout un équivalent de zinc (= 65,2). Si au lieu du sulfate de cuivre on emploie des dissolutions convenablement préparées d'or, d'argent, etc., on peut aussi dorer, argenter, etc., par voie galvanique. Parmi les applications industrielles de l'électrolyse nous citerons les suivantes.

1° **Galvanoplastie.** — Comme on l'a dit plus haut, le cuivre réduit par l'hydrogène se dépose au cathode sous forme cohérente. En laissant l'opération se continuer, on obtient une couche de cuivre assez épaisse pour être séparée de la surface du moule sur lequel elle s'est déposée, et qui représente une empreinte de ce moule. C'est sur ce fait que repose la *galvanoplastie*, qui a été découverte, en 1839, par *Jacobi* de Saint-Petersbourg et presque en même temps par *Spencer* de Liverpool. Cet art a été ensuite perfectionné par *Becquerel*, *Elsner*, *Smée*, *Ruolz*, *Elkington*, *Christofle*, *Bouilhet*, *H. Meidinger*, *Klein*, *Oudry*, *Feuquières*, *Braun*, *Varrentrapp*, etc.

La *solution métallique*, qui est employée pour la préparation des empreintes galvanoplastiques, est toujours une solution saturée de sulfate de cuivre. Le moule (le modèle ou la matrice), sur lequel le dépôt doit avoir lieu, ne doit pas être fait avec un métal qui est attaqué par la solution de sulfate de cuivre; ainsi il ne doit pas être en étain, en zinc ou en fer. Quelquefois on emploie du cuivre qui a été recouvert (par voie humide) d'une mince couche d'argent. On se sert plus fréquemment de moules en plâtre et en gutta-percha. Afin d'obtenir un courant uniforme, il est essentiel d'amalgamer le zinc qui se trouve au pôle électropositif. Pour effectuer l'amalgamation, on plonge le zinc dans l'acide chlorhydrique, puis on fait tomber dessus quelques gouttes de mercure et à l'aide d'une brosse on étend ce métal à la surface du zinc.

Reproduction des planches en cuivre. Pour reproduire des planches en

cuire par voie galvanique on se sert de l'appareil suivant. Au fond d'une auge en bois, dont les joints sont garnis avec de la résine, on place la planche gravée, sur laquelle le cuivre doit se déposer. Au-dessus de cette plaque est placé un châssis en bois dont le côté inférieur est fermé avec une vessie, du parchemin ou une plaque d'argile poreuse (diaphragme). Immédiatement au-dessus du châssis se trouve une plaque de zinc, qui à l'aide d'une bande de plomb est en communication avec la planche gravée. Dans l'auge on verse une dissolution saturée à froid de sulfate de cuivre, que l'on maintient saturée en y plongeant quelques fragments du même sel. Dans l'intérieur du châssis on verse une solution concentrée de sulfate de zinc. La galvanoplastie est devenue très-importante pour la reproduction des matrices des fonderies de caractères, des planches stéréotypes, des gravures sur bois, des cachets, pour reproduire fidèlement et à bon marché des objets d'art (objets massifs, statues, monuments, écrins, presse-papier, anneaux de serviettes, flambeaux, coupes, vases, etc.).

Christofle a appliqué récemment la galvanoplastie à la confection de ses *bronzes incrustés*, qui ne sont autre chose que des objets de bronze ou de cuivre massifs sur lesquels sont déposés par l'électricité des ornements d'or et d'argent.

Reproduction des médailles. Pour reproduire par la galvanoplastie des médailles et d'autres petits objets analogues, on emploie quelques éléments d'une pile faible. Au catode on fixe dans la position verticale la plaque sur laquelle le précipité doit se faire, et vis-à-vis d'elle, et également dans la position verticale, la plaque qui est destinée à fournir la matière de la nouvelle plaque. A mesure que du métal se précipite au catode, il s'en dissout à l'anode, de telle sorte que le liquide offre toujours sa même concentration. Les substances ne conduisant pas l'électricité que l'on veut reproduire par la galvanoplastie, comme les empreintes de plâtre, de cire, de paraffine ou d'acide stéarique sont rendues conductrices à la surface avec du graphite, du bronze d'or ou d'argent, ou du fer oxydulé; ainsi on peut de cette manière précipiter du cuivre sur le plâtre ou l'acide stéarique. Le plâtre, avant d'être recouvert de graphite, doit être plongé dans de la paraffine ou de l'acide stéarique, afin qu'il ne puisse pas absorber les liquides. La gutta-percha se recommande pour la confection des moules : cette substance a la propriété de se ramollir dans l'eau bouillante en produisant une masse pâteuse plastique à laquelle on peut par compression dans un moule donner toutes les formes, et après le refroidissement elle conserve la forme exacte du moule dans lequel elle a été comprimée; les moules en gutta-percha doivent aussi être rendus conducteurs de l'électricité avec du graphite, etc. — Pour obtenir un dépôt de cuivre tenace et malléable, *v. Kobell* a proposé d'ajouter à la solution de sulfate de cuivre du sulfate de zinc et du sel de Glauber. — Le cuivre n'est précipité galvaniquement à l'état cohérent que si la solution de vitriol bleu est employée à un degré de concentration convenable et si en outre le courant électrique est exactement suffisant pour décomposer la solution métallique, mais non l'eau. Si à côté

du métal séparé il se dégage aussi de l'hydrogène au catode, le métal ne se dépose pas à l'état cohérent, mais sous forme d'une poudre de couleur foncée.

2° **Dorure, argenture, etc., par voie galvanique.** — Pour dorer par voie galvanique des objets de cuivre, de bronze, de laiton, etc., il faut que leur surface soit parfaitement décapée. Le décapage s'effectue en plongeant l'objet dans une lessive de soude bouillante qui enlève la graisse et la crasse des parties creuses. On se sert généralement pour la dorure, de même que pour l'argenture, d'une pile et d'une auge contenant le liquide à décomposer; la pile de *Smée*, qui se compose d'une lame d'argent platinée entourée d'une lame de zinc amalgamée, est maintenant celle que l'on emploie le plus fréquemment. Les éléments de cette pile sont suspendus dans des vases de plomb brayés intérieurement. Le *liquide à décomposer* est la combinaison du cyanure de potassium avec l'or ou l'argent. Une dissolution aqueuse de cyanure de potassium a la propriété de dissoudre de l'or métallique finement divisé, de l'oxyde d'or, du chlorure d'or ou du chlorure d'argent et de former un cyanure double, dont la solution constitue le meilleur liquide pour la composition des bains de dorure ou d'argenture. Les objets à dorer ou à argenter sont suspendus dans l'auge renfermant le bain au moyen d'un fil métallique, qui est en communication avec le pôle positif de la pile. Un deuxième fil métallique communique avec le pôle négatif et se termine dans l'auge par une lame de platine. A la place des fils on peut très-bien se servir de cordes de fils. L'opération de la dorure ou de l'argenture galvanique ne dure que quelques minutes; c'est pour cela qu'on ne suspend pas l'anode, mais qu'à l'aide de la main on lui imprime un mouvement de va-et-vient dans la dissolution, afin que la dorure se produise d'une manière uniforme. Au lieu de l'anode de platine, il est convenable d'employer des lames d'or ou d'argent, qui sont dissoutes peu à peu par le cyanogène mis en liberté; cette modification a pour but de maintenir toujours égale la richesse de la solution en or ou en argent.

Solution d'or. Pour préparer une *solution d'or* convenable, on emploie 100 grammes de cyanure de potassium par litre d'eau distillée. Pour cette quantité de liquide, on dissout 7 grammes d'or fin dans l'eau régale, on évapore à sec la solution au bain-marie avec précaution, on dissout le résidu dans un peu d'eau distillée et l'on ajoute le liquide à la solution de cyanure de potassium. — Comme la solution du chlorure d'or, qui se forme lorsqu'on dissout de l'or dans l'eau régale, peut encore, malgré l'évaporation, contenir de l'acide libre, dont l'action sur la solution de cyanure de potassium a pour effet de dégager de l'acide cyanhydrique, on a proposé de précipiter l'or de cette dissolution au moyen du sulfate de fer, de rassembler sur un filtre l'or finement divisé, de le laver avec de l'eau distillée et ensuite de faire tomber le métal dans la solution de cyanure de potassium chauffée, où il entre en dissolution. D'après *Braun*, on dissout l'or dans l'eau régale, on ajoute une solution de sel marin (10 parties de sel marin pour 3 parties d'or), on évapore à sec le liquide préalablement séparé par filtration du chlorure d'argent précipité, on dissout le résidu dans l'eau

bouillante et l'on précipite la solution avec un excès d'ammoniaque. On lave le précipité (or fulminant) et on le dissout dans une quantité suffisante de cyanure de potassium. D'après le duc de *Leuchtemberg*, il est convenable d'ajouter de la potasse caustique à la solution d'or. *Elsner* se sert à la place du cyanure de potassium du prussiate de potasse, qui avait déjà été proposé par *Elkington* et *Ruolz*. Dans ce but, on dissout 28 grammes d'or laminé dans l'eau régale, on évapore la solution à sec au bain-marie, on dissout le résidu dans l'eau et on ajoute à la solution 210 grammes de magnésie réduite en bouillie avec un peu d'eau. L'aurate de magnésie qui a pris naissance est lavé sur un filtre avec de l'eau et ensuite traité par l'acide azotique qui dissout la magnésie et laisse l'oxyde d'or. Après un lavage suffisant, l'or est dissous dans une solution de 500 grammes de prussiate de potasse dans 4 litres d'eau.

Solution d'argent. Pour préparer la solution pour l'*argenteure* galvanique, on ajoute dans une solution de cyanure de potassium (100 grammes de cyanure par litre d'eau) du chlorure d'argent bien lavé et fraîchement précipité, jusqu'à ce que le liquide ne puisse plus en dissoudre, et l'on étend la liqueur avec son volume de solution de cyanure de potassium. On recommande aussi une solution de 1 partie de cyanure d'argent dans 100 parties d'eau.

L'argenteure galvanique peut être pratiquée directement et avec succès sur le cuivre, le métal des cloches, le laiton, le tombac, la fonte et le fer; l'étain et l'acier poli doivent, au contraire, être préalablement cuivrés galvaniquement, si l'on veut que l'argenteure soit durable; dans tous les cas le zinc doit être d'abord recouvert d'une couche de cuivre. On recherche beaucoup maintenant les objets fabriqués avec de l'argentan et du britanniametal et argentés par l'électricité; cette sorte de métal se rencontre dans le commerce sous le nom d'alfénide (argent de Chine; voyez page 116). Sur une surface de métal de 1 mètre carré on a précipité de 1 à 22 grammes d'argent et même 240 grammes; l'épaisseur de la couche d'argent s'élevait, par conséquent, à $1/9400$, $1/450$, $1/42$ de millimètre. En Angleterre on recouvre quelquefois les objets argentés par l'électricité d'une couche de palladium pour les empêcher de noircir sous l'influence des émanations sulfhydriques.

Solution de cuivre. Le liquide le plus convenable pour le *cuivrage galvanique* est une solution d'oxyde de cuivre dans le cyanure de potassium. Pour le préparer on chauffe une solution de sulfate de cuivre avec un peu de potasse et de sucre de raisin, jusqu'à ce qu'il se soit formé un dépôt rouge d'oxydure de cuivre, qu'on lave sur un filtre avec de l'eau distillée et que l'on dissout dans une solution de cyanure de potassium. D'après l'excellente méthode imaginée par *Fr. Weill* (de Paris), pour le cuivrage galvanique de la fonte, de l'acier et du fer, on emploie une dissolution de 350 grammes de sulfate de cuivre, de 1,500 grammes de tartrate de sodium et de potassium (sel de Seignette), et de 400 à 500 grammes de soude caustique dans 40 litres d'eau.

Le procédé d'*Oudry* pour le cuivrage galvanique du fer, qui a été appliqué

à Paris pour recouvrir de cuivre les candélabres à gaz et les fontaines de la place de la Concorde, etc., diffère sur deux points de la méthode ordinaire. D'abord le cuivre n'est pas précipité immédiatement sur le fer, mais celui-ci est préalablement recouvert d'une enveloppe imperméable à l'eau et aux liquides acides, et cette enveloppe est ensuite rendue conductrice de l'électricité avec du graphite; en second lieu la précipitation du cuivre est en général continuée jusqu'à ce qu'il se soit formé une couche de cuivre de 1 ou 2 millimètres d'épaisseur, ce qui rend le cuivrage très-durable. Il est inutile de soumettre la surface des objets qui doivent être cuivrés à un décapage souvent pénible dans le but de la dépouiller de l'oxyde de fer, il suffit seulement de la gratter avec un ciseau et une lime et de la nettoyer avec une brosse de fil de fer. Les objets sont ensuite recouverts de deux couches d'une couleur couvrant bien et séchant rapidement, dont le principe colorant est ordinairement du minium; enfin on étend du graphite avec soin sur cette enveloppe. Dans le cas où une partie quelconque de l'objet est exposée au frottement, cette partie peut, comme cela a lieu par exemple pour le pied des candélabres à gaz de Paris, être revêtue, avant l'application de la couleur, d'une lame de cuivre, qui naturellement n'est pas peinte. Les morceaux de fer ainsi préparés sont maintenant placés dans une solution concentrée de sulfate de cuivre et mis en communication avec un nombre convenable d'éléments galvaniques. Si, par exemple, on veut cuivrer un candélabre à gaz ordinaire, on l'introduit dans un réservoir de bois approprié à sa grandeur et contenant une solution de sulfate de cuivre un peu acide; on place tout autour du candélabre des cylindres de terre poreuse ayant environ 50 centimètres de haut et 12 centimètres de diamètre; ces cylindres renferment de l'acide sulfurique étendu dans lequel plongent des cylindres de zinc, unis les uns aux autres par des fils conducteurs; les deux extrémités et la partie moyenne du candélabre sont mises en communication avec les éléments de zinc. Pour précipiter une couche de 1 millimètre d'épaisseur sur un tel candélabre 4 jours 1/2 sont suffisants. Mais les grandes fontaines de la place de la Concorde qui ont été cuivrées ont dû séjourner dans le bain pendant deux mois. Le prix du cuivrage de pièces de la grosseur des candélabres ordinaires est de 9 francs par kilogramme de cuivre précipité, mais pour de grands objets d'art il peut s'élever jusqu'à 25 francs. Si la couche de cuivre précipité est très-épaisse, sa surface est un peu rugueuse, et il faut par conséquent, si elle doit être tout à fait lisse, l'égaliser un peu avec la lime.

Solution de zinc et d'étain. On peut employer pour le *zingage* du fer une solution de sulfate de zinc. Le fer recouvert d'une couche de zinc porte le nom de *fer galvanisé*; celui qui est ainsi nommé dans le commerce n'est cependant pas recouvert de zinc par voie galvanique, mais par la méthode ordinairement suivie pour le fer zingué. Pour l'*étamage* on se sert comme bain d'une lessive de soude caustique, comme cathode d'une lame de fer et comme anode d'une barre d'étain.

On peut aussi produire un dépôt galvanique avec le fer (*aciérage*); depuis quelques années on a l'habitude de recouvrir de fer (*d'aciérer*, d'après

le procédé indiqué par *Meidinger*) les plaques de cuivre gravées, afin de les faire durer plus longtemps. Dans ce but, on emploie un bain de sulfate de fer et de sel ammoniac. [Suivant *R. Böttger*, la solution suivante serait plus avantageuse : on dissout 10 grammes de ferrocyanure de potassium et 20 grammes de sel de Seignette dans 200 c. c. d'eau distillée, on y ajoute 5 grammes de sulfate ferrique dissous dans 50 c. c. d'eau; il se produit un précipité de bleu de Prusse, que l'on redissout en ajoutant goutte à goutte une lessive de soude caustique, et l'on obtient alors une solution limpide jaunâtre]. On fixe une plaque de fer au pôle zinc et la plaque à acier au pôle cuivre, et on les suspend dans le liquide. Les plaques ainsi aciérées offrent une couleur d'un blanc-gris brillant. Lorsque la couche de fer, qui est très-mince, mais extrêmement dure et capable de supporter 5,000 à 15,000 tirages, est usée, on peut parfaitement acier de nouveau la même plaque sans aucun inconvénient. L'emploi des clichés de fer (préparés d'après les méthodes de *Jacquin*, de *Klein*, de *Feuquières*, de *R. Ienz* et de *Varrentrapp*), et d'une manière générale le procédé de réduction du fer par voie galvanique doit être regardé comme un progrès très-important dans la galvanotechnique.

Nickelage. Le nickelage par voie galvanique du fer, de l'acier, du cuivre, du laiton, etc., déjà proposé en 1846 par *R. Böttger*, est exécuté en grand depuis quelques années par *J. Adams* (de Boston), *Jacobi*, *Remington*, *Gaiffe* (de Paris), etc. En recouvrant les métaux d'une couche de nickel, on a pour but non-seulement d'empêcher leur oxydation, mais encore de préserver les métaux mous de l'usure mécanique. On emploie ordinairement comme bain une solution de sulfate ou de chlorure de nickel et d'ammonium. [Suivant *Boden*, le bain usité en France s'obtient en dissolvant 4 parties de nitrate de nickel dans 4 parties d'une solution d'ammoniac et 150 parties d'eau tenant en dissolution 50 parties de sulfate de sodium.] D'après les expériences de *R. Stolba* (1871), on peut obtenir une couche adhérente de nickel sur le fer ou l'acier sans l'intervention de la pile en plongeant les objets dans une solution de chlorure de zinc et d'un sel de nickel. [Dans ce but, on ajoute à une solution étendue (à 5 ou 10 pour 100) de chlorure de zinc pur une quantité de sulfate de nickel suffisante pour obtenir une coloration verte; on porte la liqueur à l'ébullition et l'on y introduit les objets à nickeler. Au bout de 50 minutes à une heure le dépôt de nickel est effectué. On retire les objets du bain, on les lave avec de l'eau tenant un peu de craie en suspension et on les sèche.] Le nickelage du fer et de l'acier doit être surtout recommandé pour les baionnettes, les casques, les cuirasses, les éperons, les gourmettes et les couteaux de table. On devrait aussi préférer les ustensiles de cuisine nickelés à ces mêmes objets étamés. Et en effet, depuis 1870, les fabricants américains confectionnent de pareils ustensiles. En France et en Allemagne, on commence aussi à nickeler certaines pièces des machines à coudre, les flambeaux, les poids, les tire-bouchons, quelques ustensiles de laboratoire, des instruments de chirurgie, les caractères d'imprimerie, etc.

[Le *cobalt* peut également être déposé sur les autres métaux par voie galvanique. *Böttger* (1875) emploie dans ce but une solution de chlorure double de cobalt et d'ammonium, que l'on obtient en dissolvant 40 grammes de cobalt et 20 grammes de sel ammoniac dans 100 c. c. d'eau distillée, et ajoutant ensuite 20 c. c. d'ammoniaque. On peut aussi produire un dépôt adhérent de cobalt sur le fer et sur l'acier, sans l'emploi de l'électricité, en traitant les objets par le procédé indiqué par *Stolba* pour le nickelage au trempé. — En décomposant par un élément de Bunsen, une solution froide de 25 à 30 grammes de chlorure de bismuth et d'ammonium dans un litre d'eau, on réussit, d'après *A. Bertrand* (1875), à produire un dépôt adhérent de *bismuth* sur le cuivre ou le laiton. — *Frantz* (1875) recouvre de *palladium* par voie électro-chimique les métaux argentés ou non en se servant d'un bain préparé de la manière suivante : on précipite le palladium par le cyanure de mercure, on mélange le cyanure précipité avec 7 parties de prussiate jaune de potasse, 5 parties de potasse caustique et 60 parties d'eau ; on fait bouillir pendant une demi-heure et l'on remplace l'eau évaporée.]

3^o **Gravure galvanique.** — La *gravure par voie galvanique* est basée sur ce fait, que dans certaines conditions les substances séparées aux électrodes se combinent chimiquement avec ceux-ci. Lorsqu'il se produit une combinaison, l'électrode est peu à peu détruit. Si l'on règle cette destruction de manière que la plaque qui forme l'électrode ne soit attaquée que dans certaines parties, les autres étant recouvertes avec une couche de vernis de graveur (4 parties de cire, 4 parties d'asphalte et 1 partie de poix noire), on a toutes les conditions nécessaires pour graver. Sur la plaque de cuivre recouverte avec le vernis on trace le dessin que l'on désire en pénétrant jusqu'à la surface du métal ; on suspend ensuite la plaque dans une solution de sulfate de cuivre après l'avoir fixée au pôle positif d'une pile à courant constant vis-à-vis d'une autre plaque de cuivre bien découpée et qui sert d'électrode négatif. Tandis que cette dernière se couvre de cuivre, dans les parties de l'autre plaque où le métal est à nu, il se forme, à la faveur de l'oxygène de l'eau décomposée, de l'oxyde de cuivre, et celui-ci est continuellement dissous et entraîné par l'acide sulfurique provenant de l'électrolyse du sulfate de cuivre.

4^o **Métallochromie ou coloration galvanique des métaux.** — Des corps composés, comme par exemple des oxydes métalliques, peuvent au moyen du courant galvanique être précipités sous forme cohérente sur des surfaces métalliques. L'oxyde de plomb (litharge) en particulier a la propriété d'être séparé à l'état de peroxyde de sa dissolution dans la potasse ou dans la soude caustique. C'est sur ce fait que repose le procédé imaginé par *Becquerel* pour recouvrir les métaux avec du peroxyde de plomb, procédé qui a déjà été appliqué sous le nom de *métallochromie* ou de *coloration galvanique des métaux*, parce qu'il permet de produire des couleurs différentes. Ces couleurs appartiennent à la catégorie de celles que l'on aperçoit toutes les fois qu'une lame mince transparente est soumise à l'action de la lumière (couleurs des lames minces). Si dans une dissolution d'oxyde de plomb dans la potasse caustique

complètement saturée, on introduit une plaque métallique qui est en communication avec l'anode d'une pile et vis-à-vis de laquelle se trouve une lame de platine servant de catode, il se dépose sur la plaque de l'oxyde de plomb, dont la couleur varie avec l'épaisseur de la couche. Lorsqu'on a obtenu l'effet désiré, il faut retirer aussitôt le corps du liquide et le laver. Si l'on maintient l'extrémité du catode immobile en regard du même point, on voit se produire autour de ce point les anneaux colorés de Nobili. Pour éviter cet inconvénient, il faut tenir l'électrode dans un mouvement continu et à une certaine distance de la surface du corps. La métallochromie est employée pour enjoliver des objets de cuivre, de tombac et de laiton qui ont été préalablement dorés légèrement par l'électricité. La couleur fondamentale est le vert ou le rouge-pourpre, de laquelle dérivent des couleurs secondaires (rouge clair, bleu, violet, jaune). A la place de la dissolution du plomb dans la potasse caustique on peut aussi employer une solution de sulfate de cuivre et de sucre candi mélangée avec une lessive de potasse.

Électrotypie. — Pour multiplier les caractères par la galvanoplastie, on divise avec des espaces la composition par portions ayant des dimensions égales à celles de la matrice qui doit être préparée pour chaque lettre. Ensuite on attache solidement la composition avec une corde, on la recouvre de cire sur les bords, on en prend une empreinte galvanoplastique et avec des ciseaux on sépare les matrices les unes des autres. On étame la face postérieure de celles-ci et l'on y coule une couche suffisamment épaisse de métal des caractères. Pour reproduire des planches stéréotypes et pour copier des gravures sur bois la gutta-percha est tout à fait convenable pour la confection des matrices.

Glyphographie. — La *glyphographie* est une application de la galvanoplastie à l'aide de laquelle on imite les gravures sur bois. Elle a été découverte par *Palmer* de Londres et perfectionnée par *V. Ahner* de Leipzig. Depuis que les gravures sur bois reproduites galvaniquement en cuivre ou en fer sont généralement employées comme clichés, la glyphographie n'est plus du tout en usage. Elle a pour but de transformer directement en une planche-type le dessin exécuté par l'artiste; ce dessin peut alors être fait dans la direction naturelle et non renversée comme dans la gravure sur bois, ce qui donne une grande facilité dans les cas où il y a beaucoup de lettres à graver. La manière de procéder, si tant est qu'on la connaisse exactement, est la suivante : une plaque de cuivre polie de manière à la rendre plane est enduite avec une solution de foie de soufre, qui noircit sa surface; la plaque parfaitement nettoyée avec de l'eau est recouverte avec un vernis de graveur blanc, qui consiste en un mélange de poix de Bourgogne, de cire blanche, de colophane, de blanc de baleine et de sulfate de plomb. Sur ce fond blanc l'artiste dessine avec des aiguilles destinées à cet usage; le fond noir est ainsi mis à nu et le dessin paraît noir sur un fond blanc. Lorsque la gravure est achevée on la livre au galvanoplaste, qui maintenant se charge d'appliquer les procédés mécaniques pour en obtenir une empreinte galvanoplastique. Avant tout, il faut élever les surfaces blan-

ches avec un vernis épais afin qu'elles ne débordent pas. La plaque est ensuite copiée, et l'empreinte galvanoplastique est fixée à un bloc de bois, de manière qu'elle ait la même hauteur que la composition et qu'elle puisse être tirée en même temps que celle-ci. On peut aussi prendre avec du plâtre des empreintes des planches gravées et mouler avec celles-ci des planches stéréotypes ; il paraît que cette manière de procéder est employée en Angleterre plus fréquemment que la copie galvanoplastique, parce que l'encre d'imprimerie n'est pas aussi bien prise par les modèles galvanoplastiques que par les planches stéréotypes. Une méthode, qui semble offrir beaucoup d'analogie avec la glyphographie, a été mise en pratique par *Haase et fils*, de Prague, pour la confection des planches en relief destinées à l'imprimerie, mais elle n'a pas été publiée.

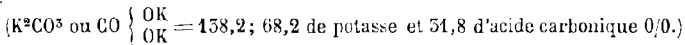
Galvanographie. — Peu de temps (1842) après la découverte de la galvanoplastie par *Jacobi, v. Kobell*, de Munich, conçut l'idée de se servir de ce nouvel art pour copier en les reproduisant en creux sur cuivre par voie galvanique, des peintures à l'aquatinte qui peuvent alors être multipliées par impression ; cet art a été désigné sous le nom de *galvanographie*. Sur une plaque de cuivre polie et argentée, on peint à l'huile une image (*v. Kobell* recommande une dissolution de cire dans l'essence de térébenthine mélangée avec du vernis à la résine de Danmar et broyée avec du graphite) ; aussitôt que la couleur est sèche, on produit par-dessus une plaque de cuivre, qui sert immédiatement pour le tirage à la presse d'impression en taille-douce et qui au moyen de tirages successifs reproduit sur papier le nombre d'exemplaires que l'on désire du dessin qui avait été fait sur la plaque par l'artiste. Ces reproductions se rapprochent généralement de la gravure à l'aquatinte, mais elles s'en distinguent par la mollesse extraordinaire des ombres, qui dans le fait offrent l'analogie la plus frappante avec celle d'une image au lavis. Les planches supportent un tirage de plus de 600 exemplaires sans s'user beaucoup. Les images sont peintes avec une couleur afin que la variabilité d'épaisseur des différentes couches de la couleur forme une sorte de relief, qui se produit en creux dans la planche galvanoplastique ; les enfoncements servent à recevoir l'encre d'imprimerie, qui les remplit tous également et qui ensuite s'attache à la surface du papier.

Photo-galvanographie. — *G. Scammoni*, de Saint-Petersbourg, a découvert récemment un procédé surtout convenable pour transporter des dessins réduits sur des planches destinées à l'impression en taille-douce, et qui ensuite peuvent aussi être transformées pour l'impression en typolithographie. Le procédé — la *photo-galvanographie* — est basé sur la propriété que possède l'image d'argent développée dans le collodion d'être mise en relief lorsqu'on la traite par différents agents, et par conséquent de devenir plastique. Après ce traitement, on fait une copie galvanoplastique de la plaque et l'on obtient ainsi l'image en creux. Cette nouvelle et intéressante méthode est déjà (en 1877) employée pour la confection de toutes sortes de planches d'impression.

CHAPITRE II

MATIÈRES BRUTES ET PRODUITS DE L'INDUSTRIE CHIMIQUE.

CARBONATE DE POTASSIUM



Sources de la potasse. — Le *carbonate de potassium*, tel qu'on le rencontre dans le commerce, porte le nom de *potasse*, parce que autrefois la plus grande partie de ce sel était extraite par évaporation de la lessive des cendres (en anglais *ashes*) de bois dans des pots ou petites chaudières (en anglais *pot*). La potasse se rencontre en très-grande abondance dans la nature; elle ne s'y trouve jamais à l'état libre, mais sous forme de silicate, de chlorure, de sulfate de potassium et en combinaison avec des acides végétaux et des acides gras. Elle existe dans le règne minéral et dans le règne organique. Les sources de potasse que l'industrie peut mettre actuellement à profit sont les suivantes :

- | | | |
|----------------------------|---|---|
| A. Sources minérales . . . | } | I. Minéraux salés de Stassfurt et de Kalucz: carnallite, sylvine, kainite et schönite.
II. Feldspath et roches analogues.
III. Eau de la mer et eaux mères des salines.
IV. Salpêtre de potasse naturel.
V. Cendres des végétaux. |
| B. Sources organiques. . . | } | VI. Charbon des vinasses provenant du traitement des mélasses de betteraves.
VII. Varechs (la potasse des varechs est un produit accessoire de l'extraction de l'iode).
VIII. Suint de la laine mouton. |

I. Préparation des sels de potasse avec les minéraux de Stassfurt. — On prépare maintenant de grandes quantités de sels de potasse avec les *minéraux potassiques de Stassfurt*¹, la carnallite (qui récemment est aussi deve-

¹ A Stassfurt et à Léopoldshall on a travaillé les quantités suivantes de sels potassiques bruts :

En 1865 dans 41 fabriques.	64,400,000 kilogr.
1865 » 46 »	90,000,000 »
1868 » 48 »	201,650,000 »
1870 » 21 »	512,200,000 »
1871 » 25 »	405,200,000 »
1872 » 35 »	514,200,000 »

A Kalucz, le rendement en sels potassiques bruts est beaucoup plus considérable; dans

nue importante pour l'extraction du brome), la sylvine (ClK) et la kainite (combinaison de sulfate de potassium avec du sulfate et du chlorure de magnésium). La *carnallite*, qui est la principale substance employée dans ce but, se trouve dans la région supérieure du dépôt de sel gemme de Stassfurt (du reste on la rencontre aussi dans d'autres lieux, par exemple à Kalucz en Galicie, dans le voisinage de la route de Lemberg à Czernowitz, ainsi qu'à Lüneburg dans la province de Hanovre, sur le versant méridional des monts Himalaya, dans les dépôts de sel du Pendjab à Mayo, et Maman en Perse); elle a pour formule $KCl, Mg \begin{cases} Cl^2 \\ Br^2 \end{cases} + 6H^2O$, et, abstraction faite du brome, elle renferme pour 100 parties :

Chlorure de potassium.	27
— de magnésium	34
Eau.	59
	100

La fabrication des sels de potasse avec les minéraux salés de la région de la carnallite comprend :

- a. La préparation du chlorure de potassium ;
- b. — — sulfate de potassium ;
- c. La fabrication de la potasse (carbonate de potassium).

a. *Préparation du chlorure de potassium.* D'après le procédé primitif (breveté en 1861) de *A. Frank* (de Stassfurt), les sels de déblais sont soumis à une calcination dans un four à réverbère avec ou sans vapeur d'eau et ensuite lessivés avec de l'eau. Le chlorure de potassium est extrait de la lessive par évaporation et cristallisation. Ce procédé est basé sur les faits suivants : 1° la carnallite du sel de déblai se dédouble sous l'influence de l'eau en chlorure de potassium et chlorure de magnésium, et 2° celui-ci par la calcination en présence de la vapeur d'eau se décompose en acide chlorhydrique, qui se dégage, et en magnésie qui reste. L'application en grand du procédé n'a cependant pas donné des résultats satisfaisants. Par suite de la présence d'autres chlorures métalliques dans le sel de déblai (chlorure de sodium et tachydrite), la décomposition de la carnallite n'a lieu que partiellement et extrêmement lentement. En outre, la kiesérite du sel de déblai donne lieu à la formation d'une certaine quantité de schœnite, sel double qui altère la pureté du chlorure de potassium obtenu. Enfin, avec le chlorure de potassium se trouve mélangé presque tout le chlorure de sodium, que renfermait le sel de déblai. *Grüneberg* a eu une heureuse idée en soumettant à une séparation mécanique les éléments du sel de déblai avant la mise en œuvre de celui-ci.

ces dernières années on a travaillé de 350 à 400 millions de kilogrammes de sylvine et 750 millions de kainite.

Les phases principales de ce procédé sont les suivantes : le sel de déblai se compose essentiellement de trois sels :

la carnallite, avec une densité de	1,618
le sel marin, — de	2,200
la kiésérite, — de	2,517.

Lorsque ce sel a été pulvérisé grossièrement et tamisé de manière à le partager en différentes sortes de grains d'égale grosseur, chaque sel peut, d'après son poids spécifique, être séparé dans des appareils comme ceux qui sont employés dans les mines pour la séparation du minerai de la gangue. Au lieu de se servir d'eau, qui dissoudrait les sels pendant la séparation, on emploie une solution saturée de chlorure de magnésium, que l'on obtient en grande quantité comme dernière eau mère et qui n'exerce aucune influence sur les sels à séparer. La carnallite étant l'élément du sel de déblai spécifiquement le plus léger, forme après le dépôt la couche supérieure des sels séparés, le sel marin la couche moyenne et la kiésérite la couche inférieure. Les trois couches sont ensuite séparées avec précaution. La carnallite est employée pour la fabrication du chlorure de potassium. Le sel marin, la couche moyenne, est assez dépourvu de potasse pour qu'on puisse l'employer directement. Enfin la kiésérite, après avoir été dépouillée avec de l'eau froide du sel marin qui y adhérerait, sert pour la fabrication du sulfate de potassium, qui sera décrite plus loin.

Cependant la plupart des fabriques de Stassfurt travaillent le sel de déblai tel qu'il sort de la mine et elles emploient le procédé suivant qui se compose de cinq opérations successives : 1° lixiviation de la carnallite avec une quantité d'eau chaude insuffisante pour la dissolution complète ; dans cette opération il ne se dissout presque que du chlorure de potassium et du chlorure de magnésium, tandis qu'il reste la plus grande partie du sel marin et du sulfate de magnésium ; 2° cristallisation du chlorure de potassium par refroidissement ; 3° évaporation et refroidissement de l'eau mère, opérations au moyen desquelles on obtient une deuxième cristallisation de chlorure de potassium ; 4° nouvelle évaporation et nouveau refroidissement des eaux mères, qui donnent le sel double de chlorure de potassium et de chlorure de magnésium (carnallite artificielle), qui est travaillé exactement comme la carnallite naturelle ; 5° lavage, dessiccation et emballage du chlorure de potassium.

1° La carnallite est introduite dans des vases à lixiviation en fonte (fig. 74, 75 et 76) et arrosée avec les $\frac{5}{4}$ de son poids de l'eau qui a servi au lavage du chlorure de potassium et qui contient beaucoup de sel marin et un peu de chlorure de potassium, puis on dirige dans le mélange au moyen d'un tube circulaire T de la vapeur à 120°. Dans la fabrique de Douglas, qui emploie la carnallite moulue, les cuves contiennent 20 tonnes de cette substance ; elles sont munies d'un couvercle fermant hermétiquement et qui ne présente qu'une seule ouverture pour le dégagement de la vapeur en excès. Un arbre vertical en fer C muni de bras et mis en mouvement par

une machine à vapeur traverse la cuve suivant son axe et imprime au sel un mouvement de rotation continu, qui dure environ trois heures; au bout de ce temps on abandonne le tout au repos pendant deux jours. La solution est

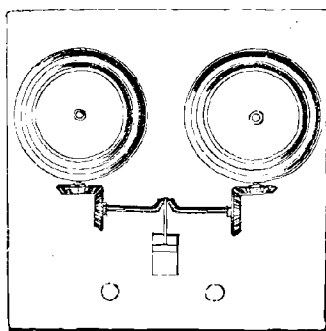


Fig. 74.

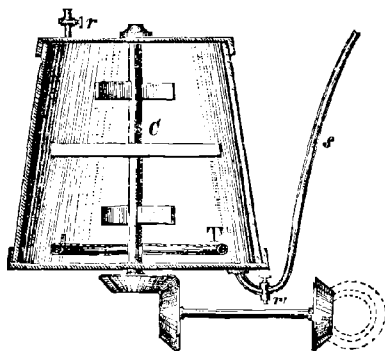


Fig. 75.

Traitement de la carnallite à Stassfurt, vases à lixiviation.

tout à fait saturée et marque 32° Baumé. Maintenant on ferme le robinet supérieur *r* et l'on ouvre l'inférieur *r'*, qui se trouve sur un tube *s* placé en dehors de l'appareil et recourbé par en haut. La vapeur en comprimant la dissolution pousse celle-ci dans le tube qui la conduit dans le vase à cristallisation. Le résidu qui forme à peu près le tiers de la carnallite est encore lessivé une ou deux fois avec de l'eau.

2° Les vases à cristallisation en tôle ou en bois sont des boîtes à bords peu élevés ou des tonneaux de 1^m,20 de diamètre et 1^m,50 à 1^m,90 de hauteur. Par un refroidissement lent le chlorure de potassium cristallise mélangé avec un peu de sel marin et fortement imprégné de chlorure de magnésium. Le sel qui se dépose sur les parois des vases est plus pur et contient plus de chlorure de potassium (environ 70 pour 100) que celui qui cristallise sur le fond (lequel ne renferme que 55 pour 100 de chlorure de potassium). Dans des vases peu profonds le refroidissement est plus rapide, le sel est plus fin, ce qui est avantageux pour l'emploi ultérieur, mais il est moins pur que celui qui s'est déposé en gros cristaux et il a besoin d'être lavé plus longuement et avec plus de soin. On emploie pour cela de l'eau pure qu'on laisse séjourner sur le sel pendant une heure et ensuite on fait sortir le liquide. Cette eau sert, comme il a été dit plus haut, pour le traitement de la carnallite. Le sel déposé sur les parois des vases en gros cristaux donne après un seul lavage un

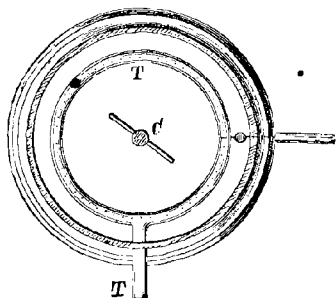


Fig. 76. — Disposition du tube à vapeur des vases précédents.

de l'eau pure qu'on laisse séjourner sur le sel pendant une heure et ensuite on fait sortir le liquide. Cette eau sert, comme il a été dit plus haut, pour le traitement de la carnallite. Le sel déposé sur les parois des vases en gros cristaux donne après un seul lavage un

produit qui renferme 80 pour 100 de chlorure de potassium; le sel en cristaux fins doit être lavé deux ou trois fois. La plupart des fabriques livrent le produit avec une richesse de 80 pour 100, quelques-unes peu nombreuses amènent la richesse jusqu'à 85 à 90 pour 100.

3° L'évaporation de l'eau mère première s'effectue dans des chaudières en fonte de différentes grandeurs. Comme pendant l'évaporation il se précipite une grande quantité de sel marin, qui pourrait adhérer au fond de la chaudière, on ne fait arriver la flamme que sur les parois latérales du vase (en C, comme le montre la figure 77) et l'on agite continuellement afin que le sel ne se fixe pas sur les parois. Lorsque la liqueur a été évaporée à environ $\frac{2}{3}$ de son volume, elle marque 35° Baumé. Alors on la fait couler par les tubes à robinet R et R' dans les vases à cristallisation et l'on enlève de la chaudière le sel qui s'y est précipité. Celui-ci se compose de 60 à 65 pour 100 de chlorure de sodium, de 6 pour 100 de chlorure de potassium et de 30 pour 100 de sulfate double de magnésium et de potassium, qui sous le nom de *schœnite* ou de *pikromérite* se trouve tout formé au-dessous des sels de Stass-

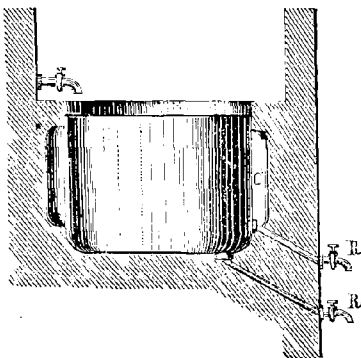


Fig. 77. — Traitement de la carnallite à Stassfurt, chaudière à feu nu pour l'évaporation de l'eau mère.

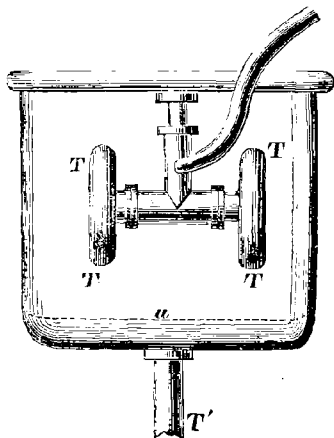


Fig. 78. — Traitement de la carnallite, chaudière pour l'évaporation de l'eau mère à la vapeur.

furt. Il est employé comme engrais. Dans quelques fabriques on chauffe la chaudière à évaporation au moyen de la vapeur. Quatre tubes T, T, T, T (fig. 78) sont établis dans la chaudière parallèlement aux parois longitudinales et ils s'ouvrent ensuite dans l'espace *u* entre la chaudière et une chemise qui entoure celle-ci. La vapeur non employée se dégage par le tube T'. La concentration est plus rapide que dans le chauffage direct. La cristallisation de la deuxième lessive donne une nouvelle quantité de chlorure de potassium, qui ne contient que 50 à 60 pour 100 de ce sel et exige deux ou trois lavages pour être amené à avoir une richesse de 80 pour 100.

4° et 5°. L'eau mère deuxième est concentrée à 35° Baumé : il se précipite un

mélange salin analogue à celui de la première concentration et que l'on réunit avec ce dernier. Ce mélange contient alors 10 pour 100 de potasse et il est employé avec avantage comme engrais. Cette lessive concentrée ne donne plus maintenant par cristallisation de chlorure de potassium, mais de la carnallite artificielle, qui est traitée de la même manière que la naturelle; seulement, à cause de la grande pureté de la substance, l'opération est beaucoup plus simple et plus rapide. On en dissout environ trois tonnes à la fois dans l'eau bouillante, ce qui exige trois heures, on laisse reposer deux heures, et l'on fait écouler dans les vases à cristallisation. Comme la carnallite artificielle ne contient que peu de sel marin, le chlorure de potassium se précipite beaucoup plus pur, et on peut par le lavage l'enrichir jusqu'à 85 à 90 pour 100.

Le chlorure de potassium purifié par le lavage est desséché rapidement, soit dans un four à réverbère où il subit une légère calcination, soit sur des plaques métalliques formant le plancher d'une chambre, qui est chauffée par des tubes dans lesquels circule la flamme d'un feu de lignite. Après la dessiccation, le sel est écrasé, tamisé et emballé dans des tonneaux en bois de sapin, qui en contiennent environ 500 kilogr. Ces tonneaux sont ensuite, dans la fabrique même, chargés sur des wagons du chemin de fer de Magdebourg et expédiés sur les différents marchés de l'Europe. [Rendu à Paris, le chlorure de Stassfurt revient à environ 20 francs les 100 kilogr.] Le chlorure de potassium du commerce, qui contient 80 à 86 pour 100 KCl, est envoyé dans les fabriques de salpêtre, où on le transforme avec de l'azotate de sodium en azotate de potassium, ou dans les fabriques d'alun, ou bien on l'emploie pour la préparation du chlorate de potassium, ou enfin on le convertit en sulfate et en carbonate de potassium.

b. Préparation du sulfate de potassium. Le sulfate de potassium peut être préparé :

α. Avec le chlorure de potassium et l'acide sulfurique ;

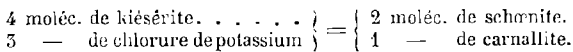
β. Avec le chlorure de potassium et le fer sulfuré par le procédé de *Longmaid* (voyez *Fabrication de la soude*), et dans beaucoup de cas on l'obtient lors du grillage chlorurant des minerais, si l'on remplace par du chlorure de potassium le sel marin employé jusqu'ici ;

γ. Avec le chlorure de potassium et la kiésérite.

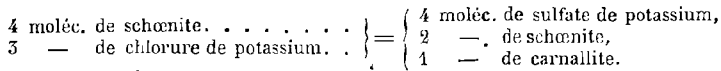
δ. Avec la kaimite.

La transformation du chlorure de potassium en sulfate de potassium à l'aide du sel de Glauber, qui a été essayée plusieurs fois pour la préparation du sulfate de potassium, n'a pas donné, lorsqu'elle a été expérimentée en grand, des résultats suffisants pour la pratique, parce que les deux sels alcalins ont une tendance trop grande à se combiner pour donner naissance à un sel double. Les méthodes indiquées en α et en β ne peuvent être appliquées avec avantage que dans certaines conditions. Cependant en Angleterre on fabrique du sulfate de potassium avec le chlorure de potassium (des fabriques de kelp) et l'acide sulfurique. Cette opération se fait exactement de la même manière que la transformation du sel marin en sel

de Glauber lors de la fabrication de la soude, et dans des appareils et des fours identiques. Les procédés indiqués en γ et en δ , qui consistent à préparer le sulfate de potassium avec l'acide sulfurique et la kiésérite ont une importance beaucoup plus grande que les méthodes précédentes. Le procédé imaginé par *H. Grüneberg* et *Th. Schmidborn* peut être résumé de la manière suivante : on commence par préparer simultanément de la schœnite (voyez page 271) et de la carnallite, et dans ce but on dissout à chaud du chlorure de potassium et de la kiésérite, et on laisse cristalliser la dissolution :

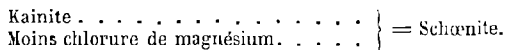


Les deux sels, la schœnite et la carnallite artificielle, sont séparés par cristallisation et la première est décomposée par le chlorure de potassium.



Chacun des sels est isolé par cristallisation et le sulfate de potassium qui se sépare le premier est purifié par lavage avec de l'eau froide. On ne sait pas encore jusqu'à quel point on peut, par simple cristallisation et sans addition de chlorure de potassium, enrichir le sulfate de potassium préparé avec la schœnite. Mais il paraît certain que le sulfate de potassium destiné à la fabrication de la potasse (carbonate de potassium) peut sans inconvénient renfermer quelques centièmes de schœnite.

Depuis qu'on a découvert une grande quantité de *kainite* dans les salbandes supérieures des filons de sels de potasse de la région de la carnallite, on se sert aussi de ce minéral pour la préparation du sulfate de potassium. Dans ce but, la kainite est traitée par l'eau, et, par suite du déplacement du chlorure de magnésium, elle est transformée en schœnite :



La schœnite est ensuite métamorphosée en sulfate de potassium au moyen du chlorure de potassium. Le sulfate de potassium est soit un produit intermédiaire pour la préparation du carbonate de potassium, soit un article de commerce pour la fabrication de l'alun ou enfin un des éléments les plus importants des engrais potassiques. — Le *plate sulphate* des Anglais n'est pas du sulfate de potassium pur, mais un sel double de la formule $3K^2SO^4 + Na^2SO^4$, qui est transformé en sulfate de potassium par traitement avec du chlorure de potassium.

c. Préparation du carbonate de potassium (potasse minérale). De nombreuses méthodes ont été proposées pour transformer de la manière la plus avantageuse au point de vue industriel le sulfate de potassium et le

chlorure de potassium en carbonate de potassium, mais elles n'ont pu être que partiellement mises en pratique. La seule méthode de préparation de la potasse minérale adoptée par la pratique est une imitation du procédé *Leblanc* pour la fabrication de la soude.

Le procédé *Leblanc*, appliqué pour la première fois (1865) par *H. Grüneberg* à la préparation de la potasse, n'a pas réussi partout; ainsi par exemple *B. Lunge* avance que dans une fabrique anglaise des expériences coûteuses et exécutées pendant plusieurs années dans le but d'appliquer le procédé *Leblanc* à la fabrication de la potasse ont conduit à des résultats négatifs. On ne put arriver à obtenir un produit utile qu'en employant une quantité considérable (allant jusqu'à la moitié) de perlasse d'Amérique. La véritable raison de la non-réussite de l'expérience n'est pas connue; il paraît cependant que la potasse obtenue n'avait pas une assez belle apparence; il ne suffisait pas, comme pour la soude, de simplement la calciner, mais il fallait la dissoudre, l'évaporer de nouveau et la calciner, et même répéter plusieurs fois ces opérations, ce qui naturellement devenait trop coûteux. Un tel procédé ne peut être suivi que pour la véritable potasse purifiée (destinée aux fabricants de verre), qui alors serait préparée sur une grande échelle dans la même fabrique, mais seulement avec de la perlasse américaine. Il est probable que dans les expériences sur la préparation de la potasse artificielle d'après le procédé *Leblanc* il se produisit aussi cet inconvénient que *E. Kopp* a observé dans la grande fabrique de soude de Dieuze (Lorraine allemande) en faisant des expériences analogues, inconvénient qui consiste dans la formation de cyanure et même cyanate de potassium, lesquels sont difficiles à éliminer.

A Kalk près de Cologne et à Stassfurt on prépare depuis plusieurs années d'après le procédé *Leblanc* de grandes quantités de potasse minérale d'excellente qualité. Jusqu'à présent les détails du procédé ont été tenus secrets¹. On sait que l'on calcine du sulfate de potassium (contenant de la schœnite) avec de la craie et du menu de houille et qu'on lessive la masse calcinée avec de l'eau; de la potasse minérale entre en dissolution et il reste du sulfure de calcium, duquel on extrait le soufre d'après le procédé de *Schaffner* ou de *L. Mond*. La présence d'une certaine quantité de schœnite ou de sulfate de magnésium dans le sulfate de potassium destiné à la fabrication de la potasse minérale est plutôt avantageuse que nuisible, parce que sous l'influence de la magnésie la potasse brute devient poreuse et plus légère et peut être lessivée plus complètement que la potasse brute préparée avec le sulfate de potassium pur.

¹ [Suivant *H. Grüneberg*, on fabrique aujourd'hui en Allemagne, d'après ce procédé, plus de 7 millions de kilogrammes de potasse d'un titre élevé. Cette potasse est appelée conjointement avec celle de la betterave à remplacer peu à peu la potasse de Russie, dont la fabrication, devenue plus coûteuse par suite de l'émancipation des serfs, va toujours en décroissant (de 41,010,910 kilogrammes qu'elle était en 1864, l'exportation est descendue à 5,540,055 en 1873). En Amérique, la production de la potasse a également subi une diminution très-sensible, qui ne peut être attribuée qu'à l'existence des fabriques de potasse artificielle de l'Allemagne, de la France et de l'Angleterre.]

Groussilliers, de Moabit (près Berlin), a essayé récemment (1873) d'appliquer à la transformation du chlorure de potassium en potasse (carbonate de potassium) le procédé par l'ammoniaque qui a été employé avec succès pour la conversion du chlorure de sodium en carbonate. Comme le bicarbonate de potassium est très-peu soluble on ajoute de l'alcool au mélange de chlorure de potassium et de bicarbonate d'ammoniaque, afin de précipiter le bicarbonate de potassium. Dans ce procédé l'ammoniaque et l'alcool sont régénérés et peuvent ainsi servir indéfiniment.

[On a préparé dans le nord de la France d'assez grandes quantités de potasse (carbonate de potassium) avec le chlorure de potassium, préalablement transformé en sulfate à l'aide de l'acide sulfurique. Le procédé employé dans ce but est le suivant : au sulfate de potassium dissous dans l'eau, on ajoute un excès de carbonate de baryum en poudre et dans le mélange soumis à une agitation continue on fait arriver un courant d'acide carbonique. Le sulfate est peu à peu décomposé, et il se forme du sulfate de baryum, qui se précipite, et du carbonate de potassium qui reste en dissolution. On abandonne le mélange au repos, et la liqueur claire décantée donne par évaporation du carbonate de potassium très-pur. Il faut avoir soin d'arrêter le dégagement de l'acide carbonique avant la transformation complète du sulfate potassique, afin d'éviter la formation du bicarbonate de potassium.]

II. Préparation des sels de potasse avec le feldspath. — La chimie analytique a montré que les espèces les plus répandues des minéraux qui entrent comme éléments dans les différentes roches constituent une source intarissable de potasse. La teneur en potasse de quelques-uns des fossiles et des roches les plus connus est la suivante : feldspath à base de potasse (orthose) et quelques fossiles riches en feldspath 10 à 16 pour 100 ; mica 8 à 10 pour 100 ; glauconite, phonolithe, trachyte 7 à 8 pour 100 ; granulite et porphyre, schiste micacé 6 à 7 pour 100 ; granite, syénite, gneiss 5 à 6 pour 100 ; dolérite, basalte, kaolin, argile 1 à 2 pour 100.

Avant la découverte des dépôts de potasse à Stassfurt, à Kalucz, etc., la question de l'extraction de la potasse du feldspath et des roches analogues fut dans l'industrie chimique continuellement à l'ordre du jour. Maintenant, en présence de l'industrie florissante des sels de potasse préparés avec la carnallite et la kainite, on comprend que la question de la potasse du feldspath se trouve renvoyée aux calendes grecques et que tous les procédés mis en avant ayant pour but l'extraction de la potasse du feldspath n'ont plus aujourd'hui qu'un intérêt purement historique. Le meilleur procédé indiqué pour la préparation des sels de potasse à l'aide du feldspath est celui de *Ward* (1859), dans lequel le fluor est employé pour la désagrégation de la roche. Ce procédé comprend les opérations suivantes : on mélange le feldspath, moulu jusqu'à ce qu'il ait atteint la finesse du ciment de Portland, avec du spath fluor finement pulvérisé (la quantité du fluor doit être équivalente à la proportion de potasse contenue dans la roche) et un mélange de craie et d'hydrate de chaux et l'on fritte dans un four à plâtre, dans des cornues à gaz, des fours à ciment, etc. ; on lessive

avec de l'eau la masse frittée, qui par suite de l'addition de la craie est poreuse et par conséquent facile à lessiver, et la potasse du feldspath entre en dissolution immédiatement à l'état de potasse caustique. Le résidu de la lixiviation donne après calcination et pulvérisation un ciment hydraulique.

III. Extraction des sels de potasse de l'eau de la mer. — L'extraction des sels de potasse de l'eau de la mer, notamment de l'eau de la Méditerranée, qui, d'après une analyse d'*Usiglio*, contient dans 10,000 parties 5,05 parties de potasse, s'effectue de la même manière que le traitement des eaux mères des salines de Schönebeck, de Dürrenberg, etc., traitement imaginé au commencement de ce siècle par *Hermann* de Schönebeck.

L'extraction des sels de potasse est opérée en grand sur les bords de la Méditerranée par la *Compagnie Merle*, d'Alais (Gard). Le procédé de *Balard* et *Merle*, actuellement usité et dans lequel on se sert du froid artificiel produit par l'appareil *Carré*, fournit par mètre cube d'eau mère à 28° Baumé (correspondant à environ 75 mètres cubes d'eau de mer) :

40	kilogrammes	de sulfate de sodium anhydre,
120	—	de sel marin raffiné,
10	—	de chlorure de potassium.

Il y a quelques années, on refroidissait artificiellement l'eau mère concentrée à 28° Baumé (= une densité de 1,225), afin de la traiter pour chlorure de potassium; aujourd'hui on préfère laisser l'eau mère se concentrer elle-même dans les marais salants, où les trois sortes suivantes de sel se séparent successivement : *a.* le sel *premier*, qui se dépose dans l'eau mère concentrée à 32° Baumé (= une densité de 1,266), n'est que du sel marin impur ; *b.* le sel *deuxième*, qui se sépare entre 32° et 35° Baumé (= une densité de 1,266 à 1,299), se compose de parties égales de sel marin et de sulfate de magnésium et se nomme *sel mixte* ; *c.* le sel *troisième*, qui se dépose entre 35° et 37° Baumé (= une densité de 1,299 à 1,321), se nomme *sel d'été*; il contient encore du sel marin et du sulfate de magnésium et aussi toute la potasse, qui s'y trouve en partie à l'état de schœnite, en partie à l'état de carnallite. Le sel *deuxième* (sel mixte) est immédiatement dissous, et la dissolution est introduite dans la machine à glace de *Carré*, où par suite de l'échange des acides et des bases du sulfate de sodium se dépose à l'état cristallisé. Le sel *troisième* (sel d'été) est dissous dans l'eau bouillante; par le refroidissement, la moitié de la potasse se sépare sous forme de kainite; de l'eau mère, qui, outre la carnallite, contient encore du sel marin et du sulfate de magnésium, on extrait encore par refroidissement du sulfate de sodium, et en évaporant le liquide et le mélangeant avec le chlorure de magnésium provenant d'une opération antérieure on obtient toute la potasse sous forme de carnallite, qui

dissoute comme on le sait se dédouble en ses deux éléments, le chlorure de potassium et le chlorure de magnésium.

De cette manière, on est parvenu à extraire de la potasse contenue dans l'eau mère 45 pour 100 sous forme de chlorure de potassium et 55 pour 100 sous forme de schœnite. Celle-ci est transformée par la *Compagnie Merle* en sulfate et en carbonate de potassium.

IV. Extraction des sels de potasse de la cendre des végétaux. — Lorsqu'on brûle une plante ou quelque partie de celle-ci, il reste un résidu incombustible auquel on donne le nom de *cendre*. Ce résidu contient les éléments inorganiques que ces plantes ont enlevés au sol pendant leur végétation. Il se compose de potasse, de petites quantités de soude, de lithine et de rubidine, de chaux, de magnésie, d'un peu de protoxyde de fer et de protoxyde de manganèse combinés avec les acides phosphorique, sulfurique et silicique, le chlore, l'iode, le brome, le fluor et l'acide carbonique. Les combinaisons qui se rencontrent dans la cendre ne sont pas en général les mêmes que celles qui se trouvent dans les plantes; la haute température nécessaire pour l'incinération décompose les combinaisons existantes et en forme de nouvelles. La quantité et les propriétés de la cendre ne sont pas les mêmes pour toutes les plantes; tandis que celles qui croissent sur les bords de la mer et dans la mer même contiennent principalement de la soude, celles de l'intérieur des terres sont surtout riches en potasse; non-seulement la quantité de la cendre est différente chez les différentes plantes, mais encore les différentes parties d'une même plante en fournissent des quantités différentes. Les plantes et les parties de plantes les plus riches en sève donnent en général le plus de cendre, les herbes en fournissent de plus grandes quantités que les arbrisseaux, ces derniers plus que les arbres, les feuilles et l'écorce des arbres plus que le tronc. Il est évident que la quantité des éléments minéraux solubles dans la sève et par conséquent la proportion des sels alcalins doit atteindre son maximum dans les parties les plus riches en sève.

Böttinger a trouvé dans la cendre du bois de hêtre :

21,27	p. 100	d'éléments solubles,
78,73	—	insolubles.

Les éléments solubles étaient les suivants :

Carbonate de potassium	15,40	p. 100
Sulfate de potassium	2,27	—
Carbonate de sodium	3,40	—
Chlorure de sodium	0,20	—
	<hr/>	
	21,27	p. 100

La valeur d'une cendre considérée comme matière première de la fabrication de la potasse est déterminée principalement par sa teneur en carbo-

nate de potassium. Les bois et les végétaux suivants donnent en moyenne pour 1,000 parties les quantités suivantes de carbonate potassique :

Sapin.	0,45	Écorce de hêtre.	6,00
Peuplier	0,75	Fougère.	6,26
Hêtre.	1,45	Tige de maïs.	17,50
Chêne	1,53	Tige de haricots	20,00
Buis	2,26	Tige de soleil	20,00
Saule.	2,83	Ortie	25,03
Orme.	3,90	Vesce	27,50
Paille de froment	3,90	Chardon.	35,37
Écorce de branches de chêne.	4,20	Tige sèche d'orge avant la flo-	
Ériophore.	5,00	raison.	47,00
Jonc.	5,08	Absinthe.	73,00
Vigne.	5,50	Fumeterre.	79,00
Paille d'orge.	5,80		

D'après *Höss*, les quantités de cendre et de potasse sont fournies par 1,000 parties des bois et des plantes suivantes :

	CENDRE	POTASSE		CENDRE	POTASSE
Bois de sapin.	3,40	0,45	Bois de saule.	28,0	2,85
— de hêtre.	5,8	1,27	Vigne.	34,0	5,50
— de frêne.	12,2	0,74	Fougère.	56,4	4,25
— de chêne.	15,5	1,50	Absinthe.	97,4	75,00
— d'orme.	25,5	3,90	Fumeterre.	219,0	79,90

L'extraction de la potasse de la cendre des végétaux comprend les trois opérations principales suivantes :

- a. Lixiviation de la cendre ;
- b. Évaporation de lessive brute ;
- c. Calcination de la potasse brute ;

En ce qui concerne la méthode à suivre pour la combustion des végétaux employés pour la fabrication de la potasse, on doit donner la préférence à celle dans laquelle on a soin que la combustion n'ait lieu que lentement, car lorsque le tirage est trop fort et le feu trop vif, une partie de la cendre est entraînée mécaniquement, une autre portion est volatilisée par suite de la réduction des alcalis à l'état métallique, il ne reste aucune particule de charbon non brûlé et on ne peut enlever à la cendre aucun sel de potasse, dernier inconvénient qui se produit facilement lorsque la cendre a été préparée sur un sol humide. La cendre obtenue dans les forêts par combustion des arbres et des arbrisseaux se nomme *cendre de forêt* ; la cendre que l'on retire comme produit accessoire des appareils de chauffage porte le nom de *cendre de foyer*. La cendre de foyer peut être falsifiée avec de la cendre déjà lessivée (charrée), elle peut en outre contenir de la cendre de tourbe, de la cendre de lignite et la cendre de houille. On peut de la manière suivante déterminer approximativement la richesse de la cendre en sels solubles : on lessive une quantité déterminée de la substance avec une quantité pesée d'eau bouillante et après la lixiviation on détermine le poids spécifique du liquide avec un aréomètre. Plus le poids spécifique de la lessive est élevé,

plus en général est grande la richesse de la cendre en sels solubles. La cendre de forêt était autrefois transformée en une pâte avec de l'eau ou de la lessive, puis desséchée et calcinée; cette opération s'exécutait le plus ordinairement dans la forêt même par des ouvriers particuliers (les faiseurs de cendre), et la cendre était livrée dans cet état aux fabricants de potasse, qui ensuite la purifiaient. C'est ainsi qu'est obtenu l'*ockras*, produit intermédiaire entre la cendre brute et la potasse, que l'on prépare dans la Prusse orientale, aux environs de Dantzig, et en Suède. [*La vaidasse de Kolberg* et les *rendres bleues* de Pologne sont des produits analogues.]

a. *La lixiviation de la cendre* a pour but de séparer des sels insolubles dans l'eau ceux qui s'y dissolvent et qui forment environ 25 à 30 pour 100 du poids total. Cette opération s'effectue dans des cuves de bois ayant la forme d'un cône tronqué renversé et dans lesquelles se trouve au-dessus du fond proprement dit un faux fond percé de trous, reposant sur une croix de bois et couvert de paille. Ces cuves reposent les unes à côté des autres sur un échafaudage et chacune est munie d'une cannelle à sa partie inférieure, afin de pouvoir faire écouler la lessive [quelquefois elles sont fixées, à une certaine hauteur au-dessus du sol, sur un axe métallique, autour duquel on peut les faire mouvoir et les retourner après le lessivage afin de faire tomber la cendre épuisée]. Au-dessous de chaque cuve se trouve un vase en partie enfoui dans la terre, qui sert pour recueillir la lessive brute au sortir de la cuve. La cendre à lessiver débarrassée par le tamisage de la plus grande partie des particules de charbon est humectée avec de l'eau froide dans une caisse particulière, puis brassée avec une pelle et abandonnée à elle-même pendant vingt-quatre heures. En humectant la cendre et en l'abandonnant à elle-même à l'état humide, on a pour but non-seulement de faciliter la lixiviation ultérieure, mais encore d'augmenter la quantité de la potasse, parce que, pendant que la cendre est en contact avec l'eau, le silicate de potassium qu'elle renferme est transformé en carbonate de potassium et en acide silicique sous l'influence de l'acide carbonique de l'air. Lorsque la cendre est suffisamment imprégnée d'eau, on en charge les cuves et on l'y tasse fortement. Après avoir aplani la surface supérieure, on verse de l'eau froide jusqu'à ce que la lessive commence à s'écouler par la cannelle. La lessive qui coule la première dans le bassin de réception contient ordinairement environ 50 pour 100 de sels solubles. Lorsque sa richesse ne s'élève plus qu'à 10 pour 100, on continue la lixiviation avec de l'eau bouillante tant qu'il se dissout encore quelque chose. On fait passer les lessives faibles à travers de nouvelles cuves, afin que tous les liquides aient une richesse saline de 20 à 25 pour 100. Bien que par la lixiviation à l'eau bouillante le sulfate de potassium de la cendre soit aussi dissous et incorporé à la potasse, on préfère cependant cette manière de faire, parce qu'on augmente ainsi le poids du produit et que pour certains usages la potasse du sulfate de potassium exerce aussi une action utile.

[En France on se sert pour la lixiviation des cendres de cuves qui n'ont ni faux fond ni cannelle. Au centre du fond est pratiquée une ouverture dans

laquelle est fixé un tuyau ayant la même hauteur que la cuve et formé de plusieurs pièces que l'on peut enlever à volonté. Après avoir brassé les cendres avec le liquide, on laisse reposer; les matières solides se déposent au-dessous d'une couche de liquide clair que l'on décante en enlevant un certain nombre de pièces du tuyau; on replace ensuite celles-ci pour procéder à un nouveau lessivage.]

Le résidu qui reste dans la cuve après la lixiviation ou la *charrée* offre une certaine valeur comme engrais à cause du phosphate de calcium qu'il renferme. On l'emploie en outre pour la fabrication du verre à bouteilles, ainsi que dans les fabriques de salpêtre pour la construction des salpêtriers.

[Les analyses suivantes donnent une idée de la composition de la cendre lessivée ou *charrée* :

	<i>a.</i>	<i>b.</i>	<i>c.</i>	<i>d.</i>
Charbon et matières organiques.	8,15	6,00	2,90	5,70
Sels alcalins	1,20	2,00	3,40	2,20
Silice et sable	50,00	42,70	50,20	51,80
Phosphate de calcium mélangé d'a-				
lumine et d'oxyde de fer	12,00	12,55	10,90	16,90
Carbonate de calcium	46,65	54,80	26,60	59,20
Magnésic et perte	2,00	2,15	6,00	4,20
	<hr/>	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	100,00	100,00	100,00	100,00

a. Charrée de Nantes, *b.* de la Rochelle, *c.* de la Flotte, analysées par *Moride* et *Bobierre*, *d.* charrée de Caen, analysée par *Is. Pierre*.]

b. Évaporation de la lessive. La lessive obtenue par lixiviation de la cendre de bois est colorée en brun foncé, parce que le carbonate de potassium dissout, en prenant une couleur brune, la substance humique des fragments de bois qui ne sont qu'incomplètement carbonisés. L'évaporation de la lessive s'effectue dans des chaudières de tôle à bords peu élevés dans lesquelles on ajoute continuellement de la lessive fraîche, jusqu'à ce qu'un échantillon prélevé sur le liquide (*la lessive cuite*) se solidifie en prenant la forme cristalline. Lorsque ce moment est arrivé, on modère le feu; il se dépose sur les parois de la chaudière une croûte cristalline, qui s'accroît, jusqu'à ce qu'enfin toute la lessive soit transformée en une masse cristalline sèche, qu'après le refroidissement on enlève de la chaudière en la brisant à l'aide d'un marteau et d'un ciseau. La potasse ainsi obtenue porte le nom de *potasse brute*, de *flux*, de *salin* ou de *potasse cassée*; elle se présente sous forme d'une masse colorée en brun foncé et elle contient environ 6 pour 100 d'eau. Cette méthode d'évaporation offre un inconvénient : à mesure que la couche saline augmente d'épaisseur sur le fond de la chaudière dans laquelle s'effectue l'opération, celui-ci est chauffé plus fortement que la partie supérieure, ce qui peut le brûler ou occasionner une explosion; en brisant la masse saline avec le ciseau, il est en outre facile d'endommager la chaudière. C'est pourquoi on emploie aussi la méthode d'évaporation suivante : on fait bouillir la lessive dans la chaudière en y faisant arriver continuellement du

liquide frais, jusqu'à ce que le sel commence à se séparer; on cesse alors l'addition de la lessive fraîche et l'on porte à sec le contenu de la chaudière en l'agitant continuellement avec un ringard. Cette agitation favorise la desiccation et empêche le dépôt de la potasse sur les parois du vase. La potasse reste sous forme d'une poudre brune, qui contient environ 12 pour 100 d'eau. La potasse ainsi obtenue est désignée sous le nom de *potasse brassée*, pour la distinguer de la *potasse cassée*. Dans quelques fabriques on sépare du carbonate de potassium la plus grande partie du sulfate de potassium contenu dans la lessive : dans ce but on laisse refroidir dans des cuves de bois, en l'agitant fréquemment, la lessive évaporée à une certaine consistance, consistance à laquelle aucune particule de carbonate de potassium ne doit se séparer sous forme cristalline. La plus grande portion du sulfate de potassium se dépose en cristaux. Le liquide qui surnage est décanté et évaporé à sec. Cependant il arrive fréquemment qu'on ne sépare la potasse du sulfate qu'au moment de son emploi; c'est ce qui a lieu par exemple dans les fabriques de prussiate de potasse. Le sulfate de potassium séparé est employé pour la préparation de l'alun de potasse ou pour la fabrication du verre.

c. La *calcination de la potasse brute* a pour but de déshydrater cette substance et de détruire les matières organiques qui la colorent. Autrefois on effectuait la calcination dans des pots de fer (d'où le nom de potasse ou cendre de pot; voy. p. 266); maintenant elle s'effectue généralement dans des fours particuliers, qui diffèrent des autres fours à réverbère parce qu'ils sont munis d'un double foyer. Ordinairement deux fours de ce genre sont placés l'un à côté de l'autre, comme le montre la figure 79. Les flammes des deux foyers A et B (dont la section de l'un A est représentée dans la figure) se rendent dans la partie moyenne et de là vont, en passant par l'ouverture O, dans une cheminée placée devant le four. Le chauffage se fait au bois. Entre les deux ponts de chauffe se trouve un espace C (la *sole de calcination*) de 1 mètre à 1^m,30 de large.

Le chauffage de ce four exige beaucoup de combustible; c'est pourquoi on ne commence la calcination que lorsqu'on a une très-grande quantité de potasse brute, ce qui permet d'opérer pendant longtemps et d'une manière continue. On chauffe d'abord convenablement le four, ce qui exige environ 5 à 6 heures. Il faut commencer par chauffer modérément et le four est suffisamment chaud, lorsqu'on n'observe plus de taches brunes sur la voûte; le four ayant atteint ce degré de chaleur, la vapeur d'eau qui s'y forme par suite de la combustion du bois ne peut plus se condenser. Lorsque le four est convenablement chauffé, on commence à y introduire la potasse cassée en morceaux gros comme un œuf de poule. Avec un four qui contient 150 kilogr. de potasse brute on procède de la manière suivante : on partage d'abord chaque quantité de 50 kilogr. en trois parties égales, avec une pelle de fer on en charge le tiers en le plaçant presque tout à fait en avant de la sole; on dispose la substance de façon qu'elle forme une couche transversale et que, les deux autres tiers ayant été introduits de la même manière, le tiers le plus antérieur de la surface

de la sole soit seul couvert par la potasse. Au bout de quelques minutes, on introduit le deuxième, puis le troisième tiers des 50 kilogr. de potasse brute. Lorsque le tiers le plus antérieur de la surface de la sole a été ainsi recouvert de potasse, on dispose de la même manière 50 nouveaux kilogr. de substance et l'on fait de même pour les 50 autres kilogr., de telle sorte que la sole tout entière se trouve couverte d'une couche uniforme de potasse. En continuant à chauffer modérément, la potasse com-

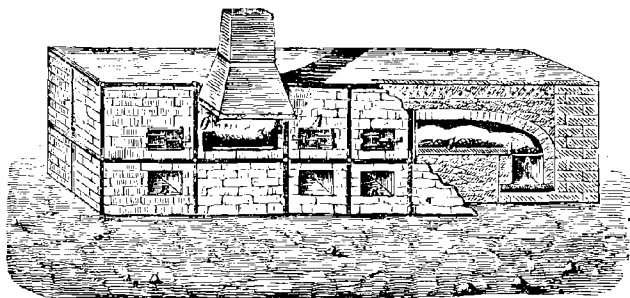


Fig. 79. — Four pour la calcination de la potasse brute.

mence à écumer et l'eau qu'elle renferme se dégage. En brassant la masse avec un ringard de fer, on tâche de l'empêcher d'adhérer à la sole et de favoriser la déshydratation. Au bout d'environ une heure, la potasse est déshydratée; à ce moment le feu l'attaque, elle noircit d'abord par suite de la combustion des matières organiques, mais les parties charbonneuses venant à brûler, elle devient de plus en plus claire, jusqu'à ce que sa surface soit d'un blanc brillant. Maintenant on la retourne avec une pelle : on porte la portion antérieure au fond du four et on amène la postérieure en avant. Il faut régler la chaleur avec soin afin d'empêcher l'action du carbonate de potassium sur les silicates de la sole et la fusion de la potasse. La calcination et le brassage sont continués, jusqu'à ce qu'un échantillon prélevé sur la masse n'offre plus de point noir même à l'intérieur. La potasse calcinée est retirée du four avec un crochet de fer, et on la laisse refroidir sur un espace pavé avec des briques, la *sole de refroidissement*, qui se trouve en avant du four. Après le refroidissement, la potasse est immédiatement emballée dans des tonneaux, qui doivent être hermétiquement clos, parce que cette substance attire facilement l'humidité.

Aux États-Unis et au Canada on prépare les espèces de potasses désignées sur les marchés d'Europe sous le nom de *potasses d'Amérique*, parmi lesquelles on doit distinguer trois produits différents : 1° la *potasse*, que l'on prépare de la même manière qu'en Europe; 2° la *perlasse*, que l'on obtient en lessivant la potasse avec de l'eau, laissant reposer la lessive, évaporant à sec et calcinant la masse saline blanche qui reste comme résidu; 3° la *potasse rouge d'Amérique*, qui est un mélange de carbonate de potassium (non calciné) et de potasse caustique, que l'on prépare en rendant la lessive en partie

caustique en y ajoutant de la chaux caustique avant l'évaporation et évaporant la liqueur à siccité. Elle se rencontre dans le commerce sous forme de fragments de 6 à 18 centimètres d'épaisseur; comme la soude caustique, elle est dure comme de la pierre et colorée en rouge par de l'oxyde de fer. Elle contient jusqu'à 50 0/0 d'hydrate de potasse.

La composition de la potasse du commerce est assez variable, comme le montrent les analyses suivantes :

	1	2	3	4	5	6	7	8
Carbonate de potassium . . .	78,0	74,1	71,4	68,0	69,9	58,6	49,0	50,84
— de sodium	—	5,0	2,5	5,8	3,1	4,2	—	12,14
Sulfate de potassium	17,0	13,5	14,4	15,3	14,1	58,8	40,5	17,44
Chlorure de potassium	3,0	0,9	3,6	8,1	2,1	9,1	10,0	5,80
Eau	—	7,2	4,5	—	8,8	5,5	—	10,18
Résidu insoluble	0,2	0,1	2,7	2,3	2,3	3,3	—	3,60

1, de Kasan¹, analysée par *Hermann*; 2, de Toscane; 3 et 4, de l'Amérique du Nord (4, elle était de couleur rougeâtre); 2, 3 et 4, analysées par *Pésier*; 5, de Russie; 6, des Vosges (5 et 6 analysées par *Pésier*); 7, d'Helmstedt dans le duché de Brunswick, analysée par *Limpricht*; 8, de Russie, analysée par *Bastelaer*.

La potasse calcinée est blanche, gris-perle, jaunâtre, rougeâtre ou bleuâtre; la couleur rougeâtre est occasionnée par la présence de l'oxyde de fer, la couleur bleuâtre par une petite quantité de manganate de potassium. Elle se présente sous forme d'une masse saline dure, mais légère, poreuse et non cristalline, qui ne se dissout jamais complètement dans l'eau.

Cendres gravelées. — Autrefois on préparait de grandes quantités de potasse avec les résidus de vin. Le vin contient du bitartrate de potassium. Dans les pays où le vin est distillé pour l'extraction de l'alcool, ce bitartrate de potassium reste dans la chaudière mélangé avec d'autres corps sous forme de vinasse et de cristaux d'alambics. On desséchait ces résidus et on les carbonisait, puis on calcinait le résidu afin d'en obtenir une potasse très-recherchée désignée sous les noms de *vélassé* ou de *cendres gravelées*. Un hectolitre de vinasse donnait en moyenne 1 kilogramme de carbonate de potassium. La quantité de la potasse ainsi préparée était considérable, car dans les 49 départements français produisant du vin on obtient annuellement 9 à 10 millions d'hectolitres de vinasse, qui maintenant sont transformés en crème de tartre, glycérine et acide tartrique. [Les lies provenant du soutirage des vins, qui contiennent également du bitartrate de potassium, étaient aussi converties en cendres gravelées; mais maintenant on les emploie presque exclusivement, comme cela a lieu pour les vinasses, à la fabrication de l'acide tartrique et de la crème de tartre (voy. t. II, *Fabri-*

¹ En 1867, il y avait en Russie 188 usines à potasse (Orenbourg, 59; Isamara, 59; Kasan, 54; Pensa, 20; Volhynie, 18, etc.), qui occupaient 1,184 ouvriers et produisaient annuellement pour environ 10,000,000 de francs de potasse, dont la moitié était exportée l'étranger. Dans le royaume de Hongrie il y avait en 1875 (d'après le professeur *v. Nendtwich*, de Buda-Pest) 28 fabriques de potasse, avec une production de 160,030 à 175,000 kilogrammes, d'une valeur de 100,000 à 112,500 francs.

cation de l'acide tartrique). Avec 600 kilogr. de lies sèches on obtient 100 kilogr. de cendres, que fournissent 50 kilogr. de cendres gravelées. Ce produit était autrefois beaucoup plus pur qu'aujourd'hui, parce que maintenant on brûle, avec les lies desséchées, les marcs, les pepins de raisin et même les sarments de vigne.]

V. Préparation de la potasse au moyen des vinasses de betteraves.

— Aux espèces de potasses que l'on obtient par incinération des végétaux se rattache une nouvelle sorte, dont la fabrication a acquis une grande importance agronomique. Nous voulons parler de la potasse extraite des betteraves à sucre, qui a été préparée pour la première fois en France par *Dubrunfault*. Dans le Zollverein sa fabrication a été introduite en 1840 par *H. Varnhagen*, de Mucrène, dans la Saxe prussienne.

Parmi les plantes qui, lorsqu'on les brûle, donnent une cendre riche en potasse, la betterave à sucre occupe le premier rang. Dès les dix premières années de ce siècle, lorsque l'industrie du sucre de betteraves commençait à prendre racine, un agronome français, *Mathieu de Dombasle* (de Nancy), désignait la betterave comme une plante digne de la plus grande attention au point de vue de la production des sels de potasse. Il chercha même à employer la betterave à la production simultanée du sucre et de la potasse, et dans ce but il prescrivait d'effeuiller la plante sur pied et de transformer par combustion les feuilles en potasse. L'expérience lui avait appris que 100 kilogr. de feuilles sèches de betteraves laissent 10 kilogr. 1/2 de cendre, desquels on peut extraire 5,1 kilogr. de potasse. Mais la pratique montra promptement que l'opinion de *Dombasle* était erronée. L'effeuillage ne put s'accorder avec la production de betteraves riches en sucre et l'extraction des sels de potasse tomba dans l'oubli. Vers 1838, *Dubrunfault* reprit la question. Après avoir démontré par l'expérience que tous les sels de potasse que les betteraves absorbent pendant la végétation passent dans le jus et, après la séparation de la plus grande partie du sucre, se concentrent dans la *mélasse*, il chercha à utiliser celle-ci : dans ce but il transformait en alcool le sucre renfermé dans cette matière qu'il laissait fermenter et, après avoir séparé l'alcool par distillation, il desséchait le résidu riche en sels ou *vinasse*; il transformait la masse sèche en *charbon de vinasse* en la carbonisant, et enfin en calcinant celui-ci et en raffinant la masse saline restée comme résidu (*salin*), il préparait du carbonate de potassium ou d'autres sels potassiques. A partir de ce moment l'extraction de la potasse du charbon des vinasses provenant des distilleries de mélasses devint une branche d'industrie florissante. En 1865, la quantité produite s'éleva au chiffre énorme de 12 millions de kilogrammes, qui se répartissent de la manière suivante :

France.	4,800,000 kilogr.
Zollverein.	4,500,000 —
Autriche.	1,900,000 —
Belgique.	1,000,000 —
	<hr/>
	12,000,000 kilogr.

En 1862, au moment de l'exposition de Londres, l'extraction de la potasse des mélasses de betteraves pouvait encore être qualifiée d'irrationnelle, « parce qu'il est plus raisonnable de restituer aux terres à betteraves les sels de potasse de la mélasse, que de les faire passer dans le commerce, » mais aujourd'hui la position est tout à fait changée. C'est avec raison que le fabricant de sucre de betteraves vend les sels de potasse de la mélasse et qu'il rend à la terre sous forme de sels de Stassfurt, qui lui coûtent peu cher, ce qui a été enlevé à celle-ci par la végétation des betteraves. En faisant passer la préparation de potasse à travers l'organisme de la betterave, il se produit dans le sens technologique un perfectionnement, c'est-à-dire une augmentation de valeur.

La mélasse des betteraves, telle qu'elle arrive des fabriques de sucre dans les distilleries, pour y être transformée en alcool et en charbon de vinasse, se compose pour 100 parties des substances suivantes :

	BRUNNER	FRICKE	LANGÉ	HEIDENPRIEM	
Eau	15,2	18,0	18,5	19,0	19,7
Sucre	49,0	48,0	50,7	46,9	49,8
Sels et substances organiques.	35,8	34,0	30,8	34,1	30,5

Les analyses suivantes, effectuées par *Heidenpriem*, donnent une idée de la composition de la cendre des mélasses :

	1	2	3
Potasse	51,72	47,67	50,58
Soude	8,00	11,45	8,29
Chaux	5,04	3,60	3,12
Magnésic	0,18	0,10	0,10
Acide carbonique	28,90	27,94	28,70

De l'acide phosphorique, de l'acide silicique, du chlore, de l'oxyde de fer, etc., complètent ce qui manque à 100. La proportion de la cendre s'élève à 10 ou 12 0/0. D'après *Dubrunfaut*, le degré alcalimétrique des mélasses de betteraves est assez constant. La cendre de 100 grammes de mélasse neutralise en moyenne 7 grammes d'acide sulfurique (H²SO⁴).

Le traitement de la mélasse s'effectue maintenant de la manière suivante : La mélasse est d'abord réduite à 8° ou 11° Baumé avec de l'eau ou mieux avec de la vinasse et ensuite mélangée avec 0,5 à 1,5 pour 100 d'un acide minéral pur. Cette dernière addition a pour but non-seulement de détruire la propriété alcaline de la mélasse, mais encore de transformer le sucre de canne dextrogyre non fermentescible en sucre lévogyre fermentescible. Autrefois on employait l'acide sulfurique, mais sur la recommandation de *A. Wurtz* on se sert maintenant généralement d'acide chlorhydrique. On évite de cette façon les inconvénients résultant de la formation des sulfures alcalins aux dépens des sulfates qui se trouvent en présence des matières organiques contenues dans la mélasse. Mais d'un autre côté l'emploi de l'acide chlorhydrique rend plus difficile la séparation des sels de la vinasse, parce que

les chlorures qui se forment dans ce cas sont plus facilement solubles que les sulfates.

[Lorsqu'on se sert de l'acide sulfurique, comme cela a lieu en France, cet acide donne naissance à du sulfate de potassium qui se substitue à une quantité équivalente de carbonate de potassium, et abaisse ainsi le titre du salin ; afin d'éviter cet inconvénient, *Camichel* et *Henriot* n'ajoutent aux mélasses que la quantité d'acide sulfurique nécessaire pour leur neutralisation (0,25 pour 100), et remplacent le reste par de l'*extrait de châtaignier* (1,25 pour 100), dont les principes actifs (acides tannique et gallique) possèdent des propriétés éminemment favorables à la fermentation¹.]

On laisse fermenter la mélasse acidifiée et additionnée de levûre, et lorsque la fermentation est terminée, on distille l'alcool. La *vinasse* restée dans la chaudière est un liquide peu épais marquant environ 4° Baumé et qui contient, outre le ferment non décomposé, des sels ammoniacaux et d'autres matières organiques, tous les sels minéraux du jus de betterave. La plus grande partie de la potasse s'y trouve à l'état de nitrate, bien qu'une portion de l'acide nitrique se dégage pendant la fermentation de la mélasse, ce qui donne lieu à la formation des vapeurs rouges dans le local où s'effectue la fermentation. *Evvard* propose d'extraire directement par cristallisation le salpêtre de la mélasse de betterave évaporée et de le purifier par turbinage.

L'acide de la vinasse est neutralisé avec du carbonate de calcium et le liquide est ensuite évaporé dans des chaudières à bords peu élevés. L'appareil usité pour l'évaporation de la vinasse se compose d'un foyer et d'une chaudière ayant une longueur totale de 20^m,50. Cette dernière est partagée en deux parties, dont l'une plus grande et de 14^m,50 de long constitue la chaudière à évaporation proprement dite ; l'autre partie est le four à calciner dont la longueur est égale à 6 mètres. Elles ont toutes deux dans toute leur étendue et inférieurement une largeur de 1^m,60, qui supérieurement est égale à 2 mètres, et la hauteur de la chaudière est de 34 centimètres ; la voûte s'élève par-dessus à une hauteur de 60 centimètres ; elle est construite avec des briques réfractaires. Le foyer a une largeur de 1^m,50 et la surface de la grille est égale à 3,3 mètres carrés. L'évaporation a lieu par chauffage supérieur. La flamme et les gaz du foyer passent d'abord par-dessus le pont

¹ (Cette méthode, appliquée en grand à Saint-Clair-de-la-Tour-Pin (Isère), à Saint-André-lez-Lille, à Plagny (Nièvre) et à Aubervilliers (Seine), produit une augmentation importante dans le rendement en carbonate de potassium, comme on peut en juger d'après les analyses suivantes effectuées sur deux salins obtenus, avec les mêmes mélasses, l'un avec l'acide sulfurique (a) et l'autre avec l'extrait de châtaignier (b).

	a.	b.
Carbonate de potassium	36,98	47,03
Sulfate de potassium	16,02	6,37
Carbonate de sodium	11,63	12,07
Chlorure de potassium	13,64	16,29
Résidus, eau et perte	20,79	18,24
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00

de chauffe, et se dirigent ensuite au-dessus de la chaudière qu'ils suivent dans toute sa longueur. La chaudière à calcination est construite tout près du foyer, et par derrière celle-ci se trouve la chaudière à évaporation, qui est en communication directe avec la cheminée, de telle sorte que les vapeurs passent immédiatement dans cette dernière. Les vinasses, extraites de l'alambic après que la distillation est terminée, sont d'abord rassemblées dans une citerne. Une pompe les amène ensuite dans un réservoir placé au-dessus de la chaudière évaporatoire non loin de la partie postérieure de celle-ci, et de ce réservoir elles tombent sous forme d'un courant continu dans la chaudière à évaporation. Au début de l'opération les deux chaudières sont remplies avec la vinasse; plus tard la lessive concentrée dans la chaudière à évaporation est amenée à mesure que cela est nécessaire dans la chaudière à calcination, où elle est enfin évaporée à sec. Celle-ci est vidée tous les jours une fois, et l'on produit en moyenne par jour une quantité de 250 à 275 kilogrammes de charbon de vinasse.

La composition approximative du charbon de vinasse est représentée par les chiffres suivants :

Éléments insolubles dans l'eau	23,00	p. 100
Sulfate de potassium :	10,07	—
Chlorure de potassium	16,61	—
Carbonate de potassium	31,40	—
— de sodium	23,26	—
Silice et hyposulfite de sodium	traces.	
	<hr/>	
	99,54	p. 100

Dans la plupart des distilleries de mélasse de l'empire d'Allemagne le charbon de vinasse est livré aux fabriques de salpêtre, dans d'autres distilleries, notamment dans celles de Belgique et de France, on calcine le charbon, on le lessive et par cristallisation on sépare les sels les uns des autres. Dans ce but, on évapore la vinasse dans des chaudières jusqu'à 38 ou 40° Baumé (= un poids spécifique de 1,33 à 1,35); on carbonise la vinasse concentrée et on la calcine dans un four construit comme le représente la figure 80. La vinasse évaporée arrive d'abord dans le réservoir V, duquel on peut la faire écouler dans le four. Le four est divisé en trois sections comme un four à sulfate de sodium. Sur la grille G, la première section, on place du combustible, dans la deuxième section M (séparée de la première par le pont de chauffe A et où s'effectue la calcination) la masse sèche, qui se forme dans la troisième section M' par l'évaporation à sec de la vinasse. Une porte correspond à chacune de ces sections, une autre porte est également pratiquée en P sur l'autre face du four. L'air nécessaire pour la calcination arrive en partie par la grille G, en partie par les ouvertures B du mur d'avant du foyer. Comme on l'a déjà fait remarquer plus haut, la vinasse évaporée à 38 ou 40° arrive dans la section M', jouant le rôle de chaudière de concentration, et séparée de M par le pont A'. Par l'action de la chaleur elle devient bientôt épaisse et pâteuse, et en la brassant avec le rable

R on cherche à éviter l'agglomération de la masse. Lorsque la masse saline a été desséchée, on la fait passer à l'aide d'une pelle au-dessus de A' pour la faire tomber dans la section M où doit s'opérer la calcination, et l'on fait couler de nouvelle vinasse dans la chaudière M'. La masse saline arrivée en M s'enflamme aussitôt et elle dégage des vapeurs d'une odeur repoussante. La calcination est d'ailleurs considérablement facilitée tant par le nitrate de potassium contenu dans la masse saline que par le courant d'air qui arrive par les ouvertures B. La température doit du reste ne pas être trop élevée, parce que sans cela les sels fondent en une masse compacte difficile à lessi-

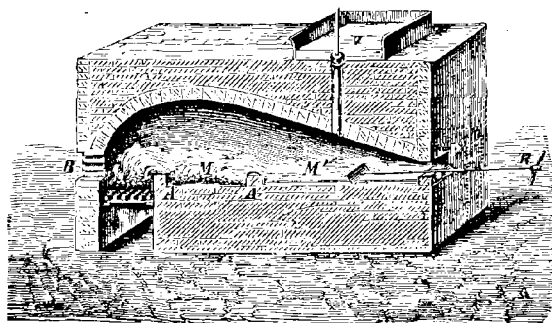


Fig. 80. Four pour la calcination des vinasses de betteraves.

ver et le sulfate de potassium serait transformé en sulfure de potassium, dont on ne pourrait ensuite débarrasser la potasse.

[En France, ainsi qu'en Belgique et en Hollande, on emploie aussi un autre dispositif (*four Porion*), dans lequel la concentration des vinasses est beaucoup activée au moyen d'agitateurs à palettes, qui projettent le liquide dans le courant des gaz chauds sortant des compartiments où s'effectue la calcination. — On a essayé tout récemment en Belgique d'effectuer l'évaporation des vinasses, dans des appareils à triple effet, analogues à ceux employés dans les sucreries.

C. Vincent a fait récemment (1876) l'étude approfondie des produits qui se dégagent pendant l'évaporation des vinasses de betteraves. En opérant en vases clos, il a reconnu, outre l'ammoniaque, la triméthylamine, l'alcool méthylique, le cyanure et le sulfure de méthyle, les acides cyanhydrique, formique, acétique, propionique, butyrique, valérianique, caproïque et phénique, une série d'alcaloïdes huileux et différents gaz non condensables. Il y a déjà plus de 30 ans, bien qu'on ne connût pas exactement la nature des produits volatilisés durant l'évaporation des vinasses, on a eu l'idée de les recueillir pour les utiliser, en se servant pour la calcination de vases clos au lieu de fours. Cette idée vient d'être réalisée industriellement et avec succès tout récemment par Vincent dans la grande distillerie de Tilloy, Delaune et Cie, à Courrières (Pas-de-Calais). Les vinasses marquant 4° B. sont d'abord concentrées à l'air libre jusqu'à 37°, puis coulées dans des

cornues en fonte où elles sont soumises à la distillation. Après l'opération, qui dure quatre heures, on retire des cornues un charbon ou salin, plus noir, plus poreux, plus facile à lessiver et plus riche en carbonate de potassium que le salin préparé au contact de l'air dans les fours à réverbère. Les produits gazeiformes qui se dégagent pendant la distillation sont dirigés dans des réfrigérants où se condense toute la partie liquide ou solide à la température ordinaire, et la partie non condensable est utilisée comme combustible sous les grilles des foyers. En suivant les méthodes indiquées par Vincent pour la séparation des différents corps contenus dans le produit de la condensation, on peut obtenir environ 1 litre, 4 d'alcool méthylique à 90° par 100 kilogrammes de mélasse (rendement supérieur à celui du bois en alcool méthylique); parmi les autres substances importantes, on peut encore citer le sulfate d'ammonium et notamment la triméthylamine, que l'on pourrait ainsi préparer en abondance industriellement en raison de la grande quantité de mélasse qu'on distille dans tous les pays.]

Le charbon de vinasse *calciné* ou *salin*, tel qu'il est extrait du four, contient de 10 à 25 pour 100 de substances insolubles (carbonate de calcium, charbon et phosphate de calcium) et 3 ou 4 pour 100 d'humidité; le reste se compose de carbonate de potassium, de carbonate de sodium, de sulfate, de chlorure de potassium et quelquefois aussi de quantités notables de cyanure de potassium. La proportion de la potasse comparée à celle de la soude n'est pas constante; elle dépend de la qualité du sol dans lequel les betteraves ont végété. En France, on a observé que la potasse de mélasse du département du Nord est moins riche en potasse que celle des départements de l'Oise et de la Somme. Mais on peut généralement admettre que le salin renferme en moyenne :

7 à 12 p.	100 de sulfate de potassium,
18 à 20 —	de carbonate de sodium,
17 à 22 —	de chlorure de potassium,
50 à 55 —	de carbonate de potassium.

Les analyses complètes qui suivent donnent une idée de la *composition du salin de betteraves* :

	a.	b.	c.	d.
Eau et substances insolubles.	26,22	19,82	17,47	15,56
Sulfate de potassium	12,95	9,88	2,55	5,22
Chlorure de potassium	15,87	20,59	18,45	16,62
— de rubidium	0,43	0,45	0,18	0,21
Carbonate de sodium	25,52	19,66	19,22	16,54
— de potassium	23,40	29,90	41,13	50,05
	<hr/>	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	100,00	100,00	100,00	100,00

Les sels solubles du salin sont séparés les uns des autres par le *procédé de raffinage* indiqué par Fr. Kuhlmann (de Lille). La masse saline est d'abord

moulue à l'aide de cylindres cannelés, puis versée dans des cuves à lixiviation, qui peuvent contenir chacune 1,520 kilogrammes de matière. La lixiviation a lieu méthodiquement exactement comme dans les fabriques de soude. La lessive qui s'écoule des cuves a une densité de 1,229 (= 27° Baumé). Le résidu est employé comme engrais. La lessive est amenée dans un grand réservoir d'une capacité de 210 hectolitres et ensuite concentrée à 1,26 (= 50° Baumé) par de la chaleur perdue. A ce degré de concentration, la lessive en se refroidissant laisse déposer une grande partie du sulfate de potassium, que l'on retire du liquide, qu'on laisse sécher et que par des lavages on débarrasse le plus possible de l'eau mère qui y adhère. Ce sel contient 80 pour 100 de sulfate de potassium, du carbonate de potassium et des matières organiques, et on le transforme en potasse (carbonate de potassium) par le procédé *Leblanc*.

La lessive à 50° Baumé est maintenant évaporée à 42° (= 1,408) dans des chaudières de la capacité de 90 hectolitres avec de la vapeur à trois atmosphères. Il se sépare alors un mélange de carbonate de sodium et de sulfate de potassium, qui marque souvent 30 degrés alcalimétriques. La lessive est maintenant amenée dans des cristallisoirs, où on la laisse refroidir à une température qui ne doit pas dépasser 50°. Pendant le refroidissement, du chlorure de potassium cristallise (90 pour 100 de chlorure de potassium et quelques centièmes de carbonate de sodium correspondant à 3 ou 5 degrés alcalimétriques). Si, par manque d'attention, la température des cristallisoirs descendait au-dessous de 50°, les cristaux de chlorure de potassium se recouvriraient de carbonate de sodium, ce qui, on le comprend, doit être évité avec le plus grand soin. Le liquide, qui maintenant a une densité de 42° Baumé et une température de 50°, est évaporé dans de grandes chaudières de la capacité de 20 hectolitres.

en hiver, à 48° Baumé (= une densité de 1,404),
 en été, à 49° — (= — de 1,51).

Pendant cette opération, du carbonate de sodium se précipite en grande quantité; les premières portions marquent 82 degrés alcalimétriques, mais plus tard la pureté du sel s'abaisse jusqu'à 50 degrés.

Après la séparation du carbonate du sodium, on amène la lessive dans de petits cristallisoirs de la capacité de 2 hectolitres 1/2, où l'on abandonne le liquide à lui-même. Chaque vase fournit à peu près 150 kilogrammes de cristaux de composition variable, mais dont un sel double de la formule: $K^2CO^3 + Na^2CO^3 + 12H^2O$, forme la base. L'eau mère de couleur foncée est évaporée, puis calcinée dans un four à réverbère, et elle constitue une potasse demi-raffinée, qui est colorée en rougeâtre par de l'oxyde de fer et porte le nom de *sel rouge*. Ce produit est lessivé avec de l'eau et la lessive est évaporée à 49 ou 50° Baumé (= une densité de 1,51 à 1,525); il se forme alors un abondant dépôt de sulfate de potassium et de carbonate de sodium. L'eau mère est évaporée à sec, puis calcinée dans un four à réverbère. Le produit

ainsi obtenu est de la *potasse raffinée*, qui contient en moyenne pour 100 parties :

Carbonate de potassium	91,5
— de sodium	5,5
Chlorure et sulfate de potassium	3,0
	100,0

Le carbonate de sodium qui s'est déposé, comme il a été dit plus haut, et qui marque 80 à 85 degrés alcalimétriques est séparé des sels de potasse par des lavages avec une solution saturée et froide de carbonate de sodium, et l'on obtient ainsi un produit qui marque 90 degrés alcalimétriques. Les fours qui servent pour l'évaporation des lessives concentrées et pour la calcination du produit sec doivent être chauffés jusqu'au rouge, avant que l'on fasse arriver le liquide sur la sole des briques du four, parce que, lorsque la température n'est pas suffisamment élevée, la lessive filtre à travers la maçonnerie et la détruit en très-peu de temps.

Les sels, le sulfate et le chlorure de potassium, qui se séparent pendant le raffinage, subissent une purification ultérieure. Le carbonate double de potassium et de sodium est traité avec une petite quantité d'eau bouillante; le carbonate de potassium entre en dissolution, et le liquide donne par évaporation une petite quantité de carbonate de potassium pur.

Les résultats suivants d'analyses effectuées sur différentes sortes de potasses de betteraves *raffinées* peuvent donner un exemple de la composition de ces produits :

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
Carbonate de potassium	88,75	94,59	89,3
— de sodium	6,44	traces.	5,6
Sulfate de potassium	2,27	0,28	2,2
Chlorure de potassium	1,00	2,40	1,5
Iodure de potassium	0,02	0,11	—
Eau	1,59	1,76	—
Substances insolubles	0,12	—	—

a et *b* potasses de Waghausel (duché de Bade), *c* potasse française double raffinée. Les potasses de betteraves *brutes* (qu'il ne faut pas confondre avec la potasse brute, nom par lequel on désigne ordinairement le produit de la calcination du charbon de vinasse ou le salin) offrent la composition suivante :

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>
Carbonate de potassium	53,9	79,0	76,0	45,0	32,9
— de sodium	23,1	14,3	16,3	17,0	18,5
Sulfate de potassium	2,9	3,9	1,19	4,7	14,0
Chlorure de potassium	19,6	2,8	4,16	18,0	16,0

a potasse française, *b* de Valenciennes, *c* de Paris, *d* de Belgique, *e* de Magdebourg.

VI. **Extraction de la potasse des varechs.** — On prépare avec les varechs de grandes quantités de sels de potasse comme produits accessoires de l'extraction de l'iode et du brome. On emploie dans ce but trois méthodes différentes :

a. La *méthode ancienne* ou *par calcination*, dans laquelle on brûle les varechs, dont on traite la cendre par lixiviation méthodique et cristallisation.

b. Le *procédé par carbonisation* ou de *Stanford*, d'après lequel on transforme les varechs en charbon par distillation sèche, charbon que l'on soumet également à la lixiviation. Les produits de la distillation sèche (liquide analogue au photogène et acide acétique) qui prennent naissance dans ce cas diminuent le prix de revient des sels de potasse.

c. D'après une *troisième méthode* (de *Kemp* et *Wallace*), on fait bouillir les algues avec de l'eau, on évapore la décoction et l'on incinère le résidu avec précaution.

Le procédé *ancien* est celui que l'on emploie généralement. Il est usité en France sur les côtes de la Bretagne et de la Basse-Normandie, et particulièrement dans les environs de Brest et de Cherbourg; on s'en sert aussi en Écosse et en Irlande.

La fabrication des sels de potasse commence par l'incinération des plantes, opération dans laquelle il se produit une masse demi-vitrifiée, que l'on nomme en France *cendre* ou *soude de varechs*, en Angleterre et en Écosse *kelp*. On distingue le *varech venant* (*drift weed*) et le *varech scié* (*cut weed*); le *kelp* (ou la cendre) fourni par ces deux variétés offre sous le rapport de la composition et de la valeur commerciale de grandes différences. Le varech scié (*Fucus serratus* et *Fucus nodosus*), nommé *chêne de mer* ou *goémon* dans le langage populaire de la Normandie, croît sur les rochers et sur le bord de la mer où on doit aller le récolter; le varech venant (*Laminaria Cloustoni* et *Laminaria digitata*), appelé par le peuple *chiendent de mer*, est au contraire jeté sur la côte par les vagues; il contient 25 pour 100 de potasse et 300 pour 100 d'iode de plus que le varech scié. Ce dernier est non-seulement plus pauvre en potasse que le varech venant, mais encore il renferme plus de soude et a pour cette raison une moindre valeur. Le varech venant est en outre plus riche en chlorures alcalins qu'en sulfates; c'est le contraire qui a lieu pour le varech scié. Comme le prix du carbonate de potassium est trois fois plus élevé que celui du carbonate de sodium et comme le chlorure de potassium a une valeur beaucoup plus grande que le chlorure de sodium, on comprend que le varech venant (abstraction faite de la grande quantité d'iode qu'il renferme) constitue une source de potasse beaucoup plus précieuse que le varech scié. Il résulte de là que les côtes occidentales de la Grande-Bretagne, qui sont baignées par l'Océan et sur lesquelles les tempêtes poussent une grande quantité de varech venant, doivent produire un varech beaucoup meilleur que les côtes orientales, qui sont plus abritées et sur lesquelles se trouve surtout le varech scié. Toutefois cet avantage naturel est en partie compensé dans beaucoup d'endroits par le peu de soin des paysans qui s'occupent de l'incinération du varech.

La composition moyenne du kelp est la suivante :

Substances insolubles	57,000
Sulfate de potassium	40,203
Chlorure de potassium	13,476
— de sodium	16,018
Iode	0,600
Autres sels	2,703
	100,000

L'île de Rathlin fournit le meilleur kelp de la côte occidentale. La tonne de 1,125 kilogr. de kelp de Rathlin a à Glasgow une valeur de 187^{fr},50 à 262^{fr},50, tandis que le kelp de Galway, par suite du sable qui s'y trouve mélangé avec intention ou accidentellement, ne coûte que 50 à 75 francs. 22 tonnes (= 24,750 kilogr.) de varechs humides donnent :

4,125 kilogr. de kelp de bonne qualité moyenne,
250 à 300 kilogr. de chlorure de potassium,
150 kilogr. de sulfate de potassium.

Le chlorure de potassium du commerce se compose de 80 parties de chlorure de potassium, de 8 à 9 pour 100 d'eau et de 11 à 12 pour 100 de chlorure de sodium et de sulfate de potassium. Le sulfate de potassium du kelp contient à peu près la moitié de son poids de sulfate de potassium pur, 20 pour 100 d'eau et 30 pour 100 d'un mélange de chlorure de sodium et de sel de Glauber.

Le traitement du kelp s'effectue en Écosse de la manière suivante. La première opération que l'on exécute consiste à diviser le kelp à l'aide d'un gros marteau en petits fragments ayant le volume de petits moellons concassés. On introduit le kelp ainsi préparé dans de grands vases de fonte et l'on verse par-dessus de l'eau bouillante, afin d'enlever tous les éléments solubles. On procède ici comme pour la lixiviation de la soude brute, c'est-à-dire que l'on fait passer le même liquide sur des quantités différentes de kelp, d'abord sur du kelp déjà presque complètement lessivé et ensuite sur du kelp frais, jusqu'à ce que la lessive marque 36° à 40° à l'aréomètre de *Twaddle*, ou ait une densité de 1,18 à 1,20. Le résidu de cette lixiviation est égal à 50 ou 40 pour 100 du poids du kelp employé et il forme une masse terreuse vert foncé, dont l'élément principal est la silice (provenant le plus souvent du sable encore adhérent aux plantes marines avant l'incinération) et qui contient en outre des sulfates, des carbonates et des phosphates de calcium et de magnésium et des fragments de charbon non brûlé. Ce résidu est acheté volontiers par les fabriques de verre qui font les bouteilles.

L'extrait aqueux du kelp ainsi obtenu (on la *lessive brute*) est évaporé à feu nu dans des chaudières de fonte presque hémisphériques et de 2^m,10 à 2^m,20 de diamètre. Son élément principal est le chlorure de potassium, à côté duquel se trouvent du chlorure de sodium, du sulfate de potassium, du carbo-

nate de potassium, du carbonate de sodium, de l'iodure de potassium, du sulfure de potassium et de l'hyposulfite de potassium et de sodium ; par suite de la différence de solubilité de ces sels, ceux-ci peuvent être en grande partie séparés par des évaporations et des refroidissements alternatifs. Le sulfate de potassium étant le plus insoluble de tous se précipite au fond du vase dès la première évaporation ; il est enlevé par des ouvriers à l'aide de grandes cuillers percées de trous comme un crible et livré encore humide au commerce sous le nom de *plate sulphate* (voy. p. 272). Lorsque ce sel a été à peu près complètement éliminé, on fait écouler le liquide dans un grand vase de fonte (*cooler*), où par suite du refroidissement une grande quantité de chlorure de potassium cristallise et se fixe sur les parois du vase. L'eau mère est versée de nouveau dans la chaudière. Par une nouvelle évaporation, le chlorure de sodium (*kelpsalt, sel de varech*) commence à cristalliser. Ce sel a la propriété de n'être que très-peu plus soluble dans l'eau bouillante que dans l'eau froide, tandis que la solubilité de la plupart des autres sels augmente beaucoup avec la température. On peut par conséquent continuer la concentration de la lessive, jusqu'à ce qu'on pense que le chlorure de potassium puisse aussi se précipiter. On enlève ensuite le sel marin déposé au fond du vase et l'on verse la lessive dans le réfrigérant pour produire la cristallisation d'une nouvelle quantité de chlorure de potassium, sans s'occuper que la pureté de celui-ci ne soit pas altérée par du chlorure de sodium. On procède quatre fois de la même manière et l'on obtient quatre cristallisations de chlorure de potassium. La première cristallisation contient environ 86 à 90 pour 100 de chlorure de potassium pur, le reste est presque entièrement formé de sulfate de potassium ; les deuxième et troisième cristallisations sont très-pures et renferment 96 à 98 pour 100 de chlorure de potassium ; la quatrième est déjà mêlée avec un peu de sulfate de sodium. L'eau mère qui reste après la quatrième cristallisation n'est plus évaporée ; elle marque 66° à 76° Twaddle, ou a un poids spécifique de 1,33 à 1,38 ; elle contient encore du sulfate de sodium, des sulfures et des hyposulfites alcalins, des carbonates alcalins et de l'iodure de potassium. Ce liquide est mêlé lentement avec de l'acide sulfurique étendu dans un vase ouvert à parois peu élevées et placé dehors. Il se produit une vive effervescence occasionnée par les acides carbonique et sulfhydrique qui se dégagent ; la surface se couvre d'une épaisse couche de soufre pur provenant de la décomposition des polysulfures et des hyposulfites. On enlève ce soufre pour le faire égoutter et dessécher et on le livre ensuite au commerce. Lorsque les gaz nommés plus haut se sont complètement dégagés, on mélange le liquide avec une quantité plus grande d'acide sulfurique, on ajoute une certaine quantité de peroxyde de manganèse et l'on traite le mélange pour l'extraction de l'iode et du brome (voy. ces corps).

[Le procédé suivi en France pour le traitement des cendres de varechs est un peu différent de celui qui vient d'être décrit. Les cendres sont d'abord soumises à un lessivage méthodique avec de l'eau, de façon à obtenir un liquide marquant de 15° à 18° Baumé (*lessive dense*) et contenant les

chlorures de potassium et de sodium avec une très-faible proportion de sulfates. Le résidu de cette première opération est ensuite épuisé une seconde fois avec de l'eau, jusqu'à ce que la nouvelle lessive (*lessive faible*) ne pèse que 8° Baumé. En évaporant la lessive dense de manière à l'élever successivement de 18° à 35°, à 45° et enfin 59° Baumé et la faisant passer, après chaque concentration, dans des cristallisoirs, on obtient, comme dans la méthode précédente, alternativement du chlorure de sodium (*sel de varech*) pendant l'évaporation, du chlorure de potassium pendant le refroidissement dans les cristallisoirs, et enfin un mélange de ces deux sels, duquel on sépare le chlorure de sodium par un lessivage à l'eau froide. Les eaux mères de la deuxième cristallisation sont employées pour l'extraction de l'iode et du brome. La lessive faible, qui contient le sulfate de potassium, est évaporée à 30° Baumé; pendant cette concentration, le sulfate se sépare en cristaux, que l'on enlève à l'aide d'une écumoire; on met ensuite le liquide à refroidir dans des cristallisoirs, où il se dépose du chlorure de potassium et du chlorure de sodium, que l'on sépare par dissolution dans l'eau.

Tous les sels obtenus sont ensuite épurés par des lavages méthodiques, puis séchés et livrés aux usines qui fabriquent l'alun, le chromate de potassium, le sulfate, le carbonate de potassium, etc. Lorsque l'on veut obtenir des sels plus purs, on procède de la manière suivante pour le chlorure et le sulfate de potassium : on fait dissoudre les sels de manière à avoir une solution saturée à l'ébullition, on filtre le liquide chaud et on laisse cristalliser. Pour le sel de varech (chlorure de sodium), qui contient du chlorure de potassium (1 à 2 pour 100), on le redissout dans l'eau, et la solution, chauffée à l'ébullition, laisse déposer le sel, que l'on recueille comme à l'ordinaire.

Il existe en France sept usines qui s'occupent du traitement des cendres de varechs; les plus importantes sont celles de *Tissier* au Conquet, près Brest, et de *Cournerie* près Cherbourg.]

Comme dans le traitement des varechs par incinération et lixiviation de la cendre (*kelp*, sonde de varech), il se perd par volatilisation une grande quantité de substances précieuses, d'iode notamment, on a essayé d'éviter l'incinération et de carboniser seulement les varechs *par distillation*. Le *charbon de varech* est ensuite (comme le charbon de vinasse) la matière qui sert pour la préparation des sels de potasse et de l'iode. Cette méthode est généralement désignée sous le nom de *procédé de Stanford*. Les algues sont desséchées, comprimées sous forme de gâteaux, analogues à la tourbe pressée, et ensuite soumises à la distillation sèche dans des cornues à gaz. Les produits de la distillation sont recueillis comme à l'ordinaire. Le charbon de varech ainsi obtenu abandonne tous les sels (iodures, chlorures, sulfates, etc.), lorsqu'on le traite par l'eau bouillante, et après la dessiccation il possède un pouvoir décolorant remarquable. Le charbon de fucus contient 35 pour 100 de charbon, le reste se compose de sels alcalins et terreux. Les produits volatils pourraient être convertis en paraffine, photogène, acide acétique, sels

ammoniacaux et gaz d'éclairage. 100 parties d'algues fraîches donnent par distillation :

68,5 à 72,5	d'eau ammoniacale,
	4,0 de goudron,
7,0 à 7,5	de charbon d'algues,
2,0 à 2,5	de gaz d'éclairage.

Bien que le procédé de *Stanford* soit tout à fait rationnel, il présente dans son application en grand de nombreuses difficultés, qui ont empêché son introduction en France et en Écosse. De même, l'idée de *Kemp* et de *Wallace* de traiter les algues par l'eau et d'extraire ensuite de ce liquide les sels et principalement l'iode, est tout aussi inexécutable.

En ce qui concerne la *quantité* des sels de potasse extraits des algues, elle s'éleva, d'après *Joulin*, en 1865 :

En France, à.	1,500,000 kilogr.
En Écosse, en Irlande et en Angleterre, à.	1,200,000 —
	<hr/> 2,700,000 kilogr.

Par suite de l'énorme fabrication du chlorure de potassium au moyen des sels de Stassfurt, de Leopoldshall et de Kalucz, l'extraction des sels de potasse des varechs a maintenant une importance beaucoup moindre.

Extraction de la potasse du suint. — On sait que les plantes avec lesquelles les moutons se nourrissent enlèvent au sol une grande quantité de potasse, qui après avoir traversé l'organisme de ces animaux, est éliminée par la peau en même temps que la sueur et s'accumule dans la laine sous forme de suint. Les recherches de *Chevreul* ont montré que le suint constitue presque le tiers du poids de la laine mérinos brute et que la portion soluble dans l'eau froide se compose d'un sel de potasse à acide gras (sudorate potassique, suintate de potasse). D'après *Reicht* et *Ulbricht*, des combinaisons acides des acides oléique et stéarique et probablement aussi de l'acide palmitique sont contenues dans le suint. Le suint se trouve en quantité plus faible dans la grosse laine que dans la laine fine. Il s'élève en moyenne à 15 pour 100 du poids de la toison brute. A côté du suint on trouve dans la laine une matière grasse particulière, qui suivant *E. Schulze* (1875) contient de la cholestérine sous forme d'éther (benzoate de cholestérine). La formation du suint peut être expliquée de la manière suivante : la sécrétion des glandes sudoripares renferme du carbonate de potassium et exerce, par suite de la présence de ce corps, une action saponifiante sur la graisse de la laine.

La quantité du suint qui entre en dissolution lors du lavage de la laine et la proportion de la potasse qui s'y trouve contenue sont tellement considérables, que les industriels français *Maumené* et *Rogelet* ont imaginé en 1860 une méthode d'extraction de la potasse du suint, qui a pris racine en France dans les centres de l'industrie lainière, à Reims, à Elbeuf et à Fourmies. On achète les eaux de lavage d'après un tarif basé sur le degré de concentra-

tion de ces eaux (1,000 kilogrammes de laine donnent des eaux de lavage qui, d'après *Chandelon*, sont estimées 5 fr. 48 pour une densité de 1,05, 10 fr. 45 pour une densité de 1,05 et 18 fr. 47 pour une densité de 1,25), on évapore celles-ci à sec et l'on chauffe le résidu charbonneux sec dans des cornues à gaz : il se dégage de l'hydrogène carboné et de l'ammoniaque, qui sont dirigés dans un épurateur à gaz, où l'ammoniaque est retenue, et l'hydrogène carboné peut alors être employé comme gaz d'éclairage. Dans le résidu charbonneux resté dans la cornue se trouvent les sels de potasse, qui sont extraits avec de l'eau. Le liquide obtenu par lixiviation contient du carbonate de potassium, du sulfate de potassium et du chlorure de potassium, que l'on sépare les uns des autres par la méthode ordinaire d'évaporation et de cristallisation. Le résidu lessivé contient des corps terreux et une substance charbonneuse, qui est dans un état de division tellement grand qu'elle pourrait être employée comme couleur noire.

Wérotte (de Verviers)⁴ a trouvé (1875) deux potasses de suint composées de la manière suivante :

	<i>a.</i>	<i>b.</i>
Carbonate de potassium	68,50	64,50
Sulfate de potassium	2,10	2,49
Silicate de potassium	8,50	8,00
Chlorure de potassium	12,50	16,88
Carbonate de sodium	3,20	3,10
Eau	2,77	2,80
Substances insolubles	1,48	1,55
Pertes	0,95	0,88
	100,00	100,00

D'après *Maumené* et *Rogélet*, une toison du poids de 4 kilogrammes contient 600 grammes de suint, qui peuvent fournir 198 grammes [de carbonate de potassium pur. D'après une évaluation de *Fuchs*, la quantité du suint doit être réduite à 300 grammes ainsi composés :

Sulfate de potassium	7 ^{sr} ,5	=	2,5	p. 100
Carbonate de potassium	135 ^{sr} ,5	=	44,5	—
Chlorure de potassium	9 ^{sr} ,0	=	3,0	—
Substances organiques	150 ^{sr} ,0	=	50,0	—
	300 ^{sr} ,0	=	100,0	p. 100

Les fabricants de laine

de Reims	lavent annuellement	10 millions de kilogr. de laine,
d'Elbenf	—	15 — — —
de Fourmies	—	2 — — —
		27 millions de kilogr. de laine,

qui sont fournis par 6,750,000 moutons. Cette quantité de laine pourrait produire 1,167,750 kilogr. de potasse représentant une valeur de 2,000,000

⁴ Il existe (1875) en Belgique deux fabriques qui préparent la potasse de suint, celles de *Alex. Wérotte*, à Liège (140, faubourg Saint-Laurent), et de *Wérotte* et *Passenbronder*, à Andrimont, près Verviers.

à 2,250,000 francs. *Maumené* et *Rogelet* évaluent à 47 millions de têtes le nombre des moutons qui existent en France; si l'on pouvait extraire toute la potasse de la laine de ces animaux, le sol de la France produirait toute la potasse nécessaire à l'industrie française. Cette laine pourrait fournir 12 millions de kilogrammes de carbonate de potassium à l'aide desquels, disent les inventeurs du nouveau procédé, on pourrait préparer 17 millions $1/2$ de kilogr. de salpêtre et 1870 millions de cartouches contenant chacune $2^{r,5}$ de poudre. (D'après *P. Havrez*, de Verviers, il est plus avantageux de traiter en même temps pour carbonate de potassium et prussiate de potasse le suint, qui a été étudié récemment (1869) avec soin par *Märcker* et *Schulze*, que de le transformer seulement en carbonate de potassium.)

On comprend que l'extraction de la potasse par la nouvelle méthode ne peut être adoptée que dans les centres de l'industrie lainière, car le petit cultivateur fera beaucoup mieux de fumer le sol avec ses eaux de lavage et par conséquent de lui rendre ce qui lui a été enlevé par les plantes qui ont servi de nourriture aux moutons. Au point de vue économique, le suint importé des pays étrangers offre une importance plus grande. Ainsi l'Angleterre seule a reçu en 1868 de l'Australie et du Cap 63 millions de kilogrammes de laine brute qui contenaient $1/3$ de suint. On aurait pu extraire de ce suint 7 à 8 millions de kilogrammes de carbonate de potassium pur, représentant une valeur de 6,400,000 francs.

Bien que la transformation du suint de la laine de mouton en potasse se trouve aussi reléguée à un rang inférieur par l'industrie des sels de potasse de Stassfurt, cette méthode d'extraction de la potasse offre cependant à l'esprit des éleveurs et des physiologistes un sujet de méditation sérieuse. En effet, puisque la formation de la laine et la séparation des sels de potasse dans l'organisme du mouton ont lieu en même temps et dans le même endroit, on peut admettre comme presque certain que l'introduction d'une quantité plus grande de potasse dans la nourriture de cet animal serait susceptible d'exercer une influence sur la qualité de la laine. S'il s'agissait de produire des espèces de laines ayant des propriétés déterminées, il serait peut-être avantageux de remplacer pendant un certain temps le sel marin par le chlorure de potassium de Stassfurt. Il est à remarquer que les moutons préfèrent au sel marin pur un mélange de chlorure de potassium et de chlorure de sodium.

Préparation du carbonate de potassium purifié. — Autrefois, lorsque toute la potasse était obtenue par lixiviation de la cendre de bois, cette substance devait être considérée comme un mélange de carbonate de potassium, de sulfate de potassium et de chlorure de potassium, mélange dans lequel chaque sel de potasse avait au point de vue de ses applications une valeur différente. Depuis que le carbonate de potassium est préparé au moyen du salin de betteraves et par voie chimique, par transformation du chlorure et du sulfate de potassium, et depuis par conséquent qu'un produit plus pur qu'autrefois est livré au commerce, on cherche à traiter méthodiquement la lessive brute comme cela a lieu dans la préparation de la potasse américaine

ainsi que dans l'extraction des sels du kelp, des cendres de varech et du salin de betteraves, et à séparer les sels les uns des autres dans un état de pureté aussi grand que possible.

Le carbonate de potassium, tel qu'il se rencontre comme produit de laboratoire ou pharmaceutique; s'obtenait autrefois en calcinant de la crème de tartre ou un mélange de crème de tartre et de salpêtre, ou bien encore en calcinant de l'acétate de potassium. On le prépare maintenant en chauffant au rouge avec précaution un mélange d'acétate de potassium avec un excès de charbon, ou bien en calcinant du bicarbonate de potassium, ou bien encore en précipitant une solution de chlorure de potassium par le bicarbonate d'ammonium en présence de l'alcool.

En Angleterre la préparation du carbonate de potassium pur s'effectue en grand. On l'emploie dans ce pays pour la fabrication du flint-glass. Le flint-glass anglais doit son manque absolu de coloration non pas seulement à l'emploi de silicate de plomb, mais encore et tout spécialement à l'usage de matières parfaitement pures. La préparation dont il s'agit est du carbonate de potassium cristallisé pur avec 16 à 18 pour 100 d'eau, ce qui ne correspond pas tout à fait à 2 molécules d'eau de cristallisation (il se rapproche par conséquent de la formule $2[\text{K}^{\circ}\text{CO}^{\circ}] + 3,1/2\text{H}^{\circ}\text{O}$); la deuxième molécule est en partie expulsée par la chaleur pendant la fabrication. Le sel se présente sous forme de petits cubes. La perlasse américaine sert de matière première; elle subit trois traitements successifs dans des fours à réverbère, avant que la préparation soit tout à fait terminée. Elle est d'abord fondue dans un four à réverbère, construit comme un four à soude ordinaire, en présence de sciure de bois, afin de transformer en carbonate la potasse caustique et le sulfure de potassium. La cendre fondue est ensuite dissoute et la solution est clarifiée par le repos, puis séparée du dépôt par décantation et évaporée à sec dans un four à réverbère; la masse se présente maintenant sous forme d'une poudre noir-gris. On la dissout encore une fois, on laisse la solution se clarifier par le repos et on l'évapore à sec dans un troisième four à réverbère; le produit est maintenant tout à fait blanc. On dissout pour la troisième fois, on évapore jusqu'à ce que, par le refroidissement de la liqueur, tout le sulfate de potassium se sépare par cristallisation et l'on évapore de nouveau l'eau mère, jusqu'à ce qu'il se produise par le refroidissement une masse cristalline renfermant la quantité d'eau mentionnée précédemment.

Les poids spécifiques des dissolutions du carbonate de potassium (à 15°) sont les suivants (d'après Gerlach):

$\text{K}^{\circ}\text{CO}^{\circ}$ POUR 100	POIDS SPÉCIFIQUE	$\text{K}^{\circ}\text{CO}^{\circ}$ POUR 100	POIDS SPÉCIFIQUE
1	1,009	30	1,501
2	1,018	35	1,558
4	1,036	40	1,418
5	1,045	45	1,480
10	1,092	50	1,544
15	1,141	51	1,557
20	1,192	52	1,5704
25	1,245	52,024	1,5707

[**Production de la potasse.** — La production de la potasse (carbonate de potassium) peut être représentée par les chiffres suivants :

Potasse extraite des cendres végétales (Russie, Canada, États-Unis, Gallicie)	20,000,000 kilogr.	
Potasse de betteraves (France, Belgique, Allemagne, Autriche)	12,000,000	—
Potasse extraite du sulfate (Allemagne, France, Angleterre)	15,000,000	—
Potasse extraite du suint (France, Belgique, Allemagne, Autriche)	1,000,000	—
	48,000,000 kilogr.	

L'examen de ces chiffres, dit *Grüneberg*, auquel sont empruntées les indications qui précèdent, montre que l'industrie de la potasse est en voie d'une complète transformation, destinée à enlever à la Russie sa prépondérance sur les marchés. On voit que la potasse des cendres végétales représente à peine la moitié de la production totale; la fabrication en décroît tous les ans et finira probablement par disparaître tout à fait (voy. p. 273 note), en cédant la place à la potasse de betteraves, dont la production est facile et peu coûteuse, ainsi qu'à celle qui provient des sels de Stassfurt, dont le gisement semble inépuisable.]

Potasse caustique. — La potasse caustique (hydrate d'oxyde de potassium, KHO, se composant pour 100 parties de 83,97 de potasse et de 16,03 d'eau) est maintenant préparée en grand, notamment en Angleterre.

La méthode généralement employée est la suivante : le carbonate de potassium (tel qu'il a été préparé par le procédé Leblanc avec le chlorure de potassium de la sylvine de Kalucz, de la carnallite de Stassfurt, du salin de betteraves, du kelp et de la cendre de varech), sous forme de potasse brute (c'est-à-dire mélangé avec du sulfure de calcium et de l'hydrate de chaux, tel qu'il sort du four à calciner), est lessivé avec de l'eau, et la lessive est rendue caustique par un traitement avec la chaux caustique. Il est plus avantageux, c'est-à-dire plus prompt et plus économique, d'augmenter un peu la quantité de houille que l'on ajoute au mélange de sulfate de potassium et de carbonate de calcium pour la fabrication de la potasse minérale, de prolonger la fusion et de lessiver immédiatement la potasse brute obtenue avec de l'eau à 50°. On évite de cette façon l'évaporation qui a pour but de rendre la lessive brute caustique avec de la chaux. Afin d'épargner le combustible lors de l'évaporation, on se sert de la lessive, d'après l'exemple donné par *Dale*, pour alimenter une chaudière à vapeur et on l'y concentre jusqu'à ce qu'elle ait un poids spécifique de 1,25. On l'évapore ensuite à sec dans des chaudières ouvertes, en enlevant les sels étrangers qui se séparent. On se sert maintenant beaucoup de la potasse caustique pour transformer l'azotate de sodium en azotate de potassium et (de même que la soude caustique) pour la préparation de l'acide oxalique avec la sciure de bois. Parmi les réactions, dans lesquelles la potasse caustique prend naissance, on doit citer les suivantes, qui, suivant les conditions lo-

cales, sont susceptibles d'être mises à profit pour la préparation de cet alcali : 1° décomposition du sulfate de potassium par la baryte caustique; 2° transformation du chlorure de potassium en fluosilicate de potassium et décomposition de ce dernier par la chaux caustique; 3° calcination de l'azotate de potassium avec de la tournure de cuivre. Le tableau suivant indique la teneur de la lessive de potasse en alcali pour les différentes densités.

DENSITÉS	DEGRÉS BAUMÉ	POTASSE POUR 100
1,06	9	4,7
1,11	15	9,5
1,15	19	15,0
1,19	24	16,2
1,23	28	19,5
1,28	32	25,4
1,39	41	32,4
1,52	50	49,9
1,60	55	46,7
1,68	57	51,2

SALPÊTRE

($\text{K}_2\text{O} = 101,2$; 46,5 de potasse et 53,5 d'acide azotique p. 100)

Le *salpêtre* (azotate ou nitrate de potassium, nitre, sel de nitre) se rencontre tout formé dans la nature, ou bien on le prépare artificiellement comme un produit chimique. On sait que sur les murs des écuries on observe fréquemment des efflorescences (carie des murailles), qui sont en grande partie formées par des azotates. On trouve aussi ces efflorescences dans des cavités et à la surface du sol en Espagne, en Hongrie, en Égypte, aux Indes orientales (sur les bords du Gange et à Ceylan) et dans plusieurs contrées de l'Amérique méridionale (ainsi par exemple à Tacunga dans les États de l'Équateur)¹; au Chili et au Pérou on rencontre sous une couche d'argile de l'azotate de sodium (salpêtre du Chili ou du Pérou) en masses énormes et sur une étendue de plus de 30 milles. On trouve dans quelques plantes de grandes quantités de nitre, par exemple dans les *Amaranthus blitum*, *atropurpureus* et *melancholicus*, qui, d'après A. Boulin², constituent une source d'une grande richesse pour l'extraction de l'azotate de potassium, et qui, si l'importation du salpêtre venait à être empêchée, pourraient peut-être rendre un service analogue à celui que la betterave rendit pour le sucre lors du blocus continental.

Salpêtre naturel. — Le salpêtre naturel se rencontre dans des conditions très-différentes, dans lesquelles cependant on peut toujours recon-

¹ [Dans les cotcaux crayeux des rives de la Seine, comme à Mousseau et à la Roche-Guyon, on rencontre des excavations dont les parois se recouvrent de salpêtre dans les parties rapprochées des ouvertures, et surtout dans celles qui regardent le sud.]

² *Comptes rendus de l'Acad. des sciences*, 1873 (t. LXXVI, p. 413) et 1874 (t. LXXVIII, p. 261).

naître l'action de substances organiques; il couvre le sol d'efflorescences qui s'accroissent avec exubérance comme une végétation. Si on enlève le salpêtre en le balayant, au bout de peu de temps apparaissent de nouvelles efflorescences prêtes à être recueillies. C'est ainsi qu'on extrait le salpêtre du limon déposé par les débordements du Gange; c'est ainsi qu'en Espagne on obtient cette substance par lixiviation du sol arable, qui par conséquent est employé suivant la convenance comme nitrière ou pour la culture du froment. Dans les endroits où le salpêtre se produit naturellement, le phénomène a lieu dans des conditions très-différentes : le salpêtre se forme dans la terre arable à la lumière intense du soleil aussi bien que dans le sol ombragé des forêts et dans l'obscurité des cavernes; mais dans tous les cas une condition doit être remplie, c'est-à-dire qu'il doit y avoir des matières organiques, de l'humus, qui par sa combustion lente prépare la formation du salpêtre. L'air sec, un lieu où il tombe peu ou pas d'eau, sont des conditions indispensables non-seulement pour la formation du salpêtre, mais encore pour sa *conservation*. Une autre condition, mais qui est indépendante du climat, est la présence d'une roche cristalline désagrégée, qui renferme le feldspath comme élément. Aux dépens de la potasse de cette roche il se forme du salpêtre, qui, par suite de son manque d'hygroscopicité, arrive à la surface par capillarité et se manifeste par les efflorescences mentionnées précédemment. Tous les lieux de formation naturelle du salpêtre actuellement connus renferment l'élément feldspathique, même ceux de Catunga, dont le sol a été formé par des trachytes et des tufs, qui prédominent parmi les roches volcaniques de l'Équateur. Entre la fertilité d'un terrain et son aptitude à former du salpêtre il existe une connexion réelle. Ceci s'applique tout aussi bien à l'Amérique méridionale qu'aux champs salpêtrifères de l'Espagne, qui, suivant la convenance du cultivateur, fournissent du salpêtre ou du froment, ainsi qu'aux rives du Gange qui donnent du salpêtre de houssage en même temps que d'abondantes récoltes de tabac, de maïs et d'indigo. L'origine de l'acide azotique doit être recherché, ainsi qu'on l'a dit précédemment, dans la combustion lente des matières organiques azotées, qui sont contenues dans l'humus, et non dans l'acide azotique de l'air dans lequel, comme on le sait par les expériences de *Boussingault*, de *Millon*, de *Zabelin*, de *Schönbein*, de *Froehde*, de *Böttger*, de *Meissner* et de *L. Carius*¹, il se forme aussi par l'influence de l'électricité, et du rôle mystérieux de l'ozone, de grandes quantités d'acide azotique et d'acide azoteux. Comme l'ont montré les recherches de *Göppelsroder*, on trouve généralement un peu d'acide azoteux dans les salpêtres naturels.

Extraction du salpêtre. — Dans les pays où, comme par exemple en Hongrie, le salpêtre forme des efflorescences, l'extraction de ce corps est très-simple; on lessive la terre qui renferme le salpêtre (*salpêtre de houssage*) avec de l'eau, dans laquelle souvent on ajoute du carbonate de potas-

¹ *L. Carius* (1874) pense que l'oxydation de l'ammoniaque par l'ozone est le mode de formation naturelle le plus important des azotates.

sium, afin de décomposer l'azotate de calcium renfermé dans la terre, on évapore la lessive et on la laisse cristalliser. On imite le procédé de la formation naturelle du salpêtre dans les *nitrières*⁴ en cherchant à remplir toutes les conditions qui favorisent la production de ce corps. Les avantages des nitrières ont été fréquemment exagérés; maintenant, et surtout depuis que la fabrication du salpêtre de conversion et l'importation du salpêtre des Indes suffisent en grande partie à la consommation européenne, on est d'avis, dans la plupart des pays de l'Europe septentrionale, qu'il serait beaucoup plus utile d'employer à la culture le terrain, l'engrais et la main-d'œuvre nécessaires pour cela.

On choisit comme matériaux des substances terreuses qui sont riches en carbonate de calcium, comme la marne, les décombres, les cendres de bois, de tourbe, de lignite et de houille, la poussière et la boue des grandes routes, la boue des réservoirs, des écuries, des villes, le limon des étangs et des égouts, les résidus calcaires des fabriques de soude, de gaz et de papier, des blanchisseries, la cendre et la chaux des fabriques de savon, etc., et comme substances destinées à fournir de l'azote on prend des matières contenant des engrais ou même des engrais, des déchets animaux, comme de la chair, des tendons, de la peau, du sang provenant des abattoirs et des ateliers d'équarrissage, des résidus des fabriques de produits chimiques, des tanneries et des fabriques de colle, des chiffons de laine des fabriques de drap; souvent on dispose par couches alternatives les déchets animaux frais et des végétaux, notamment ceux qui, comme la pomme de terre, les feuilles de betteraves, la jusquiame, l'ortie, le soleil, la bourrache, etc., renferment du salpêtre, et de temps en temps on arrose le tas avec du purin. Les principes sur lesquels on doit s'appuyer pour préparer de la manière la plus convenable le mélange destiné à la production du salpêtre sont les mêmes que ceux que dans ces derniers temps la chimie agricole a fait connaître pour la confection des composts. Avec la terre préparée (*terreau*), que l'on entremêle avec de la paille ou des débris de bois, afin que l'air puisse arriver de tous côtés, on confectionne sur un fond de terre glaise bien battue des tas de 2 mètres à 2^m,5 de haut en forme de pyramides tronquées. On peut aussi dans des tas particuliers faire entrer les matières animales en putréfaction, et mélanger la masse ainsi obtenue avec le reste de la terre. Lorsque la terre est presque prête, on laisse les tas se dessécher; il se forme à la surface une croûte épaisse de 6 à 10 centimètres, qui est plus riche en azotates que le reste de la masse, parce que par l'action capillaire la lessive monte à la surface et y perd son eau. On enlève cette croûte jusqu'à ce que le centre du tas n'offre plus qu'une faible surface à l'air, et alors on l'*entoure* avec de la terre déjà lessivée ou bien on le défait complètement pour le construire de nouveau. Dans plusieurs cantons de la *Suisse*, on prépare le salpêtre dans les écuries, qui en général sont placées sur le

⁴ Dans l'Égypte supérieure et moyenne on trouve, d'après les indications du professeur *Gastinel Bey*, du Caire, 8 nitrières, qui fournissent annuellement environ 600,000 kilogr. de salpêtre raffiné.

versant des montagnes, de telle sorte que l'entrée seule se trouve sur la terre plane, tandis que la partie opposée du bâtiment est de quelques pieds plus élevée que le sol et repose sur des pieux. De cette manière le sol planchéié de l'écurie est séparé de la terre par une couche d'air. Sous l'écurie on creuse une fosse de 60 centimètres à 1 mètre de profondeur; on remplit cette fosse avec une terre poreuse renfermant la quantité de chaux nécessaire, et on la tasse fortement. Cette terre absorbe l'urine des animaux. Au bout de deux ou trois ans, les salpêtriers ôtent les planches des écuries que les animaux quittent pendant l'été, ils enlèvent de la fosse la terre nitreuse et la lessivent avec de l'eau. La lessive est évaporée dans une cabane, où se trouve une chaudière disposée sur un foyer creusé dans la terre. La terre lessivée est reportée dans l'écurie. Ce n'est qu'au bout de six ans qu'il convient d'extraire de nouveau le salpêtre de la même écurie. Une seule écurie doit fournir 25 à 100 kilogrammes de salpêtre brut; d'après d'autres indications, la production peut s'élever pour une écurie à 500 kilogrammes. La lessive est mélangée avec de la cendre et de la chaux caustique, séparée du dépôt, évaporée et abandonnée à la cristallisation. On fait égoutter les cristaux dans des corbeilles, on les emballe dans des sacs et on les expédie dans les raffineries des moulins à poudre. En Suède, où chaque propriétaire est obligé de fournir comme impôt au gouvernement une certaine quantité de salpêtre, on introduit les matériaux propres à la formation du salpêtre dans des caisses de bois, on les arrose de temps en temps avec l'urine de bœuf et on les brasse avec une pelle. Au bout de deux ou trois ans le mélange est bon à lessiver. Dans l'année 1875, on a obtenu de cette manière en Suède environ 100,000 kilogrammes de salpêtre. [A Longpont (Seine-et-Oise), on procède à peu près de la manière suivante : dans une carrière très-humide, on dispose des couches alternatives de terre et de fumier qu'on arrose avec le purin des étables du voisinage. Au bout de deux ans on transporte la masse en dehors de la carrière et on l'y laisse pendant deux années en ayant soin de l'agiter de temps en temps; on peut alors procéder au lessivage. On obtient ainsi de 500 à 600 kilogrammes de salpêtre brut avec le fumier de 25 vaches, ânes ou mulets.]

Traitement de la terre nitreuse. — Dans les fabriques de salpêtre on prépare ce sel de la manière suivante avec la terre nitreuse : *a.* La terre est lessivée avec de l'eau (*préparation de la lessive brute*); *b.* La lessive (la lessive brute) est saturée, c'est-à-dire qu'on la mélange avec une solution d'un sel de potasse afin de transformer en salpêtre l'azotate de calcium et l'azotate de magnésium qui s'y trouvent (*saturation de la lessive brute*); *c.* La lessive saturée est évaporée afin d'obtenir le salpêtre cristallisé (*salpêtre brut*); *d.* Le salpêtre brut est raffiné.

a. Préparation de la lessive brute. La terre nitreuse est lessivée avec de l'eau dans de grandes caisses en bois de chêne (fig. 81 et 82), dont l'une des faces longitudinales est percée de trous *aa*, destinés à recevoir des robinets ou des tuyaux pour l'écoulement de la lessive. Pour retenir la terre, on dispose dans l'intérieur de la caisse une planche percée de trous

que l'on recouvre de paille ou de branchages. La lixiviation a pour but de séparer les éléments solubles dans l'eau de ceux qui ne le sont pas; elle doit être effectuée avec le moins de liquide possible, afin d'épargner du

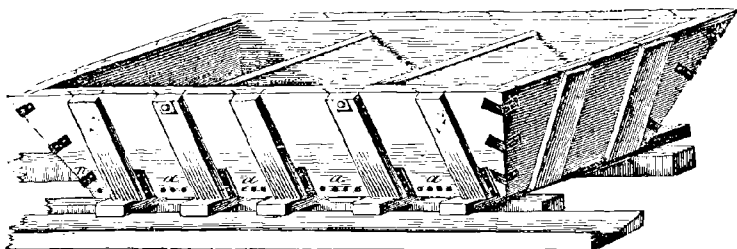


Fig. 81. — Caisse pour la lixiviation de la terre nitreuse.

combustible lors de l'évaporation. Les lessives qui ont une richesse de 12 à 13 pour 100 sont convenables pour l'évaporation.

b. Saturation de la lessive brute. La lessive brute contient de l'azotate de

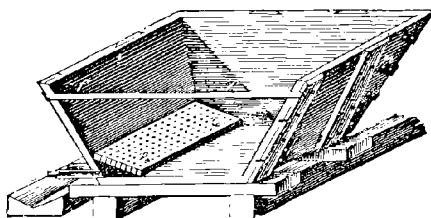
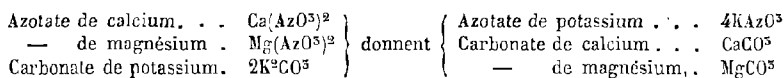


Fig. 82. — Caisse pour la lixiviation de la terre nitreuse; section transversale.

calcium, de l'azotate de magnésium, de l'azotate de potassium et de sodium, du chlorure de calcium, du chlorure de magnésium, du chlorure de potassium, des sels ammoniacaux et des substances végétales et animales. Pour transformer les azotates de calcium et de magnésium, qui se trouvent dans la lessive brute, en azotate de potassium, on sature ce liquide, c'est-à-dire qu'on le mélange avec une dissolution de 1 partie de carbonate de potassium dans 2 parties d'eau :



En même temps, les chlorures de calcium et de magnésium sont décomposés et transformés en chlorure de potassium et en carbonate de calcium et de magnésium. On ajoute la dissolution de carbonate de potassium tant que le liquide donne naissance à un précipité. Afin d'être renseigné sur la quantité de solution de carbonate de potassium que l'on doit ajouter, on fait un essai préliminaire avec environ un demi-litre de la lessive, quantité que l'on mélange avec de la solution de carbonate de potassium, jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité.

On se sert aussi quelquefois, à la place du carbonate de potassium, pour la saturation de la lessive brute du sulfate de potassium. L'emploi de ce sel exige que l'on décompose d'abord les sels de magnésium de la lessive brute en y ajoutant un lait de chaux, opération que l'on fait suivre d'une évaporation; par l'addition du sulfate de potassium il se dépose immédiatement du sulfate de calcium: $\text{Ca}(\text{AzO}^3)^2 + \text{K}^2\text{SO}^4 = 2\text{KAzO}^3 + \text{CaSO}^4$. Lorsqu'on se sert du chlorure de potassium pour la saturation, on commence également par éliminer les sels de magnésium au moyen d'un lait de chaux. Ensuite on ajoute au liquide décanté un mélange de chlorure de potassium et de sulfate de sodium à équivalents égaux. La chaux est alors précipitée sous forme de sulfate; l'azotate de sodium qui a pris naissance se transforme avec le chlorure de potassium en azotate de potassium et chlorure de sodium. -

c. Évaporation de la lessive brute. La lessive brute séparée par décantation du dépôt constitué par des carbonates terreux, forme une dissolution

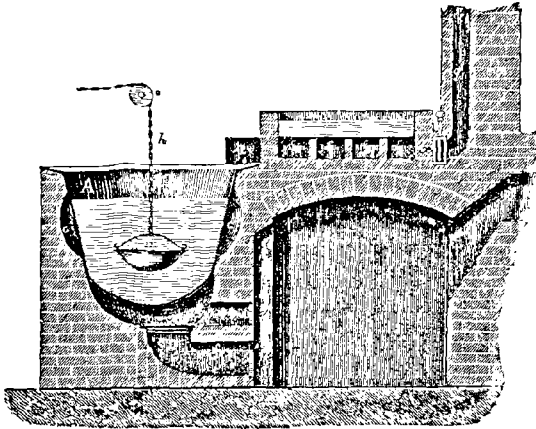


Fig. 85. — Chaudière pour l'évaporation de la lessive brute.

qui renferme de l'azotate de potassium, des chlorures de potassium et de sodium, du carbonate d'ammonium et le carbonate de potassium ajouté en excès; on y trouve en outre des matières colorantes qui cependant sont maintenant en moins grande proportion. L'évaporation de la lessive brute s'effectue dans une chaudière en cuivre A (fig. 85), qui est disposée de telle sorte que les gaz du foyer passent à travers les carneaux *ccc* ménagés autour de la chaudière, et au-dessous d'une autre chaudière, dans laquelle la lessive est préalablement chauffée avant d'arriver en A, et se rendent ensuite dans la cheminée *g*, dont on peut régler le tirage au moyen du registre *x*; *r* est la grille du foyer, *a* la porte de ce dernier et *b* la porte conduisant au cendrier *s*. Dans quelques fabriques, on se sert de la chaleur qui se dégage pour la dessiccation du salpêtre. A mesure que l'eau s'évapore sous l'influence de l'ébullition, on fait arriver dans la chaudière, au moyen d'un

robinet, une nouvelle quantité de lessive brute. Vers le troisième jour, les chlorures alcalins (chlorure de sodium, chlorure de potassium) commencent à se déposer; l'ouvrier doit alors faire en sorte qu'ils ne prennent pas au fond de la chaudière, ce qui donnerait lieu à des explosions ou au moins troublerait la marche de l'opération. Dans ce but, on se sert de tiges de bois dont l'extrémité est taillée en forme de coin et à l'aide desquelles on brasse les parties solides déjà déposées. Après chaque brassage, on retire avec un tamis les parties désagrégées. Comme, malgré cela, il se dépose des incrustations sur les parois de la chaudière, on emploie maintenant assez généralement un petit chaudron *m*, qu'à l'aide de la chaîne *h* mobile sur la poulie *o*, on descend au milieu de la lessive à une distance d'environ 6 centimètres du fond de la chaudière. On leste le petit chaudron avec des briques. Les particules solides séparées ne se déposent pas immédiatement sous forme de concrétions, mais restent quelque temps suspendues dans le liquide; en effet, elles subissent un mouvement ascendant le long des parois de la chaudière et redescendent ensuite au fond du vase en passant par le milieu du liquide. La chute au fond de la chaudière des particules solides est, par conséquent, rendue impossible par la présence du petit chaudron, où elles se rassemblent peu à peu. Comme dans ce dernier l'ébullition ne peut pas avoir lieu, les particules qui y sont une fois tombées ne peuvent plus en sortir. De temps en temps, on retire ce vase et on le vide dans une boîte munie de trous, qui se trouve au-dessus de la chaudière, et de laquelle la lessive encore adhérente aux particules solides retombe dans le liquide en ébullition. La substance qui se sépare dans la chaudière est en grande partie formée de carbonates terreux et de sulfate de calcium.

Après qu'une partie des impuretés a été enlevée à l'aide du petit chaudron, la lessive contient encore fréquemment du chlorure de sodium. Comme ce sel, à l'inverse du salpêtre, n'est pas notablement plus soluble dans l'eau bouillante que dans l'eau froide, il se dépose en cristaux pendant l'évaporation. On retire alors le petit chaudron de la lessive; le chlorure de sodium se sépare à la surface du liquide et au fond de la chaudière, et on l'enlève avec une écumoire. Aussitôt que le chlorure de sodium a formé des cristaux abondants, la lessive a atteint la concentration nécessaire pour cristalliser. Si la lessive est réellement assez concentrée, une goutte projetée sur un métal froid se prend immédiatement en une masse solide. On peut aussi puiser dans une cuiller de fer un peu de la lessive à essayer et voir si après le refroidissement le salpêtre se prend en aiguilles cristallines. La lessive concentrée est décantée dans des bassins particuliers, où on l'abandonne pendant 5 à 6 heures; pendant ce temps il se dépose encore beaucoup d'impuretés, la lessive se clarifie et se refroidit en partie. Lorsque le refroidissement est arrivé à environ 60°, on verse le liquide dans des cristallisoirs de cuivre. Au bout de 48 heures, la cristallisation est terminée; on sépare maintenant les cristaux de l'eau mère, que l'on mélange avec une nouvelle lessive brute.

d. Raffinage du salpêtre brut. — Le *salpêtre brut* (salpêtre de première suite) est coloré en jaune et il contient en moyenne 20 pour 100 de chlorures

déliquescents, de sels terreux et d'eau. L'opération, qui a pour but d'éliminer les impuretés, porte le nom de *raffinage du salpêtre*. Une grande partie du salpêtre est maintenant préparée simplement par raffinage du *salpêtre indien*⁴. La méthode primitive d'extraction du salpêtre par lixiviation de la terre nitreuse n'est plus usitée en Europe que dans un petit nombre de localités.

Le raffinage est basé sur ce fait, que le salpêtre se dissout dans l'eau bouillante beaucoup plus facilement que les chlorures de sodium et de potassium. On introduit dans une chaudière 600 litres d'eau, et l'on y dissout à une douce chaleur 1,200 kilogrammes de salpêtre brut; ensuite on chauffe la dissolution jusqu'à l'ébullition et l'on y ajoute encore 1,800 kilogrammes de salpêtre brut. Si le salpêtre brut contient 20 pour 100 de chlorures alcalins, le salpêtre est dissous à la température de l'ébullition par la quantité d'eau employée, il reste au contraire non dissoute une partie des chlorures alcalins, que l'on retire de la chaudière à l'aide d'un rable. L'écume qui se produit à la surface du liquide est enlevée avec une grande écumoire. On cherche ensuite à précipiter avec de la colle les substances organiques non encore séparées. On emploie ordinairement par 50 kilogrammes de salpêtre brut 20 à 50 grammes de colle forte, qui doit être dissoute dans environ 2 litres d'eau. Afin de s'opposer à la cristallisation du salpêtre, on ajoute autant d'eau qu'il est nécessaire pour que la quantité totale du liquide s'élève à 4,000 litres. La colle entraîne à la surface tous les corps qui flottent dans le liquide, ce qui produit une grande quantité d'écume que l'on enlève immédiatement. Lorsqu'on a écumé le liquide, on le maintient pendant environ 12 heures à la température de 88°, et alors on le décante avec précaution dans des cristallisoirs en cuivre (fig. 84 et 85), établis dans la maçonnerie *a a*; le fond de ces vases consiste en deux plans inclinés formant une rigole au milieu, et une extrémité est plus élevée que l'autre. Dans ces cristallisoirs la lessive se refroidit, et de gros cristaux de salpêtre se formeraient, si on ne s'y opposait pas en agitant la liqueur avec un rable, et sous l'influence de cette agitation le salpêtre se dépose sous forme de très-petits cristaux (*farine de salpêtre*). Des cristallisoirs. Le salpêtre passe ensuite dans des auges où il doit être lavé; ces auges ont 3 mètres de long sur 1^m,20 de large, et elles sont disposées comme les caisses à lixiviation, mais avec cette différence qu'elles sont munies de deux fonds dont l'intérieur est percé de trous. Le salpêtre y est arrosé avec 5,000

⁴ On a importé des Indes (Bombay, Madras, Pégou) en Angleterre les quantités suivantes de salpêtre :

1860.	16,460,500 kilogr.	1868.	33,062,000 kilogr.
1861.	15,690,150 —	1869.	34,620,000 —
1862.	22,162,400 —	1870.	39,217,000 —
1863.	20,258,250 —	1871.	45,351,650 —
1864.	22,259,840 —	1872.	42,732,420 —
1865.	27,244,360 —	1873.	42,527,820 —
1866.	29,322,400 —	1874.	44,206,250 —
1867.	29,420,600 —		

litres d'une dissolution saturée de salpêtre pur, et les robinets étant fermés, on le laisse en contact avec le liquide pendant 2 à 3 heures; on ouvre alors les robinets, on laisse égoutter et l'on répète cette opération deux fois, d'abord



Fig. 84. — Bassin pour la cristallisation du salpêtre.

avec 3,000 et ensuite avec 4,200 litres de solution de salpêtre, en ayant soin après chaque addition de solution de salpêtre de laver avec une égale quantité d'eau; les premières eaux de lavage, qui contiennent les chlorures alcalins,

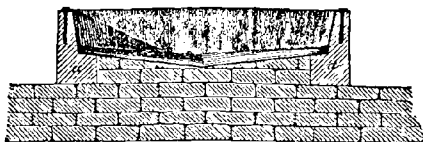
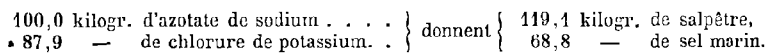


Fig. 85. — Coupe du bassin précédent

ins, sont employées pour le raffinage du salpêtre brut; les autres eaux, qui sont des dissolutions de salpêtre presque pures, servent pour le premier lavage d'une autre quantité de salpêtre. Après avoir laissé pendant quelque temps le salpêtre lavé dans les auges, on le dessèche dans une chaudière à une douce température, on le tamise et on l'emballé. Dans quelques fabriques prussiennes, on porte le salpêtre au sortir des auges dans des caisses particulières, et ensuite sur des tables à sécher, qui sont recouvertes d'une toile.

Préparation du salpêtre avec l'azotate de sodium. — On prépare depuis vingt-cinq ans environ de très-grandes quantités de salpêtre avec l'azotate de sodium du Chili (salpêtre du Chili). Pour distinguer ce salpêtre du salpêtre indien et du salpêtre des nitrrières, on lui donne le nom de *salpêtre de conversion*. Quatre méthodes peuvent être suivies :

1° On décompose l'azotate de sodium par le *chlorure de potassium*. La réaction est la suivante :



Longchamp (1843) et, après lui, *Anthon* (1858) et *Kuhlmann* (1858) ont recommandé ce procédé, et maintenant il est effectivement fréquemment employé en grand, parce que la décomposition des deux sels est rapide et complète; le sel marin formé peut être facilement débarrassé de tout le salpêtre qui y adhère, et l'élimination du sel marin qui altère la pureté du

salpêtre est simple et complète. (Dans quelques pays le sel marin obtenu dans cette méthode de préparation est frappé d'un impôt.) Le chlorure de potassium nécessaire pour cette opération est produit par la décomposition de la carnallite, ou bien on se sert de celui qui provient du traitement du kelp, des cendres de varechs ou du salin de betteraves et de la sylvine de Kalucz.

Dans une chaudière en fonte d'environ 4,000 litres de capacité, on dissout des quantités équivalentes de salpêtre du Chili et de chlorure de potassium, quantités calculées exactement d'après la richesse centésimale actuelle de chacune des deux substances. En général, la teneur du salpêtre du Chili en azotate de sodium ne s'éloigne pas beaucoup de 90 pour 100, mais celle du chlorure potassique, en sel pur, varie de 60 à 90 pour 100; on prend ordinairement 350 kilogrammes du premier sel et une quantité équivalente du second. On dissout d'abord le chlorure de potassium seul, en chauffant jusqu'à ce que la dissolution (chaude) marque 1,200 à 1,210; ensuite on ajoute le salpêtre du Chili et l'on chauffe, jusqu'à ce que le liquide ait une densité de 1,500; le chlorure de sodium qui se sépare pendant ce temps est enlevé avec un rable à mesure qu'il se forme et on le laisse égoutter sur un plan incliné, de manière que l'eau mère s'écoule dans la chaudière. On le lave encore jusqu'à ce qu'il contienne tout au plus $\frac{1}{2}$ pour 100 de salpêtre, et l'on fait aussi tomber les eaux de lavage dans la chaudière. Lorsque la lessive contenue dans la chaudière a acquis la densité de 1,500, on l'abandonne au repos pendant quelques instants : pendant ce temps le sel qui se précipite a entraîné avec lui toutes les impuretés, et l'on fait alors écouler la lessive claire dans les cristallisoirs. Dans la description du procédé breveté, on indique une densité de 1,550; mais l'expérience a montré que cette densité n'est pas convenable, parce que la lessive ainsi concentrée forme des cristaux abondants soit pendant qu'on la laisse reposer, soit pendant qu'on la décante et bouche les conduits par lesquels on la fait couler. Les cristallisoirs sont tout à fait plats, de telle sorte qu'au bout de vingt-quatre heures seulement la cristallisation est complète; lorsque par hasard on vient à agiter, les cristaux se précipitent aussi fins que le sulfate de magnésium. On décante l'eau mère et on laisse égoutter successivement les cristaux, ensuite on arrose ceux-ci avec une quantité d'eau assez grande pour les couvrir, et l'on abandonne le tout pendant sept à huit heures; on décante de nouveau et on laisse les cristaux égoutter pendant la nuit; le lendemain on répète la même opération encore une fois. Naturellement, on peut, si c'est nécessaire, faire un plus grand nombre de lavages; mais généralement on arrive à un degré suffisant de pureté après le deuxième lavage. La première eau mère, ainsi que toutes les eaux de lavage, retournent dans la chaudière où la dissolution a été faite. *Ad. Geyger* (de Berlin) a vu en Écosse, en 1869, la méthode qui vient d'être décrite modifiée de la manière suivante. Les sels desséchés, chlorure de potassium et azotate de sodium, mélangés à équivalents égaux sont chauffés avec une quantité d'eau mère insuffisante pour leur dissolution complète. Cette opération est effectuée dans un certain

nombre de cylindres de tôle chauffés à la vapeur et munis d'agitateurs mécaniques. Les vapeurs qui se dégagent en abondance s'échappent dans la cheminée de la fabrique par un tuyau adapté latéralement. Après une agitation de plusieurs heures, opération pendant laquelle l'eau évaporée est constamment remplacée par des eaux mères, la transformation est complète; le liquide tient alors en dissolution tout l'azotate de potassium et le sel solide est constitué par de fins cristaux de chlorure de sodium. De la dissolution décantée claire et agitée, le salpêtre se sépare en poudre; on lave celle-ci pour la débarrasser du chlorure de sodium adhérent. Le sel marin est également lavé jusqu'à ce qu'il ne contienne presque plus de salpêtre. Toutes les eaux mères et les eaux de lavage sont employées pour le traitement de nouvelles quantités de chlorure de potassium et de salpêtre du Chili.

2° Au moyen du *chlorure de baryum* on transforme (d'après un procédé qui n'est plus guère employé en grand) l'azotate de sodium en azotate de baryum, et celui-ci en salpêtre à l'aide du sulfate ou du carbonate de potassium.

- | | | | | | |
|----|---|---|---------|---|---------------------------------------|
| a. | 85 kilogr. d'azotate de sodium. . . | } | donnent | { | 130,5 kilogr. d'azotate de baryum, |
| | 122 — de chlorure de baryum | | | | 58,5 — de sel marin. |
| b. | 130,5 kilogr. d'azotate de baryum exigent | } | ou | { | 87,2 kilogr. de sulfate de potassium. |
| | pour leur transformation en salpêtre. . . | | | | 69,2 — de carbonate de potassium. |

En employant le sulfate de potassium on obtient comme produit secondaire du *blanc de baryte* (sulfate de baryum), qui peut être parfaitement utilisé, et dans l'autre cas du carbonate de baryum, qui peut être de nouveau converti en chlorure de baryum au moyen de l'acide chlorhydrique. Si l'on se demande si les inconvénients qui peuvent résulter de l'emploi des combinaisons de baryte dans ce procédé peuvent être contre-balancés par les avantages, il faut surtout tenir compte des considérations suivantes : *a*, s'il vaut la peine de préparer le blanc de baryte comme produit principal en transformant le carbonate de baryum naturel en chlorure de baryum (que l'on pourrait obtenir en saturant par le carbonate de baryum les vapeurs d'acide chlorhydrique qui se dégagent dans la fabrication de la soude), et en précipitant celui-ci par l'acide sulfurique étendu, il faut admettre qu'un produit accessoire ayant de la valeur sera un dédommagement certain pour le surcroît de travail ; *b*, le surcroît de travail nécessité par ce moyen indirect, est largement compensé par la quantité et la pureté plus grandes du produit obtenu.

3° Au moyen du *carbonate de potassium* on transforme l'azotate de sodium en salpêtre, et l'on obtient comme produit secondaire du *carbonate de sodium pur* :

- | | | | | |
|---------------------------------------|---|---------|---|--------------------------------------|
| 85,0 kilogr. d'azotate de sodium. . . | } | donnent | { | 101,2 kilogr. de salpêtre, |
| 69,2 — de carb. de potassium | | | | 55,0 — de carb. de sodium (calciné). |

Cette méthode de fabrication du salpêtre a été adoptée en Allemagne depuis la guerre de Crimée (1854-1855), et *Wöllner* de Cologne doit être

regardé comme le chimiste qui le premier a préparé en grand le salpêtre de conversion à l'aide du carbonate de potassium. Presque en même temps, *Grüneberg* et *Nöllner* fabriquaient aussi industriellement le salpêtre de conversion. A cause des relations politiques et géographiques de l'Allemagne, la Prusse fut à cette époque considérée comme l'État où cette fabrication dut être établie en premier lieu; ce fut la ville de Stettin qui, à cause de sa situation favorable (en communication par mer avec la Russie), fut la plus privilégiée sous ce point de vue, et c'est là que fut immédiatement fondée la première grande usine pour cette branche d'industrie; cependant, malgré son grand développement, cette usine ne put pas satisfaire aux demandes de jour en jour croissantes du gouvernement russe; peu à peu d'autres fabriques prirent naissance, les petites usines se développèrent, de telle sorte qu'après la fin de la guerre, cette méthode de fabrication du salpêtre était exploitée sur une grande échelle dans cinq localités de l'Allemagne.

En 1862, environ 7,500,000 kilogr. de salpêtre furent préparés d'après ce principe dans huit fabriques allemandes. Cette concurrence énergique avait eu pour résultat immédiat d'abaisser le prix du salpêtre, mais elle excita les producteurs de salpêtre à perfectionner continuellement leur fabrication, ainsi qu'à rechercher pour celle-ci des matières premières moins chères. Tandis qu'autrefois on employait presque exclusivement pour la fabrication du salpêtre le chlorure de potassium extrait du kelp, pendant la guerre de Crimée on se servit des potasses russes. Cependant cette matière première devint bientôt d'un prix trop élevé, et alors on se tourna vers le salin de betteraves obtenu comme produit secondaire du traitement des mélasses de betteraves. Les nouvelles fabriques s'occupèrent exclusivement du traitement de cette matière première. Il est vrai que l'emploi de matières premières aussi impures augmentèrent les difficultés de la fabrication, car il s'agissait d'extraire de ces matières non-seulement un salpêtre pur, mais encore un *carbonate de sodium d'un titre élevé*. On est maintenant arrivé à ce résultat, et dans quelques fabriques de salpêtre on prépare de la soude qui ne le cède en rien à celle obtenue par le procédé de *Leblanc*.

4° On décompose l'azotate de sodium par la *potasse caustique*, et les deux substances se transforment complètement en salpêtre et en soude caustique.

Ce procédé, recommandé d'abord par *Landmann* et *Gentele*, modifié plus tard par *Schnitzer* et introduit dans la pratique par *C. Nöllner*, est dans une fabrique de salpêtre du Lancashire (d'après la description de *G. Lunge*) exécuté de la manière suivante. A une lessive de potasse du poids spécifique de 1,5 on ajoute une quantité équivalente d'azotate de sodium, et après un contact de quelques instants on évapore à cristallisation. On sépare de l'eau mère le salpêtre qui se précipite; on évapore l'eau mère, qui maintenant a une densité beaucoup inférieure à 1,50, jusqu'à ce qu'elle offre cette densité, et on la laisse de nouveau refroidir. On obtient une nouvelle cristallisation de salpêtre; l'eau mère est maintenant presque complètement dépourvue de ce sel et elle ne renferme que de la soude caustique et des sels impurs; quelquefois cependant elle est encore assez riche en salpêtre pour

que l'on puisse la faire cristalliser une troisième fois. Ce qui se dépose pendant l'évaporation est le plus souvent du carbonate de sodium provenant du chlorure de sodium renfermé dans le chlorure de potassium du commerce, qui naturellement se retrouve également à l'état de carbonate. Les petites quantités de chlorure de potassium, de chlorure de sodium et de sulfate de calcium non décomposés restent presque entièrement dans la lessive (l'eau mère) de soude caustique. On évapore celle-ci à sec, puis on la chauffe au rouge, et d'une manière générale on procède avec elle tout à fait comme à l'ordinaire. Cependant on n'obtient jamais avec cette lessive une soude caustique d'un aussi beau blanc que celle qui maintenant se rencontre fréquemment dans le commerce, mais elle conserve toujours une légère coloration bleuâtre. Le salpêtre obtenu dans les deux cristallisations est lavé dans des vases de fonte avec de l'eau froide (les eaux de lavage d'une opération précédente), jusqu'à ce qu'il ne contienne plus que 0,1 pour 100 de chlorure de sodium ; les eaux de lavage sont successivement employées dans les opérations suivantes. On dissout à chaud le salpêtre lavé dans des chaudières de fonte et on le laisse refroidir dans d'autres chaudières également en fonte, où on le brasse fréquemment. Les petits cristaux séparés sont lavés de nouveau, jusqu'à ce qu'ils aient le degré désiré de pureté. Malgré l'emploi exclusif de vases de fonte on ne trouve pas cependant de fer dans le salpêtre ; naturellement les vases sont tenus toujours parfaitement propres. Pour la dessiccation du salpêtre on se sert d'une chambre en briques, et construite absolument comme celles que l'on emploie fréquemment pour la fabrication du chlorure de chaux : elle offre la forme d'une tente constituée par une voûte ogivale partant du fond et haute de 2 mètres au sommet, de telle sorte qu'un homme peut y travailler. La largeur est d'environ 2 mètres et la longueur de 5. Le salpêtre y est étendu sur des étagères en bois et au moyen de tubes de fer, qui sont disposés tout autour et qui amènent l'air chaud d'un appareil de chauffage, la température est maintenue à 70° ; par ce moyen la dessiccation est très-rapide. — *Delafield* (1866) a proposé, pour la préparation simultanée du blanc de plomb et de l'azotate de potassium, une méthode qui mérite aussi d'être mentionnée. D'après cette méthode, une solution bouillante d'azotate de plomb est précipitée par le carbonate de potassium ; on obtient ainsi du carbonate de plomb offrant la composition et les propriétés de la céruse, tandis qu'il reste en dissolution de l'azotate de potassium que l'on peut extraire par évaporation.

Essai du salpêtre¹. — Le salpêtre pur, après avoir été fondu avec précaution, se solidifie en donnant une masse blanche à cassure grossièrement rayonnée. Une proportion de 1/80 de chlorure de sodium suffit pour rendre la cassure un peu granuleuse ; avec 1/40 du même sel le centre n'est plus rayonné et il a perdu de sa transparence, enfin avec 1/30 de chlorure de sodium les rayons ne sont plus visibles que sur les angles. La même chose a

¹ Voyez pour la description détaillée des différentes méthodes proposées pour l'essai du salpêtre : *P. Bolley, Manuel d'essais et de recherches chimiques*. 2^e édition française, traduite par *L. Gautier*, p. 216. Paris, 1877.

lieu, lorsque la pureté du salpêtre est altérée par de l'azotate de sodium. Cette méthode (imaginée par *G. Schwartz*) est employée par l'autorité en Suède, où chaque propriétaire doit fournir à l'État une certaine quantité de salpêtre. — D'autres méthodes, comme celles de *Riffault*, de *Huss* et de *Gay-Lussac*, sont soit trop longues, soit d'une application difficile dans la pratique. La méthode de *Riffault* est basée sur la propriété que possède une dissolution saturée de salpêtre de pouvoir, à la température à laquelle elle est saturée, dissoudre encore du chlorure de sodium. La méthode du colonel *Huss* (de Vienne) repose sur ce fait, qu'une quantité d'eau déterminée ne peut tenir en dissolution à une certaine température qu'une quantité de salpêtre déterminée. Par conséquent on a seulement besoin de déterminer jusqu'à quelle température des solutions de salpêtre de concentration différente doivent être refroidies pour que le salpêtre commence à se séparer ; à l'aide de cette température on peut calculer la teneur en salpêtre pur. La meilleure méthode pour rechercher les chlorures (sel marin) dans le salpêtre raffiné, qui doit être employé pour la fabrication de la poudre à tirer, consiste à mélanger une dissolution de ce sel avec une solution d'azotate d'argent. Il ne doit se produire aucun trouble ou seulement un trouble très-faible et pas de précipité. *G. Werther* se sert pour déterminer la quantité du chlore ainsi que celle de l'acide sulfurique de solutions titrées d'azotate d'argent et d'azotate de baryum. Les liqueurs sont titrées de telle sorte que chaque division de la solution d'argent représente 0^{gr},004 de chlore et que chaque division de la solution barytique corresponde à 0^{gr},002 d'acide sulfurique. On peut maintenant déterminer dans la même dissolution d'abord le chlore et immédiatement après l'acide sulfurique, ou bien doser dans deux échantillons différents, contenus dans des vases particuliers, le chlore et l'acide sulfurique. D'après *Reich*, si l'on chauffe jusqu'au rouge sombre 0^{gr},5 de salpêtre sec et pulvérisé mélangé avec une quantité de poudre de quartz 4-6 fois plus grande, tout l'acide azotique est expulsé et la perte de poids donne la richesse du salpêtre en acide azotique. Les sulfates et les combinaisons chlorées ne sont pas décomposés à cette température. Si l'on représente par *d* la perte de poids, on a :

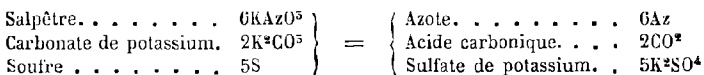
$$d \times 1,874 = \text{azotate de potassium}$$

$$\text{ou } d \times 1,574 = \text{azotate de sodium.}$$

Al. Müller recommande pour la détermination de l'acide azotique une méthode qui est basée sur ce fait, que pour le potassium et le sodium $\text{AzO}^3 = \text{Cl}$ et que par la décomposition du premier par le second chaque atome devient plus léger d'environ $52 - 35,5 = 26,50$. Le salpêtre pesé est desséché à plusieurs reprises avec de l'acide chlorhydrique concentré, jusqu'à ce que tout l'acide azotique soit éliminé; le résidu est chauffé au rouge et pesé. Le salpêtre chimiquement pur ne doit pas donner de précipité avec le carbonate de potassium, le chlorure de baryum, l'azotate d'argent et le métantimoniate de potassium. Si le salpêtre attire l'humidité de l'air, cela indique que

lors de sa fusion (s'il a subi cette opération) il a été trop fortement chauffé et en partie décomposé. D'après *R. Böttger* presque tout le salpêtre du commerce renferme une quantité variable d'azotite de potassium. On doit aussi rechercher la présence de l'azotate de sodium; la meilleure méthode à employer dans ce but est celle qui a été proposée par *Nöthner*. Avec un peu d'eau on humecte une quantité pas trop petite du salpêtre à essayer, on évapore, on humecte de nouveau le résidu salin et l'on évapore la dissolution. On peut de cette façon rassembler dans une quantité de liquide très-petite tout l'azotate de sodium facilement soluble, de sorte qu'il est possible de le reconnaître à sa forme cristalline rhomboédrique et notamment à la manière dont il se comporte au microscope polarisant.

Usages du salpêtre. — Le salpêtre est employé aux usages les plus variés; ses principales applications sont les suivantes : 1° fabrication de la poudre à tirer; 2° préparation de l'acide sulfurique anglais et de l'acide azotique; 3° affinage du verre; 4° il sert aussi comme oxydant et comme fondant dans différentes opérations métallurgiques; comme fondant on emploie fréquemment un mélange de salpêtre et de bitartrate de potassium, mélange qui quelquefois est préalablement calciné. Si l'on chauffe un mélange de 1 partie de salpêtre et de 2 parties de bitartrate de potassium, on obtient le *flux noir*, c'est-à-dire un mélange de carbonate de potassium et de charbon finement divisé. Si l'on chauffe parties égales de salpêtre et de bitartrate de potassium, on obtient le *flux blanc*, c'est-à-dire un mélange de carbonate de potassium et de salpêtre non décomposé. Ces deux fondants sont fréquemment employés dans l'industrie; mais comme dans la première méthode de préparation le salpêtre perd tout son oxygène et dans la seconde une partie de cet élément, il est évident qu'il est plus convenable de préparer le flux noir, en mélangeant du carbonate de potassium avec du noir de fumée, et le flux blanc en le mélangeant du carbonate de potassium avec un peu de salpêtre. Le flux noir est employé lorsque des métaux doivent seulement être fondus, le flux blanc au contraire lorsqu'une partie des métaux doit être oxydée; 5° on l'emploie encore pour conserver la viande avec le sel marin et quelquefois aussi avec du sucre; 6° pour préparer le fondant de Baumé et la poudre détonante. Le *fondant de Baumé* est un mélange de trois parties de salpêtre, d'une partie de fleur de soufre et d'une partie de sciure de bois (la plus convenable est celle qui provient d'un bois riche en résine); si l'on introduit dans ce mélange une monnaie d'argent ou de cuivre, elle entre en fusion, parce qu'il se forme des sulfures métalliques facilement fusibles (sulfure d'argent et sulfure de cuivre). La *poudre détonante* est un mélange de trois parties de salpêtre, de deux parties de carbonate de potassium et de 1 partie de soufre, qui chauffé dans une petite capsule au-dessus d'une lampe détone avec violence, parce que la masse tout entière se décompose d'un seul coup, en donnant naissance à de grandes quantités de gaz :



7° comme engrais; 8° pour la préparation d'un grand nombre de produits chimiques et pharmaceutiques; 9° pour l'affinage du fer (affinage au salpêtre) d'après le procédé de Heaton (voy. p. 55).

Azotate de sodium, *nitrate de sodium, nitre cubique, salpêtre du Chili, salpêtre du Pérou*, NaAzO^3 (contenant 56,47 pour 100 de soude et 65,53 d'acide azotique). — Ce sel se rencontre dans les districts d'Atacama et de Tarapaca, non loin de la baie d'Yquique au Pérou (à trois jours de marche de la Conception), sous forme de dépôts (appelés *caliche* ou *terra salitrosa*) d'épaisseur variable (de 0^m,25 à 1^m,5) et d'une étendue de plus de 30 milles (allant jusque dans le voisinage de Copiapo au nord du Chili). Ces dépôts, recouverts d'argile, sont presque entièrement constitués par un sel pur, dur et sec, et ils se trouvent presque immédiatement au-dessous de la surface du sol.

La roche (*costra*) qui recouvre le salpêtre a (d'après les indications de G. Langbein) une épaisseur de 0^m,50 à 1 mètre et elle consiste principalement en un conglomérat dur formé de sable, de phosphates, etc. La composition du caliche varie; la matière contient 48 à 55 pour 100 d'azotate de sodium, 20 à 40 pour 100 de chlorure de sodium et des quantités indéterminées de sulfate de sodium, d'azotate de potassium, d'iodate de potassium, de chlorure de magnésium, etc., ainsi que des éléments terreux insolubles et des substances organiques (du guano entre autres). Le caliche ou salpêtre brut est d'abord broyé grossièrement à l'aide de machines et ensuite porté dans des chaudières à dissolution. Un certain nombre de fabriques travaillent dans des chaudières ouvertes, de forme quadrangulaire; mais celles qui sont mieux installées emploient des chaudières ovoïdes fermées, qui sont munies de deux couvercles: l'un, le supérieur, sert pour l'introduction du caliche, et l'autre, l'inférieur, pour vider le minerai épuisé. La masse repose sur un fond percé de trous, qui se trouve à peu près au quart de la hauteur de la chaudière, et se compose de quatre pièces mobiles sur des gonds. Les chaudières sont entièrement remplies avec le salpêtre brut broyé, puis on y verse de l'eau mère jusqu'à la moitié de leur hauteur et on les chauffe par de la vapeur directe, qui pénètre par quatre tubes disposés au-dessous du faux fond. Au bout d'une heure et un quart à deux heures et demie, la lessive est suffisamment saturée de salpêtre et on la fait écouler dans des cuves à clarification; après plusieurs heures de repos, la solution arrive dans des cristallisoirs plats, qui sont placés à l'air libre dans un lieu bien exposé au vent. Depuis quelque temps on fait passer la lessive, avant de la conduire aux cristallisoirs, dans une deuxième cuve à clarification, où elle reste environ une demi-heure, afin que le sel marin suspendu mécaniquement se dépose. Le résidu qui reste dans la chaudière, lequel contient encore 15 à 35 pour 100 d'azotate de sodium, est vidé immédiatement ou bien bouilli encore une fois avec de l'eau de source. Pour vider la chaudière, on enlève le fond inférieur, et le résidu est reçu dans des chariots, à l'aide desquels on l'emmène hors de la fabrique. Les cristaux de salpêtre séparés dans les cristallisoirs (salpêtre *raffiné* ou *salitre*) sont, après

l'égouttage de l'eau mère, étendus en couches de 0^m,30 à 0^m,50 d'épaisseur, sur de grandes surfaces (nommées *cencha*) exposées à un courant d'air, où on les fait sécher en les brassant fréquemment.

Dans d'autres lieux du Pérou le salpêtre de soude (qui de Valparaiso, le principal entrepôt du salpêtre extrait au Pérou, en Bolivie et au Chili, est expédié en Europe sous le nom de *salpêtre du Pérou* ou *du Chili*) forme l'élément principal d'un mélange sablonneux, qui dans certains endroits affleure à la surface du sol et qui dans d'autres se trouve à une profondeur de 2^m,60 au plus. Un échantillon de salpêtre du Pérou raffiné contenait :

Azotate de sodium	91,05
Azotite de sodium	0,51
Chlorure de sodium	1,52
— de potassium	0,64
Sulfate de sodium	0,92
Iodate de sodium	0,29 ¹
Chlorure de magnésium	0,95
Acide borique	traces.
Eau	1,96
	100,00

Le salpêtre du Chili ne peut être employé que dans certaines conditions pour la fabrication de la poudre à canon, parce qu'il attire l'humidité atmosphérique, mais on peut s'en servir pour la poudre de mine; il est employé pour la préparation de l'acide azotique, de l'acide sulfurique anglais (on compte ordinairement pour 100 kilogrammes de soufre brûlé, 9 kilogrammes de salpêtre du Pérou), pour la purification de la soude caustique, pour la préparation du chlore dans les fabriques de chlorure de chaux, pour la fabrication de l'arséniate de sodium, pour la conservation de la viande, pour la fabrication du charbon chimique (préparé avec du poussier de charbon de bois et de la gomme comme substance agglutinante), qui est employé pour le chauffage des wagons sur différents chemins de fer, pour la fabrication du verre, pour la préparation de l'oxychlorure de plomb (comme succédané de blanc de plomb), pour la régénération du peroxyde de manganèse, dans la préparation du minium; on en emploie aussi de petites quantités pour la transformation de la fonte en acier d'après les procédés de *Hargreaves* (1868) et de *Heaton* (1869); mais il trouve son application la plus importante dans la fabrication du salpêtre de potasse, depuis que le chlorure de potassium (provenant de la décomposition de la carnallite et de la purification de la sylvine, du traitement du kelp, de la cendre de varechs et du salin de betteraves) se rencontre à un si bas prix dans le commerce. On a proposé d'employer le salpêtre du Pérou dans la métallurgie du cuivre et du nickel pour l'élimination du soufre et de l'arsenic des mattes de concentration et des speiss de nickel. A cause de son action favorable sur la végétation des céréales, il est employé comme engrais depuis environ trente ans.

Le salpêtre du Chili contient toujours un peu d'azotite de sodium, ainsi

¹ Une portion de l'iode se trouve cependant sous forme d'iodure de sodium.

que de petites quantités d'iode, qui se ressemblent dans les eaux mères lors de la purification de ce sel par cristallisation. D'après *L. Krafft*, 1 kilogramme de salpêtre brut contient 0^m,59 d'iode. L'iode extrait du salpêtre du Pérou s'élève maintenant (1875) à 30,000 kilogrammes; il revient à 3 fr. 75 à 4 fr. 50 le kilogramme. D'après *Nöllner* (1868), les plantes azotées qui accumulent de l'iode dans leur organisme, c'est-à-dire les algues marines, joueraient un rôle important dans la formation des dépôts de salpêtre de l'Amérique du Sud. Par conséquent l'iode contenu dans le salpêtre du Pérou aurait la même provenance que celui des fabriques écossaises et françaises.

[Il existe au Pérou cent-trente et une fabriques qui produisent environ 300,000,000 de kilogrammes de salpêtre de sodium à 95-96 pour 100, dont le prix de revient varie de 90 à 150 francs les 1,000 kilogrammes.]

Le tableau suivant indique les quantités d'azotate de sodium qui ont été importées de l'Amérique méridionale :

1850	955,000 kilogr.	}	1864	104,529,350 kilogr.
1855	7,010,950 —		1865	122,122,950 —
1840	11,368,100 —		1866	109,581,250 —
1845	18,811,950 —		1867	127,516,550 —
1850	25,592,250 —		1868	95,525,150 ¹ —
1855	43,312,050 —		1869	125,552,600 —
1858	60,012,000 —		1870	147,170,650 —
1860	68,512,400 —		1871	180,295,500 —
1861	67,934,550 —		1872	210,100,000 —
1862	81,503,550 —		1873	512,688,350 —
1863	77,048,150 —			

Depuis le 1^{er} septembre 1873, le salpêtre est monopolisé au Pérou. La régie du monopole paye par quintal net, pour une teneur en nitrate de 95 pour 100, 4 sols 80 centavos (environ 20 fr. 80). La quantité de salpêtre à acheter par la régie du 1^{er} septembre 1873 au 31 août 1874, a été fixée à 225,000,000 de kilogrammes; mais en réalité on a produit 511,250,000 kilogrammes, ce qui prouve suffisamment que le monopole n'est pas encore parfait.

ACIDE AZOTIQUE

Préparation de l'acide azotique. — L'acide azotique (AzH³O⁵) s'obtient maintenant exclusivement par décomposition de l'azotate de sodium à l'aide de l'acide sulfurique et condensation des vapeurs qui se dégagent.

On prépare en grand l'acide azotique de la manière suivante : Dans une chaudière en fonte A (fig. 86) on introduit l'azotate de sodium par l'ouverture supérieure et à l'aide d'un entonnoir on verse de l'acide sulfurique sur

¹ Le 15 août 1868, un tremblement de terre a détruit la ville d'Yquique, le principal port d'exportation du salpêtre du Pérou.

le sel, on ferme la chaudière et au moyen d'un tube de fer B revêtu avec de l'argile on l'unit à l'allonge de verre C, qui débouche dans le vase de grès D servant de récipient. Le vase D communique par le tube *a* avec un deuxième vase semblable D', celui-ci avec un troisième D'' au moyen du tube *a'* et ainsi de suite; les derniers vases servent à recueillir les vapeurs non condensées dans le premier. La chaudière est chauffée par le foyer F placé latéralement, et les gaz de la combustion se dégagent par le conduit GH. Au commence-

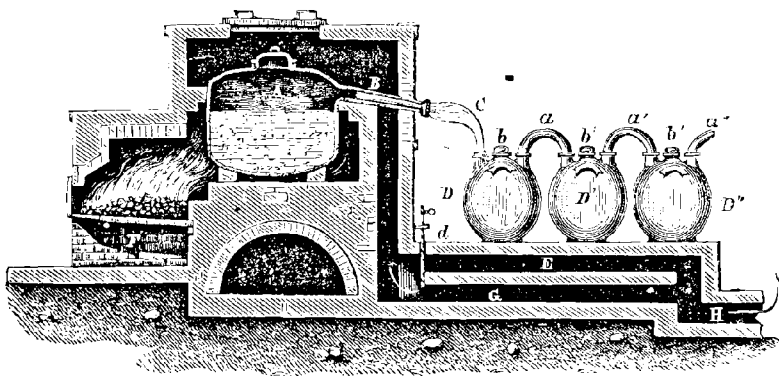
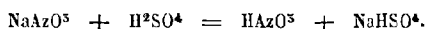


Fig. 86. — Appareil pour la fabrication de l'acide azotique.

ment de l'opération le tiroir *d* est abaissé, de manière qu'il ferme le canal inférieur G; la fumée passe alors par E et chauffe les récipients D, D' et D'', ce qui est nécessaire pour éviter qu'ils ne soient cassés par l'acide chaud qui distille. Dès que la distillation est commencée, on dispose le tiroir de telle sorte que E soit fermé et que les gaz de la combustion ne puissent passer que par le canal inférieur G. L'acide azotique condensé dans les premiers vases est suffisamment concentré pour la vente, tandis que les autres, dans lesquels de l'eau avait été versée par les ouvertures *b b' b''* pour faciliter la condensation des vapeurs, renferment un acide plus faible, l'eau-forte ordinaire.

On emploie fréquemment pour la préparation de l'acide azotique des *fourneaux de galère*, et l'acide est distillé dans des cornues de verre placées dans ces fourneaux. Si l'on veut préparer de l'acide azotique chimiquement pur, on met de côté la portion qui passe d'abord à la distillation, parce qu'elle renferme de l'acide chlorhydrique. La formule suivante représente la réaction qui se produit pendant la préparation :



Toutes les fabriques ne prennent pas les mêmes proportions relatives d'acide sulfurique et d'azotate de sodium; quelques-unes emploient une quantité d'acide sulfurique seulement un peu supérieure à l'équivalent de

l'azotate de sodium, tandis que d'autres prennent, pour 1 molécule d'azotate, jusqu'à 1 molécule $\frac{3}{4}$ d'acide sulfurique; dans le premier cas, le sulfate qui reste est très-épais, et après le refroidissement il doit être retiré de l'appareil sous forme de fragments, tandis que dans le second cas le bisulfate formé abaisse tellement le point de fusion du résidu, qu'on peut facilement le vider à l'état liquide.

La concentration de l'acide sulfurique dépend de la force de l'acide azotique que l'on veut préparer; dans la plupart des cas, on prend de l'acide sulfurique d'une densité de 1,718 (= 60° Baumé), tel qu'on l'obtient par évaporation dans des chaudières de plomb; l'expérience a appris que c'est avec cet acide que le mélange écume le moins, ce qui permet d'emplir assez haut les appareils à décomposition. La concentration moyenne de l'acide azotique ainsi obtenu varie avec la quantité d'acide sulfurique employée et la température; elle est en général comprise entre les densités 1,31 et 1,41 (= 40 à 42° Baumé). Pour préparer l'acide plus faible, on l'étend avec de l'eau, qu'ordinairement on a laissée d'abord séjourner dans les vases à condensation. Pour l'acide azotique plus fort, on doit employer de l'acide sulfurique plus concentré, et pour l'acide azotique d'un poids spécifique de 1,50 à 1,55 (= 48 à 50° Baumé), qui correspond à l'acide monohydraté pur, on se sert d'azotate de sodium desséché et d'acide sulfurique d'une densité de 1,85 (= 66° B.).

Le bisulfate de sodium qui reste lorsqu'on se sert du salpêtre du Pérou est employé pour préparer de l'acide sulfurique fumant, ou bien on le chauffe au rouge avec du sel marin pour fabriquer du sulfate de sodium et de l'acide chlorhydrique.

L'acide azotique (AzHO^3) ainsi obtenu se présente sous forme d'un liquide incolore, transparent, d'un poids spécifique de 1,55 et qui bout à 80°. Il fume en présence de l'air, parce qu'il s'empare de l'humidité de celui-ci. Mis en contact avec l'eau, l'acide azotique s'échauffe et son point d'ébullition s'élève. Un acide composé de 100 parties d'acide azotique (AzHO^3) et de 50 parties d'eau ne bout qu'à 129°; lorsqu'on étend encore plus, le point d'ébullition s'abaisse, de telle sorte que lorsqu'on chauffe un acide azotique étendu au-dessus de 100°, l'eau distille d'abord avec un peu d'acide azotique, jusqu'à ce qu'enfin le point d'ébullition se soit de nouveau élevé à 150°, température à laquelle distille l'eau-forte double (d'un poids spécifique de 1,55 à 1,45). L'eau-forte simple ordinaire a un poids spécifique de 1,19 à 1,25.

Blanchiment de l'acide azotique. — L'acide azotique concentré est ordinairement coloré en jaune ou en rouge par de l'acide hypoazotique; lorsqu'il s'agit de préparer un acide incolore complètement dépourvu d'acide hypoazotique, on le soumet au blanchiment. Dans ce but, on chauffe l'acide coloré dans des bombonnes en grès placées dans un bain-marie à 80 ou 90° (fig. 87), et l'on prolonge le chauffage tant qu'il se dégage des vapeurs rouges, que l'on dirige dans une chambre à acide sulfurique où on les utilise immédiatement, ou bien que l'on amène à l'air au libre moyen d'un tube. Par

cette opération l'acide chlorhydrique présent est aussi volatilisé sous forme de chlore. En distillant l'acide azotique sur de l'azotate de baryum, on peut aussi le débarrasser de l'acide sulfurique qu'il peut contenir et par

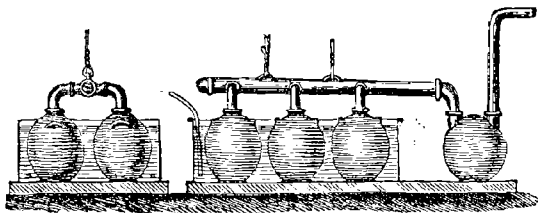


Fig. 87. — Appareil pour le blanchiment de l'acide azotique.

distillation sur de l'azotate d'argent lui enlever les dernières traces d'acide chlorhydrique.

Condensation de l'acide azotique. — Dans ces derniers temps on a apporté dans la fabrication de l'acide azotique des perfectionnements, dont les uns ont pour but d'éviter le blanchiment, et dont les autres sont relatifs aux appareils condensateurs. En ce qui concerne le premier point nous devons citer la disposition en usage dans la fabrique de *Chevé*, à Paris. Les praticiens savent que les vapeurs rouges qui prennent naissance dans la fabrication de l'acide azotique ne se produisent qu'au commencement et vers la fin de la distillation. Il suffira, par conséquent, d'opérer par distillation fractionnée pour obtenir d'un côté l'acide rouge et d'un autre côté l'acide blanc, qui sans avoir besoin d'être blanchi peut être livré immédiatement au commerce. Dans ce but, on se sert d'un robinet de grès (de la forme représentée par la figure 88), dont on fait communiquer le tube A



Fig. 88. — Robinet pour la préparation directe de l'acide azotique blanc.

avec l'appareil distillatoire, tandis que les tubes B et B' communiquent chacun avec une rangée différente de ballons destinés à recueillir l'acide. Le robinet est percé de telle sorte que l'on peut à volonté établir la communication entre A et B', pendant que B est fermé, ou bien entre A et B. Par conséquent en plaçant le robinet dans une position convenable on peut séparer complètement et sans frais l'acide rouge de l'acide incolore.

Le deuxième perfectionnement, dû à *Plisson* et *Devers*, s'adresse à l'appareil de condensation. Dans ce procédé, celle-ci s'opère au moyen d'une série de 10 bouteilles étagées, dont 6 sont ouvertes par le bas et terminées en entonnoir, de manière à pouvoir s'adapter dans la tubulure d'une bouteille ordinaire; une d'elles est représentée isolément en G (fig. 89). D'un

cylindre caché derrière le massif en briques M sort un tube de grès, dans lequel s'emmanche un tube de verre G deux fois recourbé, qui vient s'adapter à l'une des trois tubulures de la première bouteille A. C'est dans celle-ci que s'arrêtent les premières portions de l'acide, ce qui peut être entraîné par ce dernier et en général toutes les impuretés. La bouteille A est munie intérieurement d'un petit tube T (fig 90), qui forme fermeture hydraulique, de telle sorte qu'aussitôt que le liquide a atteint quelques cen-

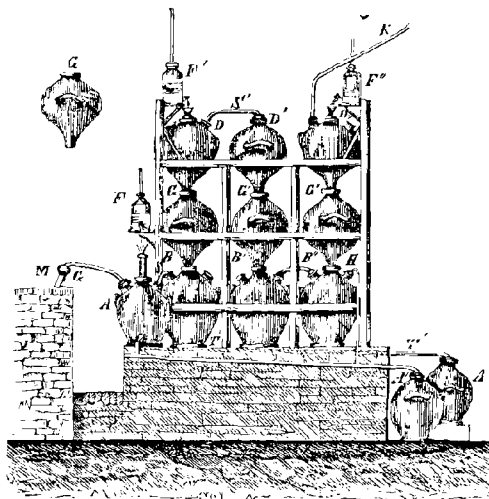


Fig. 89. — Appareil de Devers et Plisson pour la condensation de l'acide azotique.

timètres de hauteur, le surplus s'en écoule au moyen du tube T dans une bouteille A' hermétiquement fermée (fig. 89). La bouteille A porte à sa seconde tubulure un entonnoir par lequel l'eau du flacon F s'écoule et vient aider à la condensation. Au moyen d'un tube de verre S, les vapeurs acides passent dans la bouteille B; celle-ci, comme les deux autres bouteilles B' et B'', laisse écouler par le tube T', dans le ballon A'', les produits qui s'y sont condensés. De B les vapeurs non condensées passent en C, puis en D; dans ces deux bouteilles une partie de l'acide se condense, puis retombe en B pour s'écouler en A''; le reste passe par le tube de verre S' en D', puis en C', puis en B', où s'arrêtent les parties condensées. De là les vapeurs passent à travers les bouteilles B'' C'' D'' et de cette dernière bouteille la portion non condensée se dirige dans la cheminée par le tube K. Des flacons de *Mariotte* F' et F'' s'écoule de l'eau, qui jointe à celle du flacon F complète la quantité de liquide nécessaire pour abaisser l'acide produit à 56° Baumé (= un poids spécifique de 1,51 = 42,2 pour 100, Az²O³). Pour éviter la pression dans les bouteilles A' et A'', un tube H et un semblable H' (négligé dans la figure) partent de T et T' pour conduire les vapeurs non condensées dans la bouteille B'', où elles rejoignent celles du reste de l'appareil. En somme

dans cet appareil qui, au premier abord, paraît compliqué, mais dont le maniement est facile, les vapeurs acides, dans leur parcours, se condensent d'abord dans la bouteille A, qui les conduit dans un récipient particulier A', puis dans les bouteilles B, B' B'', d'où le produit s'écoule dans un récipient commun A''.

Ce nouveau mode de condensation est extrêmement avantageux. Les appareils, une fois montés, n'ont besoin d'être remaniés que fort rarement, la main-d'œuvre qu'exige chaque jour la vidange de l'appareil ordinaire, la consommation de lut qui en est la conséquence, se trouvent ainsi évitées; en outre, dans leur longue course, les vapeurs rencontrent de grandes surfaces qui activent la condensation, comme le montre le rendement de 132 à 154 kilogrammes d'acide à 36° Baumé pour 100 kilogrammes d'azotate obtenu avec cet appareil, au lieu des 125 à 128 pour 100 fournis par les anciens appareils. Il nous reste à décrire les dispositions intérieures des bouteilles et de l'entonnoir-siphon formant fermeture hydraulique et servant à l'introduction de l'eau dans les bouteilles. Chacune des *bouteilles* de la rangée inférieure est munie d'un tube recourbé en grès T (fig. 90), dont

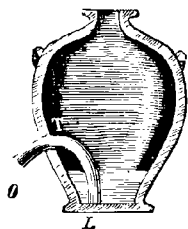


Fig. 90. — Section d'une des bouteilles de l'appareil Devers et Plisson.

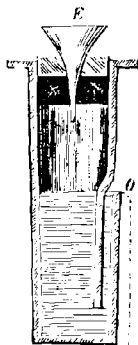


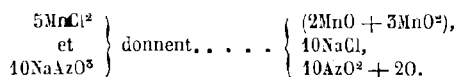
Fig. 91. — Entonnoir-siphon.

L'orifice O est libre; une ouverture en forme de fente L établit la communication entre l'intérieur de ce tube et le liquide; celui-ci ne peut par conséquent s'élever dans la bouteille qu'à une certaine hauteur. On comprend aisément comment ce petit tube forme une fermeture hydraulique à la bouteille. L'*entonnoir-siphon* est un tube en grès de 3 centimètres de diamètre environ, dont la paroi latérale est percée longitudinalement de manière à donner une cloison intérieure (fig. 91); le liquide tombant dans l'intérieur de ce tube ne peut par suite s'élever que jusqu'à l'ouverture O, mais aussitôt qu'il a atteint cette hauteur, l'écoulement se produit proportionnellement à la chute du liquide par l'entonnoir E.

Autres méthodes de préparation de l'acide azotique. — La méthode qui consiste à faire agir l'acide sulfurique sur le nitrate de potassium ou de sodium n'est pas la seule qui puisse être employée pour la préparation

de l'acide azotique ; cet acide peut être encore extrait des nitrates par d'autres procédés nombreux parmi lesquels nous citerons quelques-uns des meilleurs.

1° Action du protochlorure de manganèse (résidus de la préparation du chlore) sur l'azotate de sodium. Si l'on chauffe un mélange de ces deux sels jusqu'à environ 250°, il se dégage des vapeurs nitreuses ($\text{AzO}^2 + \text{O}$) et il reste un oxyde de manganèse qui peut de nouveau servir pour la préparation du chlore :



Si l'on fait arriver avec de l'eau dans l'appareil condensateur le mélange d'acide hypoazotique et d'oxygène, il se transforme en acide azotique ; l'excès d'acide hypoazotique se dédouble en acide azotique et en bioxyde d'azote. Si l'air contenu dans les appareils est suffisant pour faire passer tout le bioxyde d'azote à l'état d'acide azotique, cette réaction se reproduit ; si au contraire la quantité de l'air est insuffisante, le bioxyde d'azote se dissout dans l'acide azotique et ce qui est en excès se dégage dans l'air. De nombreuses expériences exécutées par *Kuhlmann*, en opérant dans des cornues d'argile, ont montré que dans ce procédé 100 parties d'azotate de sodium donnent en moyenne 125 à 126 parties d'acide azotique à 55°. C'est presque le même rendement qu'avec le procédé ordinaire (127 à 128 pour 100). On a aussi fait des expériences avec d'autres chlorures, notamment avec le chlorure de calcium, le chlorure de magnésium et le chlorure de zinc : il s'est produit une réaction analogue, de l'acide azotique, du chlorure de sodium et de la chaux, de la magnésie ou de l'oxyde de zinc se sont formés ;

2° Action de certains sulfates sur des azotates alcalins. De nombreuses expériences ont montré à *Kuhlmann* que les sulfates, même ceux qui sont très-stables et qui ne jouent en aucune façon le rôle d'un acide, peuvent provoquer la décomposition des azotates alcalins. Le sulfate de manganèse décompose l'azotate de sodium, en donnant naissance à des produits analogues à ceux qui se forment avec le chlorure de manganèse. Des réactions analogues ont lieu avec le sulfate de zinc, le sulfate de magnésium et même le sulfate de calcium ;

3° Action du charbon sur l'azotate de sodium ; dans ce procédé, de l'acide azotique et de l'acide hypoazotique prennent naissance en même temps que du carbonate de sodium ; l'acide hypoazotique est transformé en acide azotique par l'action de l'eau et de l'air ;

4° Action de l'acide silicique (ou de l'alumine) sur l'azotate de sodium. Dans ce cas on obtient en même temps que l'acide azotique du silicate (ou de l'aluminate) de sodium que l'on transforme en carbonate ;

5° Action de l'acide sulfurique sur le nitrate de baryum (sans distillation). L'acide azotique à 10 ou 11° Baumé) séparé du blanc de baryte par décantation peut être concentré par ébullition jusqu'à 25° Baumé.

Densités de l'acide azotique. — D'après *J. Kolb*, le poids spécifique d'un acide azotique et sa richesse en acide concentré offrent les relations suivantes :

100 PARTIES CONTIENNENT		DENSITÉ		100 PARTIES CONTIENNENT		DENSITÉ	
AzHO ³	Az ² O ⁵	A 0°	A 15°	AzHO ³	Az ² O ⁵	A 0°	A 15°
100,00	85,71	1,559	1,550	50,99	43,70	1,341	1,525
97,00	85,14	1,548	1,520	45,00	58,57	1,500	1,284
94,00	80,57	1,557	1,509	40,00	51,28	1,267	1,251
92,00	78,85	1,529	1,505	55,86	29,02	1,223	1,211
91,00	78,00	1,526	1,499	50,00	25,71	1,200	1,185
90,00	77,15	1,522	1,495	25,71	22,04	1,171	1,157
85,00	72,86	1,505	1,478	25,00	19,71	1,155	1,158
80,00	68,57	1,484	1,460	20,00	17,14	1,152	1,120
75,00	64,28	1,485	1,442	15,00	12,85	1,099	1,089
69,00	60,00	1,444	1,425	11,41	9,77	1,075	1,067
65,00	55,77	1,420	1,400	4,00	5,42	1,026	1,024
60,00	51,45	1,595	1,574	2,00	1,71	1,015	1,010
55,00	47,14	1,565	1,546				

Le tableau suivant indique les relations qui existent entre les densités et les degrés Baumé :

DEGRÉS D'APRÈS BAUMÉ	DENSITÉ	100 PARTIES CONTIENNENT A 0°		100 PARTIES CONTIENNENT A 15°	
		AzHO ³	Az ² O ⁵	AzHO ³	Az ² O ⁵
6	1,044	6,7	5,7	7,6	6,5
7	1,052	8,0	6,9	9,0	7,7
9	1,067	10,2	8,7	11,4	9,8
10	1,075	11,4	9,8	12,7	10,9
15	1,116	17,6	15,1	19,4	16,6
20	1,161	24,2	20,7	26,5	22,5
25	1,210	31,4	26,9	35,8	28,9
30	1,261	39,1	33,5	41,5	35,6
35	1,321	48,0	41,1	50,7	45,5
40	1,384	58,4	50,0	61,7	52,9
45	1,454	72,2	61,9	78,4	72,2
46	1,470	76,1	65,2	85,0	71,1
47	1,485	80,2	68,7	87,1	74,7

47° Baumé correspondent à	96° Twaddle.
46° —	92° —
45° —	88° —
45° —	84° —
42° —	80° —
58° —	70° —
54° —	60° —
29° —	50° —
25° —	40° —
20° —	50° —
14° —	20° —
7° —	10° —

L'acide azotique d'une densité de 1,52	bout à	86°
— — — — —	1,50 — à	99°
— — — — —	1,45 — à	115°
— — — — —	1,42 — à	125°
— — — — —	1,40 — à	119°
— — — — —	1,35 — à	117°
— — — — —	1,30 — à	113°
— — — — —	1,20 — à	108°
— — — — —	1,15 — à	104°

Acide azotique fumant. — Si dans la préparation de l'acide azotique on emploie 1 molécule d'acide sulfurique pour 2 molécules de nitrate de sodium, on obtient comme produit de la distillation un liquide jaune-rouge, consistant en un mélange d'acide azotique et d'acide hypoazotique. Ce liquide porte le nom d'*acide azotique rouge fumant*. Lorsqu'on prend les proportions indiquées de nitrate de sodium et d'acide sulfurique, la moitié seulement de l'acide azotique est expulsée, mais l'autre moitié se décompose en oxygène et acide hypoazotique, qui s'unit à l'acide azotique non décomposé pour former de l'acide azotique fumant $2\text{NaAzO}^2 + \text{H}^2\text{SO}^4 = \text{Na}^2\text{SO}^4 + (\text{HAzO}^5 + \text{AzO}^3) + \text{O}$. L'acide azotique fumant est coloré en jaune-rouge; il dégage au contact de l'air des vapeurs brun-rouge, il a un poids spécifique de 1,552 et se solidifie à -49° en une masse brun-rouge. Si au contraire on emploie pour la décomposition du nitrate de potassium ou du nitrate de sodium seulement 1 molécule d'acide sulfurique pour 1 molécule d'azotate, on obtient tout l'acide azotique non décomposé et il reste dans la cornue du bisulfate de potassium ou de sodium. Cependant lorsqu'on se sert du nitrate de sodium l'expérience a appris qu'il ne faut pas prendre 2 molécules d'acide sulfurique, parce que ce sel est décomposé par l'acide sulfurique beaucoup plus facilement que la combinaison correspondante de potassium. Il suffit de 1 molécule $1/4$ ou 1 molécule $1/2$. 100 parties de salpêtre du Chili donnent 120 à 130 parties d'acide azotique à 36° Baumé.

Pour obtenir de l'acide azotique *fumant*, on se sert depuis quelque temps de la méthode employée pour l'acide azotique ordinaire en ayant soin d'ajouter au mélange un corps qui exerce une action décomposante. Dans ce but, on employait autrefois le soufre, maintenant on se sert de l'amidon. D'après l'indication de C. Brunner, on arrose avec 100 parties d'acide sulfurique anglais, d'une densité de 1,85, un mélange de 100 parties de salpêtre et 3 parties $1/2$ d'amidon. Ordinairement la distillation commence sans que l'on soit obligé de chauffer et on la termine en chauffant légèrement. 100 parties de nitrate de potassium fournissent de cette façon environ 60 parties d'acide azotique, fortement coloré en rouge. On fera bien de ne remplir la cornue que jusqu'au tiers.

Usages de l'acide azotique. — Les *applications* industrielles de l'acide azotique sont basées sur la propriété que possède ce corps de se décomposer en bioxyde d'azote, acide hypoazotique et ozone, lorsqu'on le met en contact avec certaines substances; l'ozone forme un oxyde avec

ces dernières ou bien il les oxyde en donnant naissance à des combinaisons particulières, tandis que l'acide hypoazotique, lorsqu'il se trouve en présence de corps organiques, se combine avec eux et forme des composés nitrés (nitrobenzine ou essence de mirbane, nitrotoluène, nitronaphthaline, nitroglycérine, nitromannite, coton-poudre, jaune de Martius, acide picrique). Un grand nombre de métaux se dissolvent dans l'acide azotique, lorsque celui-ci n'est pas trop concentré; l'acide azotique très-concentré peut être mis en contact avec le plomb et le fer, sans qu'il se décompose. Les matières albuminoïdes (peau, laine, soie, corne, plumes) sont colorées en jaune d'une manière durable par l'acide azotique concentré (probablement par suite de formation d'acide picrique), d'où son emploi pour colorer en jaune la soie, etc.; l'action longtemps continuée de l'acide azotique sur les substances précédentes produit leur décomposition complète et leur transformation partielle en acide picrique. Beaucoup de substances organiques non azotées, comme la cellulose, l'amidon, le sucre, etc., sont décomposées par l'action de l'acide azotique avec formation d'acide oxalique. L'amidon sur lequel on fait agir pendant peu de temps de l'acide azotique très-étendu se transforme en dextrine, tandis qu'il est changé en xyloïdine explosive par l'acide azotique concentré. La propriété que possède l'acide azotique de décomposer certaines matières colorantes est appliquée dans l'impression des indiennes pour produire des dessins jaunes sur fond bleu, ainsi que dans le tissage des draps pour mordancer en jaune les lisières. Dans la fabrication des chapeaux on emploie une dissolution de mercure dans l'acide azotique, afin de rendre les poils lisses propres au feutrage. L'acide azotique trouve une application importante dans la fabrication de l'acide sulfurique; il est en outre très-employé dans le travail des métaux, ainsi par exemple pour graver l'acier et le cuivre, pour décaper le laiton et le bronze, pour teindre l'or, pour préparer le mordant de fer usité dans la teinture en noir de la soie et désigné sous le nom de *rouille* (à Lyon seulement on emploie chaque jour 12 500 kilogrammes environ de ce mordant), pour préparer l'acide picrique avec l'acide carbolique, le jaune de Martius avec la naphthaline, la nitrobenzine et le nitrotoluène des fabriques d'aniline, l'acide phthalique (avec la naphthaline) destinée à la fabrication artificielle de l'acide benzoïque, l'antraquinone destinée à la fabrication de l'alizarine avec l'antracène, pour la préparation du nitrate d'argent (application importante de l'acide azotique à cause de l'énorme diffusion de la photographie), de l'acide arsénique (pour la préparation de la fuchsine), du fulminate de mercure, de la nitroglycérine (et des deux préparations la dynamite et la fulminante), etc.

[En France, on consomme annuellement, pour ces différents usages, environ 4 500 000 kilogrammes d'acide azotique.]

PRÉPARATIONS EXPLOSIVES

a. POUDRE A TIRER ET PRINCIPES CHIMIQUES DE LA PYROTECHNIE.

Poudre à tirer.

La *poudre à tirer* ordinaire est un mélange granulé contenant des proportions déterminées de salpêtre (azotate de potassium), de soufre et de charbon. A une température d'environ 300° et au contact de corps chauffés au rouge ou en combustion, ou enfin sous l'influence d'un frottement ou d'un choc, elle s'enflamme, brûle avec une certaine rapidité et donne comme produits de combustion de l'azote, de l'acide carbonique ou de l'oxyde de carbone et comme résidu un mélange de sulfate et de carbonate de potassium. Si l'inflammation a lieu dans un vase fermé, les parois sous l'influence de la grande quantité des gaz chauds qui se dégagent éprouvent une pression telle qu'elles seraient infailliblement brisées, si le vase n'était pas disposé de manière à ce que, comme dans une arme à feu, une partie des parois cède sous la pression gazeuse. C'est de cette manière qu'une balle peut être lancée dans une certaine direction. Chaque grain de poudre brûle de la surface à l'intérieur; par conséquent, plus celle-ci est grande par rapport à la quantité de matière que le grain renferme, plus les grains sont petits, plus ils sont anguleux, moins la poudre mettra de temps à développer sa force, tandis que, avec un grain gros et rond, les gaz de la poudre n'atteindront que peu à peu le maximum de leur force expansive.

Fabrication de la poudre. — Les matériaux employés pour la fabrication de la poudre doivent être de la plus grande pureté : il ne doit pas y avoir de chlorures métalliques dans le salpêtre, d'acide sulfureux dans le soufre; aussi n'emploie-t-on jamais la fleur de soufre, mais toujours le soufre en canons. Le *charbon* doit être choisi avec la plus grande attention. On pense généralement que le charbon le plus convenable pour la préparation de la poudre est celui qui s'enflamme le plus facilement, qui brûle le plus rapidement et qui en outre fait le moins de cendres.

Pour la *préparation du charbon*, on emploie des plantes dont les fibres du liber sont bien développées, comme le lin et le chanvre. Dans les arbres on choisit des branches de plusieurs années d'un diamètre d'environ 5 à 9 centimètres. Dans la plus grande partie de l'Allemagne, en France et en Belgique, on carbonise surtout le bois de bourdaine, ainsi que le bois de peuplier, de tilleul, d'aune, de saule et de marronnier d'Inde; en Angleterre, le cornouiller noir et l'aune; en Italie, le chanvre seulement; en Espagne, le chanvre, le lin, la vigne, le saule, le laurier-rose et l'if; en Autriche, le cornouiller sanguin, le noisetier ou l'aune; le charbon de ces végétaux convient parfaitement pour la fabrication de la poudre à cause de sa grande facilité à être réduit en poudre. Tous les végétaux que l'on vient de nommer donnent environ 35 à 40 pour 100 de charbon lorsqu'on les soumet à la carbonisation,

opération que l'on pratique dans des fosses, dans des cylindres ou dans des chaudières avec de la vapeur d'eau surchauffée.

[La carbonisation en fosses est maintenant à peu près abandonnée.

Carbonisation en cylindres. Dans ce procédé, la carbonisation est effectuée dans des cylindres horizontaux en fonte, établis au nombre de deux dans un foyer spécial. L'un des fonds de ces cylindres est fermé par une plaque de fonte percée de quatre trous, dont l'un reçoit un tube de cuivre, par lequel s'échappent les gaz et les vapeurs formés pendant l'opération. Dans les trois autres trous on introduit des baguettes du bois que l'on carbonise en plaçant celles-ci dans des tubes en tôle ou dans des gaines en tissu métallique, et l'on ferme ensuite les ouvertures avec un tampon. Au bout de quatre ou cinq heures, l'opération est en pleine activité et elle est terminée en douze heures. Vers la fin, on retire de temps en temps les baguettes d'essai, afin de se rendre compte des progrès de la carbonisation et reconnaître si la chaleur est également répartie. Lorsqu'il ne sort plus de vapeur par le tube de cuivre, on éteint le feu, on laisse refroidir et l'on retire le charbon. Avec les appareils perfectionnés par *Maurouard*, tels qu'ils ont été établis à la poudrerie de Metz, on obtient des produits beaucoup plus uniformes qu'à l'aide du dispositif précédent. Dans ces nouveaux appareils, chaque cylindre ou cornue est chauffé par un foyer spécial; les gaz et les produits de la combustion, évacués aux deux extrémités du cylindre, sont distribués au moyen de tubes munis d'une fente longitudinale et brûlés sur toute la longueur de la cornue. Un pyromètre indique la température intérieure. De cette façon, le chauffage est régularisé et l'action de la chaleur rendue aussi symétrique que possible. Si l'on opère d'une manière continue, les produits de la distillation sont presque suffisants pour la carbonisation. On obtient avec du bois de bourdaine contenant 11 pour 100 d'humidité, 50 pour 100 de charbon noir ou 40 pour 100 de charbon roux.

Carbonisation par la vapeur surchauffée. Ce procédé, imaginé par *H. Violette* (de Lille), est en usage aux poudreries d'Esquerdes, près de Saint-Omer, de Saint-Chamas, près de Marseille, et à celle de Welteren, en Belgique. L'appareil employé à Esquerdes se compose de trois cylindres concentriques en tôle (fig. 92) dont l'intérieur A, percé de trous sur toute sa périphérie, reçoit la charge de bois; le second *bb* sert d'enveloppe au premier, et le troisième *ao* entoure les deux autres. Au-dessous, se trouve un serpentin en fer *cc*, dont l'une des extrémités *d* communique avec une chaudière à vapeur, et l'autre *e* avec le fond du cylindre-enveloppe *ao*. Un foyer *f*, alimenté par du bois ou du coke, chauffe le serpentin au degré convenable. Un disque obturateur en fer forgé clôt le cylindre *ao*, et deux portes de même métal ferment l'appareil en empêchant tout refroidissement extérieur. Un tube de cuivre *g*, fixé dans le fond du cylindre *b*, laisse échapper la vapeur. Le foyer étant allumé et le serpentin chauffé à 500°, on ouvre le robinet d'entrée de la vapeur; celle-ci s'élance, circule dans le serpentin, s'y chauffe et pénètre dans le grand cylindre *ao*. Là elle chemine entre les deux cylindres, entre dans le cylindre A par sa partie antérieure ouverte,

immerge le bois, le pénètre peu à peu, s'insinue dans ses pores, y dépose la chaleur dont elle est chargée, élève ainsi la température de manière à déterminer la carbonisation et s'échappe par *g*. Le charbon obtenu est d'une

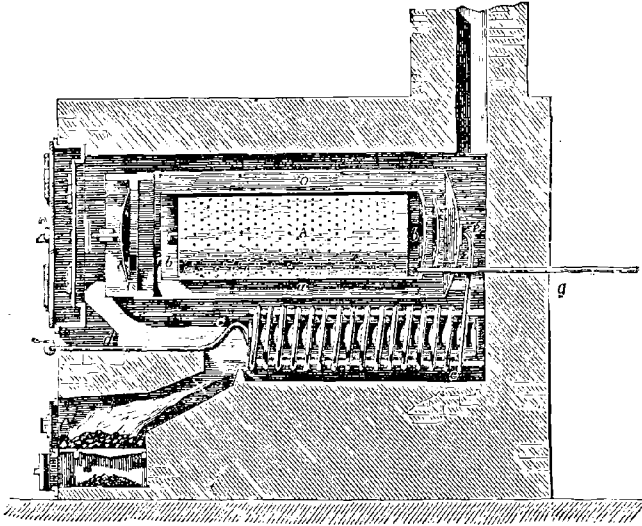


Fig. 92. - Appareil de Violette pour la carbonisation du bois.

très-belle qualité. On obtient à l'aide de cet appareil, suivant la température, du charbon noir ou du charbon roux, qui sont tous les deux de très-belle qualité.]

Lorsque la carbonisation du bois a été effectuée à une température aussi basse que possible, on obtient un charbon brun-rougeâtre, lisse et muni de nombreuses fentes transversales (*charbon roux*). Le charbon préparé dans des cylindres est désigné assez improprement sous le nom de *charbon distillé*, pour le distinguer de celui que l'on obtient par carbonisation du bois dans des fosses.

Les éléments qui entrent dans la composition de la poudre de guerre sont mélangés suivant les proportions suivantes :

	FRANCE	EMPIRE D'ALLEMAGNE	RUSSIE	ANGLETERRE
Salpêtre	75,00	74	75	75
Soufre	12,50	10	10	10
Charbon (noir)	12,50	16	15	15

Depuis 1866, on a adopté en France pour la poudre à chassepot la formule suivante :

Salpêtre, 75. Soufre, 10,5. Charbon (noir), 15,5.

Pour la poudre à canon à gros grains on emploie en Angleterre :

Salpêtre, 74. Soufre, 10,5. Charbon, 15,5.

La préparation mécanique de la poudre à tirer comprend les opérations suivantes :

1° Pulvérisation des matériaux ; 2° mélange de ceux-ci ; 3° humectation de la composition ; 4° compression de celle-ci ; 5° granulation et égalisation de la poudre ; 6° lissage de celle-ci ; 7° dessiccation et 8° époussetage de la poudre.

Pulvérisation des matériaux. La pulvérisation des matériaux peut être effectuée de trois manières différentes :

- a. Par le procédé des tonnes ;
- b. Par le procédé des meules ;
- c. Par le procédé des pilons.

a. La pulvérisation par le procédé des tonnes a été employée pour la première fois pendant la Révolution française, à la fin du siècle dernier, à cause de la grande quantité de poudre dont on avait besoin. Ce procédé (procédé révolutionnaire) convient très-bien pour la pulvérisation des ingrédients de

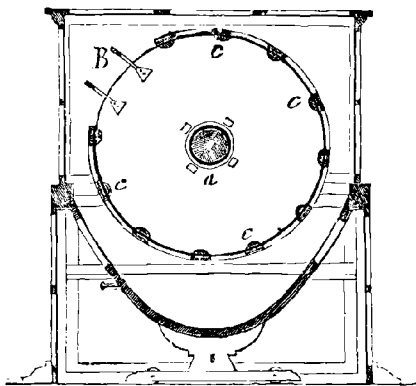


Fig. 93. — Pulvérisation par le procédé des tonnes.

la poudre, parce qu'il est commode, rapide et qu'il ne produit pas de poussière. Les tonnes dont on se sert sont formées de deux disques de bois fort reliés entre eux par des planches de manière à constituer un cylindre creux (fig. 93). A l'intérieur se trouvent des liteaux saillants *c, c*, qui arrêtent les balles dans leur chute. La paroi interne des tonnes est garnie avec du cuir. Dans les tonnes, qui reposent sur un axe *a* autour duquel elles peuvent être mises en mouvement, par la porte *B* on introduit la substance à pulvériser avec un certain nombre de balles de bronze (*gobilles*) ayant environ 0^m,008 de diamètre.

On ne pulvérise que le charbon et le soufre (chacun séparément), parce

que le salpêtre obtenu à l'état de petits cristaux possède déjà la finesse nécessaire.

b. La pulvérisation au moyen de lourdes *meules* en fonte *s* (fig. 94) qui se

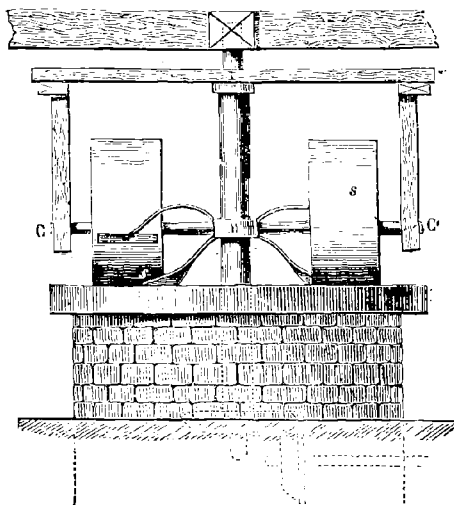


Fig. 94. — Meules à trituration.

meuvent autour d'axes horizontaux DC et DC', dans une auge cylindrique en fonte établie sur un massif en maçonnerie est maintenant très-usitée.

c. La pulvérisation par le procédé des pilons (appliqué pour la première fois

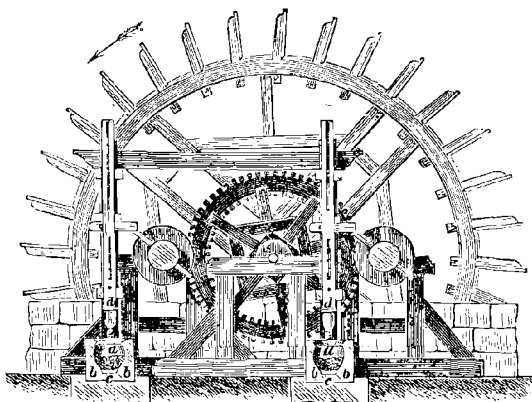


Fig. 95. — Batterie de pilons

en 1435, à Nuremberg, par *Harscher*) ne s'effectue actuellement que dans les petites fabriques. Les pilons *d* (fig. 95), disposés par séries de 10 ou 12, sont soulevés alternativement par un arbre à cames mû par une roue dentée, qui reçoit elle-même son mouvement d'une roue hydraulique; ils sont

en bois (d'érable ou de charme), et ils portent une garniture de bronze *e* : leur longueur est égale à 2^m,60, leur poids d'environ 50 kilogrammes, et ils frappent 40 à 60 coups à la minute. Les mortiers *a*, en forme de poire, sont creusés dans une pièce de bois de chêne *bb* ; leur fond est formé d'un culot en bois debout *c*, légèrement conique et introduit à coups de masse dans une cavité convenable. Dans chaque mortier on pulvérise en une seule fois 8 à 10 kilogrammes de substance.

Mélange et humectation des matériaux. — Le mélange des matériaux pulvérisés s'effectue dans des tonnes qui se distinguent des tonnes à pulvériser, parce qu'elles sont en cuir. Avec 100 kilogrammes de composition et 150 kilogrammes de gobilles de bronze, l'opération dure environ 3 heures, l'appareil faisant 40 tours à la minute. Dans les fabriques où l'en emploie le procédé des meules ou celui des pilons, le mélange se fait en même temps que la pulvérisation. La composition est humectée avec 1 ou 2 pour 100 d'eau, que l'on fait ordinairement arriver au moyen d'un appareil adapté à l'axe des meules et muni d'une soupape. Lorsque la composition a acquis la consistance et l'homogénéité d'un onguent, le mélange est terminé. Quelquefois on effectue la pulvérisation du charbon et du soufre dans des tonnes, et le mélange de la composition au moyen des meules.

Dans le procédé des pilons, le soufre et le charbon, qui ont été préalablement pulvérisés séparément au moyen de 4,000 coups, sont mélangés avec le salpêtre et travaillés pendant un certain temps. Après 2,000 coups et ensuite après 4,000, on change le contenu des mortiers, on donne de nouveau 4,000 coups et ainsi de suite, jusqu'à ce que au bout de 11 heures on en ait donné 40,000. On change le contenu des mortiers (*rechange*) 6 ou 8 fois. Dans les endroits où l'on se sert de tonnes pour mélanger les ingrédients, l'opération du mélange est suivie de l'*humectation*. Dans ce but, on fait arriver la composition sèche de la tonne dans une boîte de bois, au-dessus de laquelle se trouve un tube percé de trous comme un tamis ; ce tube amène de l'eau destinée à humecter la composition, que l'on ajoute continuellement avec une spatule de bois, jusqu'à ce qu'elle renferme 8 à 10 pour 100 d'eau.

Compression de la composition. — D'après le procédé des pilons, la compression se fait en même temps que le mélange, mais une opération particulière, la *compression de la composition*, est nécessaire lorsqu'on emploie le procédé des tonnes ou celui des meules. Dans les fabriques de poudre françaises et allemandes la compression s'effectue en pressant la composition entre deux rouleaux de 60 centimètres de diamètre, dont l'inférieur est en bois et le supérieur en bronze. Entre les deux rouleaux se meut une toile sans fin sur l'un des côtés de laquelle est placée la composition humectée. Sur l'autre côté arrive celle-ci sous forme d'une galette ayant une épaisseur de 1 à 2 centimètres et possédant l'aspect et presque la dureté d'un schiste argileux.

La compression exerce une grande influence sur les propriétés de la poudre. Plus la pression employée est forte, plus il se trouve (jusqu'à une certaine limite) d'éléments actifs dans un volume déterminé et plus est

grande la quantité des gaz dégagés lors de la décomposition. Plus la compression est grande, plus est lente la décomposition de la poudre, plus est basse la température des gaz, et plus est faible, par conséquent, l'expansion de ceux-ci. Si la poudre n'a été exposée qu'à une pression très-faible, elle se décompose subitement dans toute sa masse et elle fait explosion.

Granulation et égalisation. — La *granulation* de la galette de poudre peut être effectuée de trois manières :

1° A l'aide cribles.

2° Au moyen de rouleaux (méthode de *Congrève*), et

3° Par la méthode de *Champy*.

La *granulation à l'aide de cribles* se pratique de la manière suivante : les cribles consistent en des châssis de bois ronds sur lesquels est tendue une feuille de parchemin percée de trous (fig. 96). Les trous sont de différentes dimensions. On distingue les cribles d'après la grandeur de leurs trous et l'usage auquel ils sont destinés : le *guillaume* sert pour égruger la galette

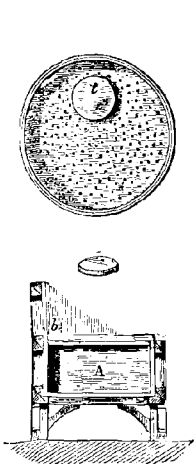


Fig. 96. — Crible pour la granulation de la poudre.

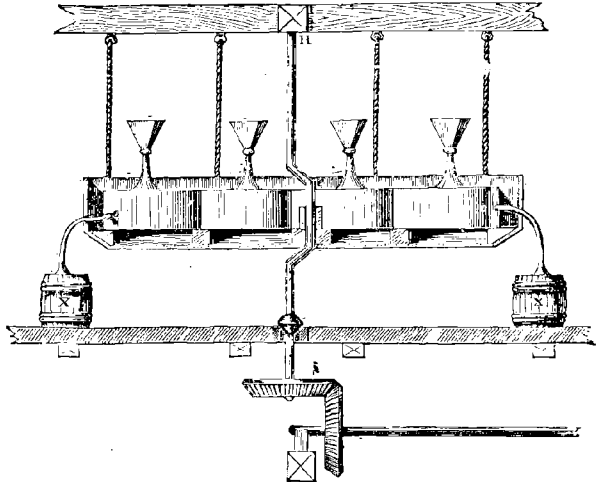


Fig. 97. — Machine à grener de Lefebvre.

de poudre; dans ce crible on place un disque lenticulaire *t* (*roule* ou *tourteau*) en bois dur (bois de gaïac, de cormier, de chêne) et on soumet le tout à un mouvement de va-et-vient en appuyant le crible sur la barre *b*, placée au-dessus de la caisse *A* (appelée *maie*) dans laquelle tombe la poudre égrugée; à l'aide de la deuxième espèce de tamis, le *gre noir*, on donne aux grains de la poudre égrugée la grosseur nécessaire; enfin, au moyen de la troisième espèce, l'*égalisoir*, on sépare les grains de même grosseur d'avec les autres et la poussière d'avec la poudre granulée. Dans les fabriques allemandes et françaises, on emploie fréquemment la *machine à grener de Lefebvre* (fig. 97), qui se compose de huit cribles disposés dans un châssis octogonal en bois, mis en mouvement au moyen de l'axe *ell*; la poudre in-

trouée par les entonnoirs qui surmontent les cribles tombe sur un premier fond troué en bois de noyer et muni d'un tourteau, puis sur un second fond formé d'une toile métallique ; le grain, après avoir traversé celle-ci, est reçu sur une étamine en soie, qui laisse passer seulement la poussière, et il tombe ensuite par les tubes *oo* dans les tonneaux *XX*.

La *machine à grener de Congrève* se compose de trois paires de rouleaux en laiton de 60 centimètres de long sur 18 de diamètre qui sont munis de pyramides quadrangulaires hautes de 2 millimètres (dites pointes de diamant). Les dents des rouleaux supérieurs sont plus grosses que celles des autres. La galette de poudre égrugée est amenée à la paire supérieure des rouleaux au moyen d'une toile sans fin. Celle-ci est chargée de la manière suivante : le fond de la boîte quadrangulaire dans laquelle se trouve la galette de poudre peut s'abaisser et s'élever à la manière d'un piston ; lorsque cette boîte a été remplie avec la galette, le fond mis en mouvement par la machine s'élève lentement et laisse tomber par une ouverture latérale la masse de poudre, qu'il répand uniformément sur le drap. La poudre égrugée arrive entre les rouleaux, et après avoir été granulée par ceux-ci, elle tombe sur un deuxième système de cribles en toile métallique, auxquels la machine imprime des secousses non interrompues. Au-dessous des paires de rouleaux se trouve un long crible incliné dont les mailles ont des dimensions telles qu'elles ne peuvent pas laisser passer la poudre à canon, mais seulement la poudre à mousquet et la poussière. Au-dessous de ce crible est disposé dans une direction parallèle un autre crible plus fin, qui ne laisse pas traverser la poudre à mousquet, mais seulement la poussière. Enfin au-dessous du second tamis se trouve le fond également incliné de l'appareil dans lequel la poussière se rassemble. Avec la machine à grener de *Congrève*, la quantité de la poussière est relativement faible, parce que cet appareil ne fait qu'égruger le tourteau de poudre sans l'écraser.

Pendant la première Révolution française, on sentit la nécessité de posséder un procédé plus rapide pour la préparation de la poudre et surtout pour l'opération du grenage. A l'aide du procédé de *Champy*, on parvint à opérer la granulation d'une manière plus prompte et en même temps à obtenir une poudre ronde. L'appareil employé dans cette méthode consiste en une tonne de bois au milieu de laquelle débouche un tube de cuivre muni de trous fins, et qui se trouve dans l'axe creux de la tonne. De l'eau sous forme d'une pluie fine arrive sur la composition par la pomme du tube. La tonne est mise en mouvement autour de son axe. Chaque gouttelette d'eau forme le noyau d'un grain de poudre, qui, animé d'un mouvement rotatoire incessant au milieu de la composition, s'arrondit et s'accroît par couches concentriques absolument comme une boule de neige. La rotation de la tonne est interrompue aussitôt que les grains ont atteint la grosseur nécessaire. Les grains sont presque complètement sphériques, mais non d'égale grosseur. Par le criblage, on les *égalise*, et on les sépare de la poussière. Les grains trop gros sont de nouveau pulvérisés. On emploie pour l'opération suivante les grains trop fins, qui en servant de noyaux donnent très-facile-

ment des grains plus gros. D'après le *procédé bernois*, on prépare de la poudre *ronde* en soumettant à un mouvement de rotation la poudre granulée anguleuse contenue dans des sacs de futaine : les grains anguleux s'arrondissent et en même temps se lissent. Par cette méthode une grande partie de la poudre est transformée en poussière.

Depuis la guerre civile d'Amérique, on a dû modifier la forme des grains de la poudre destinée aux grosses pièces (aux pièces de côtes notamment), comme les canons rayés se chargeant par la culasse, et c'est dans ce but que l'on a imaginé les *poudres comprimées*, et notamment la *poudre prismatique*. Cette poudre¹, préparée d'abord dans l'Amérique du Nord en 1861 et fabriquée pour la Russie dans la poudrerie d'Otka près de Saint-Petersbourg, n'est autre chose que de la poudre ordinaire, qui, après l'élimination de la poussière, a été comprimée dans des moules hexagonaux. Dans chacun de ces moules sont fixés perpendiculairement six petits cylindres ; le grain comprimé a par conséquent la forme d'un prisme hexagonal traversé par six tubes (fig. 98). Les dimensions moyennes sont 70 millimètres de largeur sur 25 millimètres d'épaisseur. Ces grains sont chargés dans la pièce suivant leur longueur. La grosseur, le poids, la forme des grains, le nombre des trous qui les traversent varient suivant le calibre de la pièce. Lorsqu'on met le feu à la charge, le grain s'enflamme aussi bien extérieurement que dans l'intérieur par les canaux, mais il brûle plus lentement que la poudre finement granulée, et c'est précisément ce que l'on veut. Par suite de la grande longueur de l'âme de la grosse pièce, les gaz de la poudre prismatique, en se développant plus lentement que ceux de la poudre granulée, agissent complètement sur le projectile avant que ce dernier ait abandonné la bouche.

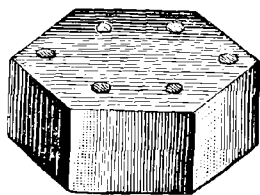


Fig. 98. — Grain de poudre prismatique.

La Prusse et la Russie ont adopté successivement la poudre prismatique pour les pièces de leur artillerie de marine et de côtes.

Parmi les autres poudres comprimées proposées dans ces derniers temps, les suivantes méritent d'être mentionnées : 1° La *poudre anglaise à gros grains* pour canons rayés (*large grained rifle powder*), désignée dans le commerce par la marque *l. g. r. p.*, se compose de 76,4 de salpêtre, de 8,8 de soufre et de 14,8 de charbon, et elle est en grains anguleux lissés au graphite, dont 13,000 pèsent 1 livre anglaise (15¼ grammes). Cette poudre a

¹ Dans une expérience effectuée avec le canon anglais de Woolwich et la pièce prussienne de 96, qui avait été chargée avec de la poudre ordinaire, le canon anglais se montra de beaucoup supérieur. Mais lorsque la pièce prussienne eut été chargée avec de la poudre prismatique, le résultat changea complètement. La vitesse initiale du projectile, qui n'avait pas dépassé 351 mètres avec la poudre ordinaire, s'éleva avec la poudre prismatique à 401 mètres. C'est donc un fait incontestable et en même temps d'une grande importance, que la poudre prismatique, qui détériore beaucoup moins les bouches à feu que la poudre ordinaire et permet par conséquent l'emploi de charges plus fortes, communique en même temps aux projectiles une vitesse initiale beaucoup plus grande.

été fabriquée dès 1860 à la demande d'*Armstrong* pour son canon rayé de petit calibre se chargeant par la culasse; elle brûle très-rapidement et permet, notamment avec des pièces d'une faible longueur d'âme et se chargeant par la bouche, de donner au projectile une grande vitesse initiale.

2° La *poudre cylindrique anglaise (Pellet powder)* est un cylindre aplati, dont l'une des bases est creusée dans son milieu d'une cavité en forme de cône tronqué; le diamètre du cylindre est de 22 millimètres, sa hauteur de 15, et la profondeur de sa cavité de 7 millimètres. Elle brûle plus lentement que la poudre *l. g. r. p.*, et en Angleterre on a coutume de l'employer exclusivement pour les charges de 60 livres et plus.

3° La *poudre silicique anglaise (pebble powder)* tire son nom de l'analogie que présentent ses grains avec les cailloux ordinaires; elle est composée de la même manière que la poudre à gros grains pour canons rayés et elle ne se distingue de celle-ci que par la grosseur et la densité de ses grains. Pour la préparer on divise la galette de poudre comprimée à la presse hydraulique en fragments qui peuvent encore passer au travers d'un tamis avec des mailles de 18 millimètres, mais rester sur un tamis dont les mailles ont 15 millimètres. Ces fragments sont ensuite lissés dans une tonne avec du graphite, jusqu'à ce qu'ils aient acquis l'aspect de cailloux arrondis et noirs. Elle serait, pour les pièces rayées se chargeant par la culasse, supérieure à la poudre prismatique.

A. Noble et *F. A. Abel* (1874), analysant quelques-unes des nouvelles poudres anglaises, ont obtenu les résultats suivants :

	POUDRE PEBBLE	POUDRE L. G. R. P.	POUDRE PELLET		
Salpêtre	74,67	74,95	75,50		
Sulfate de potassium. . .	0,09	0,15	0,27		
Chlorure de potassium. .	—	—	0,02		
Soufre	10,07	10,27	12,42		
Charbon de (C 12,12)	14,22	15,52	11,54		
H 0,42)				10,86	8,65
bois. 1,45)				0,41	0,58
Cendre. 0,25)	1,99	1,68			
Eau	0,95	1,41	0,65		

Lissage de la poudre. — Le *lissage* de la poudre granulée a pour but non-seulement de débarrasser les grains de toute la poussière, mais encore de polir leur surface. Dans ce but, on introduit environ 200 kilogrammes de poudre granulée dans un tambour (*tonne-lissoir*) ressemblant aux tonnes employées pour la pulvérisation des ingrédients et pour le mélange de la composition; on fait ensuite tourner lentement le tambour (qui naturellement ne renferme ni gobilles, ni liteaux) autour de son axe pendant quelques heures.

Dans d'autres pays, en France notamment, on se sert pour le lissage de la poudre d'une tonne allongée AB (fig. 99), divisée, par des fonds intermédiaires, en cinq compartiments ayant chacun une porte particulière. A l'intérieur, cette tonne est munie de baguettes quadrangulaires destinées à augmenter le frottement des grains de poudre, et un arbre qui la traverse

suivant sa largeur permet de lui communiquer un mouvement de rotation. Au-dessous de la tonne est une grande trémie MN, divisée également en cinq compartiments, terminés chacun par un entonnoir E, par lequel les

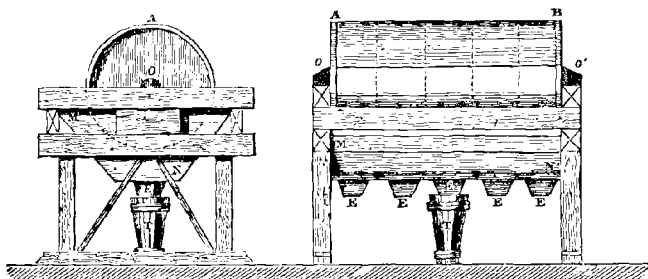


Fig. 99. — Tonne pour le lissage de la poudre.

matières tombent dans le vase T placé au-dessous. L'addition de graphite que l'on fait en Hollande pour le lissage est nuisible, parce que l'éclat se trouve augmenté aux dépens de l'inflammabilité.

Dessiccation de la poudre. — Dans les petites fabriques on dessèche à l'air ou à la chaleur solaire la poudre étendue en couches minces; on se sert aussi dans ces mêmes fabriques d'un fourneau placé au milieu du séchoir et qui est entretenu dans la chambre même, tandis que la poudre est étendue sur des claies le long des parois. Dans les grandes fabriques on emploie les méthodes artificielles de dessiccation.

Il est important pour les qualités de la poudre que la dessiccation n'ait lieu que lentement; une dessiccation trop rapide occasionne en outre les inconvénients suivants : *a.* Lorsque surtout la poudre est très-humide et qu'elle n'est pas lisse, du salpêtre est entraîné à la surface avec l'eau qui se dégage et les grains se prennent fortement en masse; *b.* La vapeur aqueuse en se dégageant produit dans les grains des canalicules qui diminuent la densité de ceux-là, leur donnent une surface plus grande et les rendent par conséquent plus hygrométriques; *c.* Une poudre desséchée rapidement donne plus de déchet lors de l'époussetage. C'est pour ces raisons que même dans les fabriques, où l'on emploie les méthodes artificielles de dessiccation, la poudre est préalablement soumise à une courte dessiccation spontanée dans un espace aéré et chaud.

Époussetage de la poudre desséchée. — Dans quelques fabriques, la poudre, une fois la dessiccation terminée, est encore lissée pendant quelque temps dans le tambour indiqué plus haut. Dans d'autres fabriques, qui sont les plus nombreuses, on néglige le deuxième lissage, et l'on termine la fabrication de la poudre par l'époussetage. Cette opération s'exécute dans des sacs de coutil maintenus obliquement et qui au moyen d'une disposition simple sont animés d'un mouvement de va-et-vient, qui fait passer la poussière à travers les petits trous du coutil, tandis que la poudre tombe dans une boîte. Le déchet produit par l'époussetage s'élève à environ 0,145 0/0 du poids

de la poudre employée ; il est plus riche en charbon que la poudre, et il ne doit pas être ajouté à une nouvelle composition.

[**Fabrication de la poudre pendant le siège de Paris (1870-1871).** — Pour rendre la fabrication plus rapide le salpêtre et le soufre étaient préalablement triturés dans des broyeurs *Karr* ; le charbon (charbon de bois blanc distillé) était finement pulvérisé au moyen de meules en fonte, puis tamisé. Les matières étaient ensuite mélangées dans des tonnes, et réduites en galettes à l'aide de presses hydrauliques. Les galettes, concassées au maillet, étaient grenées à l'aide de cylindres de bois de gaïac, juxtaposés horizontalement ; au moyen d'un tamisage, on séparait ensuite les grains pour la poudre à canon et ceux pour la poudre destinée aux cartouches Chassepot. Ces deux espèces de poudre étaient lissées dans des tonnes, qui opéraient en même temps le séchage.]

Propriétés de la poudre. — Une bonne poudre doit, indépendamment de sa composition convenable, avoir certaines propriétés physiques, qui permettent de juger de sa qualité. Ces propriétés sont les suivantes : 1° Elle doit être de couleur d'ardoise (noir-gris-bleu) ; une couleur seulement noir bleuâtre indique une trop grande proportion de charbon, une couleur trop noire qu'elle est humide. Si pour la fabrication de la poudre on avait employé du charbon roux, à la place du charbon noir, le produit obtenu a une couleur noir bleuâtre ; 2° Elle ne doit pas être lissée de manière à être brillante ; lorsqu'on trouve à sa surface quelques points brillants, cela indique que du salpêtre s'est séparé par cristallisation ; 3° Les grains doivent être presque de même grosseur, lorsque toutefois la poudre n'est pas un mélange fait avec intention de deux espèces différentes ; 4° Les grains doivent faire entendre une sorte de craquement léger lorsqu'on les presse dans la main ; ils doivent être assez résistants pour ne pas se laisser écraser facilement avec les doigts dans la paume de la main ; 5° Les grains doivent, après avoir été écrasés, former une poussière impalpable ; des particules aiguës, dont on constate la présence par le toucher, indiquent que le soufre n'a pas été assez finement pulvérisé ; 6° La poudre ne doit pas laisser de traces lorsqu'on la fait rouler sur le dos de la main ou sur du papier, sans cela elle renferme du poussier ou trop d'humidité ; 7° Un petit tas de poudre enflammé sur du papier blanc doit brûler rapidement, sans laisser de résidu et sans enflammer le papier ; des taches noires indiquent qu'il y a trop de charbon ou que celui-ci est mal mélangé ; si après la combustion de la poudre on voit des raies jaunes sur le papier, cela tient à la présence d'une trop grande quantité de soufre ou à ce que cet élément n'est pas bien mélangé ; s'il reste de petits grains, le mélange n'a pas été bien effectué ; si ces grains ne peuvent pas être enflammés, la poudre renferme du salpêtre impur, ce qui maintenant n'a lieu que très-rarement ; si enfin la poudre fait des trous au papier, elle est humide ou bien d'une qualité très-inférieure.

[On désigne sous le nom de *densité gravimétrique*, le poids du litre de poudre (y compris les interstices des grains), exprimé en grammes ; cette

densité varie en général de 900 à 984 grammes. Le *poids spécifique* du grain, déterminé en chassant l'eau des pores, est peu variable et ne s'écarte guère du nombre 2.]

La table suivante montre que différentes espèces de poudre, ayant la même densité gravimétrique, n'ont pas le même poids spécifique :

	DENSITÉ GRAVIMÉTRIQUE	POIDS SPÉCIFIQUE
Poudre à canon de Neisse.	967 grammes	1,77
— ordinaire.	967 —	1,67
— de Berlin.	967 —	1,65
— de Russie.	976 —	1,56
— de Berne, n° 6.	954 —	1,67
Poudre à mousquet de Berlin.	987 —	1,65
— de Berne, n° 4.	977 —	1,67
— de Hounslow.	951 —	1,72
Poudre de chasse de Berlin.	998 —	1,77
— du Bouchet.	955 —	1,87
Poudre ordinaire de Hollande.	970 —	1,87

La poudre peut absorber au contact de l'air plus de 14 pour 100 d'humidité. Lorsqu'elle n'en a pas absorbé plus de 5 pour 100, elle reprend par la dessiccation son activité première; mais lorsqu'elle renferme plus d'humidité, elle perd la propriété de brûler rapidement, et lorsqu'on la dessèche, chaque grain se recouvre d'une couche de salpêtre, ce qui altère l'uniformité du mélange des ingrédients, et par suite l'activité de la poudre. De la poudre de bonne qualité paraissant bien sèche contient encore 2 pour 100 au moins d'humidité. La poudre peut être enflammée par le choc ou par une élévation de température. En ce qui concerne l'inflammabilité de la poudre à tirer sous l'influence d'un choc, on a fait les observations suivantes : l'inflammation a lieu le plus facilement par le choc du fer sur le fer, du fer sur le laiton, du laiton sur le laiton, moins facilement par le choc du plomb sur le plomb, du plomb sur le bois, et le moins facilement par le choc du cuivre sur le cuivre, ou du cuivre sur le bronze. Lorsque la poudre sèche est élevée rapidement à la température de 500°, elle détone. Le même effet est exactement produit lorsque l'élévation de température nécessaire n'est communiquée qu'à une petite partie d'une certaine quantité de poudre, comme cela a lieu au contact d'une mèche ou des étincelles d'un briquet, ou enfin de la flamme du mercure fulminant. On doit maintenant regarder comme certain que le charbon est celui des éléments de la poudre qui commence le feu et qu'ensuite l'inflammation se communique aux autres éléments. *Hearder* a observé que la poudre ne s'enflammait pas sous le récipient de la machine pneumatique au contact d'un fil de platine chauffé au rouge, mais *Schrötter* a trouvé que de la poudre à tirer, placée dans le vide de la machine pneumatique, fait toujours explosion, lorsqu'on la chauffe rapidement avec la flamme de l'esprit-de-vin. *F. A. Abel*, de Woolwich, est arrivé aux mêmes résultats.

Composition de la poudre à tirer. — La poudre à tirer se compose assez exactement de 2 molécules d'azotate de potassium, de 1 molécule de

soufre et de 3 molécules de charbon; elle contient par conséquent pour 100 parties :

Salpêtre	74,84
Soufre.	11,84
Charbon (n° I).	15,32

Les poudres de chasse et à mousquet les meilleures offrent cette composition. Les poudres ordinaires ou poudres de mine contiennent pour des molécules égales de salpêtre et de soufre 6 molécules de charbon, et par conséquent dans 100 parties :

Salpêtre	66,03
Soufre.	10,45
Charbon (n° II).	25,52

On emploie cependant depuis quelque temps des quantités de salpêtre beaucoup plus grandes pour la poudre de mine.

Produits de la combustion de la poudre. — *Bunsen et Schischkoff (1857)* ont trouvé une poudre de chasse et une poudre de butte composées de la manière suivante :

Salpêtre	78,99	
Soufre.	9,84	
Charbon	{ Carbone. 7,69 Hydrogène. 0,41 Oxygène. 3,07 Cendre traces.	
	100,00	

Le résidu renfermait les substances suivantes :

Sulfate de potassium.	56,62
Carbonate de potassium.	27,02
Hyposulfite de potassium	7,57
Sulfure de potassium.	1,06
Hydrate de potasse	1,26
Sulfocyanure de potassium	0,86
Salpêtre.	5,19
Charbon.	0,97
Carbonate d'ammonium.	} traces.
Soufre.	
	100,55

Cette analyse montre que le résidu de la poudre se compose essentiellement de sulfate et de carbonate de potassium et non de sulfure de potassium, comme on l'admettait autrefois généralement. La composition suivante a été trouvée pour la fumée de la poudre :

Sulfate de potassium	65,2
Carbonate de potassium.	23,48
Hyposulfite de potassium	4,90
Sulfure de potassium.	—
Hydrate de potasse	1,35
Sulfocyanure de potassium	0,5
Salpêtre.	3,48
Charbon.	1,8
Sesquicarbonate d'ammonium	0,11
Soufre.	—
	100,00

De ce qui précède, on peut conclure que la fumée de la poudre possède essentiellement la même composition que le résidu, que le soufre et le salpêtre de la poudre sont transformés un peu plus complètement en sulfate de potassium, et que du carbonate d'ammonium se montre à la place du sulfure de potassium manquant. Les *produits gazeux de la combustion* offrent la composition suivante pour 100 volumes :

Acide carbonique.	52,67
Azote.	41,12
Oxyde de carbone	3,88
Hydrogène.	1,21
— sulfuré.	0,60
Oxygène.	0,52
Protoxyde d'azote.	—
	100,00

Le *produit solide de la combustion* (résidu et fumée), qui s'est formé en même temps que les gaz précédents, se composait des substances suivantes :

Sulfate de potassium	62,10
Carbonate de potassium.	18,58
Hyposulfite de potassium	4,80
Sulfure de potassium.	3,15
Sulfocyanure de potassium.	0,45
Azotate de potassium	5,47
Charbon.	1,07
Soufre.	0,20
Sesquicarbonat d'ammonium	4,20
	100,00

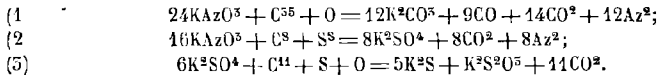
La transformation qu'éprouve la poudre à tirer lorsqu'elle brûle peut être représentée par le schéma suivant (d'après les expériences de *Bunsen* et *Schischkoff*, avec lesquelles s'accordent peu les recherches effectuées en 1874 par *H. Sprengel*, *A. Noble* et *E. A. Abel*) :

1 gramme de poudre	{	Salpêtre . . . 0,789	}	↑	donne	en brûlant	↓	Gaz	{	K ² SO ⁴	GRAMMES	0,422
		Soufre . . . 0,098								K ² CO ³	0,126	
		C. 0,076								K ² S ² O ³	0,132	
		H. 0,004								K ² S	0,021	
		O. 0,030								KCAzS.	0,005	
										KAzO ³	0,037	
										C.	0,007	
										S.	0,001	
										2(AzH ⁴)CO ³ + 2(AzH ⁴ ,HCO ³).	0,028	
											GRAMMES	
										Az.	0,099	= 79,40
										CO ²	0,201	= 101,71
										CO.	0,009	= 7,49
										H.	0,0002	= 2,54
										H ² S.	0,0018	= 1,16
										O.	0,0014	= 1,00
											GRAMMES	
											CENTIM.	
											CUBES	
											193,10	

¹ Un gramme de poudre occupe à peu près le volume de 1 centimètre cube et, comme on l'a dit plus haut, fournit lorsqu'on l'enflamme 193,1 centimètres cubes de gaz mesurés

Cependant, sous des pressions différentes il se forme des produits de combustion différents, comme l'ont montré d'une manière irréfutable les expériences *Craig*, de *Linck* (1855), de *Karolyi* (1863), de *N. Fedorow* (1869), de *Berthelot* (1871) et de *Noble et Abel* (1874). Il est évident que dans toutes les circonstances les phénomènes de dissociation font aussi sentir leur influence.

[D'après *H. Debus* (1875), la décomposition de la poudre a lieu en trois phases représentées par les équations suivantes :



Les deux premières réactions ont lieu simultanément. Suivant *Berthelot* (1876), l'explosion de la poudre donne d'abord naissance à tous les corps possibles, c'est-à-dire à tous les corps stables, dans les conditions de l'expérience, qui sont principalement le sulfure, le sulfate et le carbonate de potassium, ainsi que l'acide carbonique, l'oxyde de carbone, l'azote et la vapeur d'eau. Ces corps prennent naissance dans des proportions relatives, qui varient avec les circonstances locales de mélanges et d'inflammation. S'ils restaient en contact pendant un temps suffisant, ils éprouveraient des actions réciproques capables de les amener à un but unique, celui qui répond au maximum de chaleur dégagée, c'est-à-dire à l'état correspondant à l'équation : $\text{AzO}^3\text{K} + \text{S} + 3\text{C} = \text{SO}^4\text{K} + \text{CO}^2 + \text{Az} + 2\text{C}$; mais le refroidissement subit qu'ils éprouvent ne permet pas à cet état de se réaliser; cependant chacun de ces produits n'en est pas moins formé suivant une loi régulière, et la transformation chimique de la poudre peut être exprimée, dans tous les cas, par des équations très-simples.]

La poudre à tirer ordinaire ne peut être remplacée par aucune autre substance connue, parce que d'autres matières analogues, comme le mercure fulminant, le chlorate de potassium, etc.; font explosion trop rapidement et font infailliblement éclater les armes à feu; d'autres substances, comme le coton-poudre, donnent parmi leurs produits de décomposition de l'eau et de l'acide azoteux, qui exercent une fâcheuse influence sur les parois de l'arme et sur son jeu ultérieur.

Nouvelles poudres de mine. — Dans ces derniers temps on a proposé un grand nombre de nouvelles poudres de mine, parmi lesquelles nous citerons les suivantes.

Le *pyronone* se compose de 52,5 parties d'azotate de sodium, de 20 parties de soufre et de 27,5 parties de tan. Il coûte beaucoup moins cher que la poudre de mine ordinaire, mais il est douteux qu'il soit plus actif. La poudre de mine imaginée par *Wynands* sous le nom de *saxifragine* est

froids. Dans un *espace clos* ces gaz acquièrent une température de 5,540°. Lorsque les gaz de la poudre peuvent *se dilater* librement, par exemple quand la poudre brûle à l'air libre, on atteint toujours une température de 2,993°. Avec 1 kilogr. de poudre, on peut produire un travail de 67,410 kilogrammètres, c'est-à-dire élever 67,410 kilogr. à 1 mètre de hauteur.

plus convenable; elle se compose de 76 parties d'azotate de baryum, de 22 parties de charbon de bois et de 2 parties de salpêtre. La nouvelle poudre découverte en 1864 par le capitaine *E. Schultze* est formée de granules de bois qui ont été traités par l'acide azotique et l'acide sulfurique, afin de nitrer la cellulose, puis imbibés avec une solution de salpêtre (ou d'azotate de baryum) et ensuite desséchés. Elle est préparée à Edgeworthlodge dans le Hampshire. *Bändisch* a trouvé un procédé pour transformer par compression la poudre de *Schultze* en un corps solide, qui sous un petit volume possède une force considérable et peut être transporté sans danger. L'*haloxyline* de *Neumeyer* et *Fehleisen* est un mélange de charbon, de salpêtre et de prussiate de potasse. [La poudre de bois de *Volkmann*, désignée sous le nom de *collodine* ou de *nitropyline*, suivant qu'elle est employée comme poudre à tirer ou comme poudre de mine, offre une composition analogue.] La poudre de mine de *Callou* est un mélange de chlorate de potassium et d'orpiment. [L'*héracline* de *Dickerhoff* est un mélange d'acide picrique, d'azotate de potassium et de sodium, de soufre et de sciure de bois; cette poudre, essayée en France et en Autriche dans les mines de houille, brûle lentement, en dégagant des gaz inoffensifs, et ne produit que des fissures dans les masses à briser, sans occasionner de projection. La *vigorine* de *Bjorkmann* (de Stockholm) se compose de 25 à 50 parties de nitroline, de 15 à 55 parties de salpêtre, de 10 à 30 parties de chlorate de potassium et de 15 à 35 parties de cellulose; la *nitroline*, qui entre dans la préparation de la *vigorite*, consiste en un mélange de 25 à 30 parties d'acide azotique, de 50 à 75 parties d'acide sulfurique et de 5 à 20 pour 100 de sucre, de miel, de mélasse ou de sirop. *C. A. Faure* et *G. Trench* préparent une poudre de mine avec un mélange de 1 partie de charbon de bois, de 16 parties d'azotate de baryum et 1 partie de nitrocellulose, qu'ils transforment ensuite avec un peu d'eau, qu'ils moulent en disques et qu'ils dessèchent. La *carbazotine* de *P. L. Cahuc* et de *L. de Soulages* (de Toulouse) se compose de 50 à 64 parties d'azotate de potassium, de sodium ou de calcium, de 15 à 20 parties de soufre, de 14 à 16 parties de tan épuisé, de 9 à 18 parties de noir de fumée et de 4 à 5 parties de vitriol vert. Le mélange est chauffé avec de l'eau à 110 ou 120°; on le laisse ensuite refroidir, et on le moule sous forme de briques.] — La préparation explosive liquide qui se rencontre sous le nom d'*huile détonante* est de la nitroglycérine, avec laquelle on prépare les mélangés détonants, la *dynamite*, la *fulminatine*, la *serranine*, la *sebastine*, le *lithofracleur*, la *poudre de Brain*, la *poudre de Cologne* et la *dualine*, dont il sera question plus loin. Depuis quelques années on emploie en Angleterre, en Allemagne et en France le picrate de potassium pour remplir les bombes destinées à détruire les plaques des vaisseaux de guerre cuirassés; on s'en sert aussi pour préparer la *poudre au picrate*. — D'après *H. Violette* (1873), un mélange obtenu en fondant avec précaution parties égales de nitrate de potassium et d'acétate de sodium offre des propriétés explosives et pourrait être employé pour les mélanges pyrotechniques, les bombes incendiaires, comme poudre de mine, en

un mot dans tous les cas où il y a avantage à avoir une combustion lente.

Essai de la poudre. — Pour mesurer la force de la poudre à tirer, force qui, les éléments étant les mêmes, dépend de la préparation mécanique, on se sert du *mortier-épreuve*, de l'*épreuve à crémaillère*, de l'*épreuve à levier*, du *pendule balistique* et du *chronoscope*. Le *mortier-épreuve* (fig. 100) est un mortier de bronze qui lance sous un angle de 45° un boulet de $29^{\text{kil}},4$ avec une charge de 92 grammes de poudre. La cavité de ce mortier a 191 millimètres de diamètre et 239 millimètres de profondeur. La poudre doit porter le boulet à 225 mètres. De très-bonne poudre le porte à 250 mètres et même à 260. L'*épreuve à crémaillère* consiste en un mortier vertical qui, étant chargé avec 22 à 25 grammes de poudre, soulève un poids

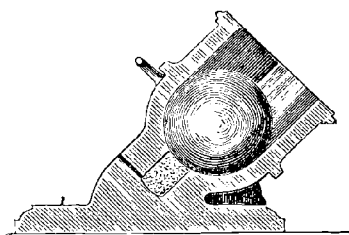


Fig. 100. — Mortier-épreuve.

de 4 kilogrammes, lequel se meut entre des tiges dentées. D'après la hauteur à laquelle le poids est soulevé, on peut se prononcer sur la qualité de la poudre. Dans l'essai au moyen de l'*épreuve à levier*, la grandeur du mouvement de réaction donne la mesure de la force de la poudre à expérimenter. Cet appareil consiste en un levier coudé dont les bras sont perpendiculaires l'un sur l'autre; sur l'extrémité du bras qui est horizontal, lorsqu'on se sert du levier, se trouve une petite fusée qui est chargée avec 30 grammes de poudre et qui est ensuite allumée au moyen d'un fil d'étoupe. La fusée avec le bras qui la porte est abaissée par la force de réaction du gaz qui se dégage, tandis que l'autre bras avec le contre-poids qui s'y trouve est élevé, et d'autant plus que la poudre est plus forte. Un petit régulateur fixé à l'extrémité la plus reculée du premier bras du levier glisse pendant son mouvement en bas sur les dents d'un arc disposé verticalement et empêche le retour du levier à sa position première. La moyenne de quatre tirs est regardée comme la mesure de la force que doit avoir la poudre. Dans l'essai par l'*épreuve à levier*,

La poudre de mine doit marquer	22°
— à canon	60°
— de butte	150°
— à mousquet	80°

Dans l'*épreuve à main de Régnier*, qui est employée surtout en France pour l'essai de la poudre de chasse, l'action de la poudre, celle qui se fait

sentir en avant comme celle qui se manifeste en arrière, s'exerce sur l'élasticité d'un ressort d'acier. A un ressort d'acier à deux branches suspendu librement, un petit canon est fixé de telle sorte que par sa bouche il s'appuie sur l'extrémité de l'une des branches, tandis que son bouton de culasse repose sur une pièce de fer en forme de crochet solidement fixée à l'autre branche. Par conséquent, la force totale de la poudre qui se décompose est capable de rapprocher l'une de l'autre les deux branches, parce que l'une est mise en mouvement par la force agissant en avant et l'autre par la force de réaction. Le degré de ce rapprochement est lu sur un cercle gradué muni d'un curseur. La poudre de chasse ordinaire marque à cet instrument 12° et la plus fine 14°. Le *pendule balistique*, ou éprouvette-pendule, offre deux dispositions différentes : ou bien on mesure en degrés sur un arc la grandeur du mouvement de réaction que présente, lorsqu'on le fait partir, un canon de fusil suspendu à la manière d'un pendule ; ou bien on observe aussi l'action de la balle sur une pièce destinée à recevoir celle-ci et également suspendue comme un pendule. Dans l'*essai hydrostatique de la poudre* un petit canon est fixé perpendiculairement sur un flotteur. Par suite du mouvement de réaction, ce dernier est enfoncé dans l'eau jusqu'à une certaine profondeur. On exprime la profondeur en degrés. On a aussi employé pour déterminer la vitesse des projectiles le *chronoscope* électromagnétique (notamment le chronographe électrobalistique de *Le Boulangé*). Au moyen de cet appareil, on mesure le temps qu'emploie une balle pour parcourir un trajet déterminé (et par conséquent la vitesse du projectile) : dans ce but, la balle, au moment où elle abandonne le canon de l'arme, brise le fil qui ferme le courant d'une pile électromagnétique, ce qui met l'aiguille d'une montre en mouvement, tandis que le choc de la balle sur le but ferme le courant et arrête ainsi la montre. Par le trajet que l'aiguille a parcouru dans cet intervalle on arrive à connaître le temps. Le principal élément nécessaire pour l'*essai calorimétrique* proposé récemment par *Melsens* (de Bruxelles) est un appareil qui consiste en un vase de bois rempli de mercure dans lequel on introduit le mortier-épreuve. Pour mesurer la température du mercure qui entoure le mortier avant et après le tir, on se sert de deux thermomètres. A l'aide de la différence des deux températures on arrive à connaître la quantité de chaleur devenue libre lors de l'essai d'une espèce de poudre déterminée.

Poudre blanche. — En 1849, *Augendre* a composé une nouvelle espèce de poudre à tirer sous le nom de *poudre blanche*, qui est aussi employée sous la dénomination de *poudre blanche allemande* ou de *poudre américaine*, et dont on fabrique de grandes quantités en Angleterre¹. Elle se compose de prussiate jaune de potasse, de chlorate de potassium et de sucre de canne ; elle s'enflamme aussi bien sous forme de poussière fine qu'à l'état granulé, au contact de corps incandescents ou enflammés. Elle ne s'enflamme pas par le frottement entre des corps polis, ainsi que par le choc du bois sur le bois

¹ En Angleterre elle est fabriquée par *H. W. Beveley*, à Reading, près Londres.

ou du bois sur un métal. Elle a sur la poudre ordinaire les avantages suivants : elle est formée de substances dont la composition est invariable, et on peut, par conséquent, en pesant les éléments, toujours l'obtenir avec les mêmes qualités. Ses éléments sont inaltérables à l'air. Sa fabrication exige peu de temps. Sa force est beaucoup plus grande ; on peut avec un même volume tirer plus de coups. Enfin elle offre encore cet avantage que la poussière a la même action que la poudre granulée ; on peut, par conséquent, se dispenser de la granuler. Cette nouvelle poudre présente cependant quelques inconvénients ; elle oxyde fortement les canons de fer, ce qui fait qu'on ne peut l'employer qu'avec des canons de bronze, et pour le remplissage des projectiles creux. Elle est beaucoup plus facilement inflammable que la poudre ordinaire, mais pas aussi facilement que d'autres mélanges avec chlorate de potassium. Toutefois son prix élevé serait avant tout un obstacle à ses applications. *J. J. Pohl* a analysé (1861) la nouvelle poudre et il a découvert que les meilleures proportions étaient les suivantes :

28	parties de prussiate de potasse,
23	— de sucre de canne,
49	— de chlorate de potassium.

Ce mélange donne une poudre brûlant très-bien, et correspond à peu près aux proportions suivantes :

1	molécule de prussiate de potasse,
1	— de sucre de canne,
3	— de chlorate de potassium ;

ce qui donne pour 100 parties 28,17 parties de prussiate de potasse, 22,78 parties de sucre de canne et 49,05 parties de chlorate de potassium. En ce qui concerne les produits de la combustion de cette poudre, on ne peut rien dire de certain sans analyse exacte, d'autant plus que le mode de décomposition varie suivant que la combustion a lieu à l'air libre ou dans un espace clos ainsi que lorsqu'elle est rapide ou qu'elle est ralentie avec intention. En admettant le mode de décomposition le plus probable, celle-ci pourrait avoir lieu d'après le schéma suivant :

100 parties de poudre donnent :

Azote	1,865 parties.
Oxyde de carbone	11,192 —
Acide carbonique	17,587 —
Eau	16,788 —
Somme des produits gazeux	<u>47,442 parties.</u>

Plus :

Cyanure de potassium	17,385 parties.
Chlorure de potassium	29,840 —
Carbure de fer (FeC^2)	5,535 —
Somme des parties non volatiles . .	<u>52,558 parties.</u>

100 grammes donneraient en volumes à 0°, et sous une pression barométrique de 760 millimètres :

Azote	1,927,0	centimètres cubes.
Oxyde de carbone	8,942,0	—
Acide carbonique	8,942,9	—
Vapeur d'eau	20,867,9	—
	<hr/>	
	40,680,4	centimètres cubes.

On évalue la température de combustion à 2,604°,5; la quantité des gaz fournis s'éleve, par conséquent, à 431,162 centimètres cubes.

Principes chimiques de la pyrotechnie.

Sous le nom de *compositions d'artifices* ou de *mélanges pyrotechniques*, on désigne, dans l'art de l'artillerie et des feux d'artifice, certains mélanges de corps combustibles, comme le charbon, le soufre, etc., avec des substances qui fournissent de l'oxygène, c'est-à-dire qui sont susceptibles d'entretenir la combustion, et parmi lesquelles le salpêtre et le chlorate de potassium sont le plus souvent employés. Ces mélanges, suivant le but qu'ils ont à remplir, doivent en produisant un dégagement plus ou moins considérable de gaz, de lumière et de chaleur, brûler plus ou moins rapidement; suivant leur destination, on les nomme compositions incendiaires, compositions fulminantes, etc.

Le principe que l'on doit suivre pour préparer d'une manière rationnelle les compositions d'artifice, est le suivant : il ne faut employer en excès ni le corps combustible ni le corps comburant, et relativement aux substances ne contribuant en rien à la combustion, mais dont on ne peut éviter l'emploi, comme, par exemple, celles qui servent à lier ensemble les compositions pulvérulentes, il ne faut ajouter que la quantité absolument indispensable. Il est très-facile de déterminer théoriquement dans quelles proportions les corps combustibles et les corps comburants doivent être mélangés ensemble. Ainsi, par exemple, pour un mélange de soufre et de salpêtre destiné à la préparation d'une composition d'artifice, il ne serait pas convenable de prendre pour 2 équivalents de salpêtre 1 équivalent de soufre (1), ou pour 2 équivalents de salpêtre 3 équivalents de soufre (2); dans le dernier cas on aurait trop employé du corps combustible, et dans le premier cas trop du corps comburant :

(1) S peut prendre à $2\text{K}^2\text{AzO}^3$ tout au plus 30, par conséquent 30 restent non employés.

(2) 5S et $2\text{K}^2\text{AzO}^3$ donnent soit K^2S et 2SO^3 , soit un mélange de K^2SO^4 , K^2S et SO^3 ; dans les deux cas, il reste du soufre non employé.

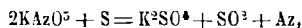
Mais dans beaucoup de cas, on ne peut pas déterminer théoriquement le mode de décomposition des mélanges pyrotechniques, parce que la force d'affinité des corps qui sont en présence s'éloigne des lois connues, lorsque des circonstances accessoires, notamment les *phénomènes de dissociation*.

viennent à exercer leur influence sur la décomposition de ces corps. Jusqu'à présent les proportions les plus convenables ne peuvent être déterminées que par l'expérience. Lorsqu'on aura reconnu que les produits de décomposition des mélanges pyrotechniques sont constamment les mêmes, et qu'on aura répondu à certaines questions relatives à la dissociation et à la chaleur spécifique, ainsi qu'au dégagement de chaleur produit par la combustion des corps combustibles qui se trouvent dans les mélanges à différents degrés d'oxydation, c'est seulement alors que l'on sera en état de se baser sur des principes chimiques pour juger de la valeur et de l'efficacité d'un mélange. L'examen des proportions suivant lesquelles étaient mélangées les matières des compositions d'artifice livrées traditionnellement par l'antiquité, a montré que la composition de beaucoup de mélanges, composition en parfait accord avec la théorie, avait autrefois été déjà déterminée exactement par l'expérience. Mais la plupart ont subi des changements nécessités par les principes scientifiques. Cependant on conserve aussi quelquefois d'anciens mélanges, que la science ne peut pas justifier, mais qui sont reconnus comme étant d'un bon usage.

Mélanges pyrotechniques les plus usités. — Les mélanges les plus fréquemment employés se composent de salpêtre, de soufre et de charbon, et dans les mêmes proportions que dans la poudre à tirer, ou avec un excès de soufre et de charbon. Certains mélanges contiennent, à la place du salpêtre ou à côté de celui-ci, du chlorate de potassium et certains sels, qui ne sont pas essentiels à la combustion, mais qui font brûler le mélange avec une lumière vive ou une coloration déterminée. A ces mélanges appartiennent les *compositions pour signaux* et les *compositions pour feux colorés*.

Poudre à tirer. Les mélanges pyrotechniques, qui en brûlant rapidement doivent dégager de grandes quantités de gaz et développer une force considérable, renferment surtout de la poudre à tirer. Si l'on veut obtenir une combustion relativement lente, on emploie la poudre non pas à l'état granulé, mais sous forme de *poussier*, et plus ou moins fortement comprimée, comme par exemple, dans les fusées. Si l'on veut, au contraire, une combustion subite de la poudre, comme par exemple, dans les fusées de bombe, on emploie de la poudre granulée.

Composition de salpêtre et de soufre. La composition de salpêtre et de soufre est un mélange de 2 molécules de salpêtre (75 parties en poids) et de 1 molécule de soufre (25 parties en poids), qui est employé comme élément principal pour des compositions qui doivent brûler lentement et en même temps dégager une lumière intense. Seule, la composition de salpêtre et de soufre ne peut servir à aucun usage, parce qu'elle ne dégage pas la chaleur nécessaire pour continuer à brûler; en outre, elle ne peut pas être employée comme force motrice, parce que dans les circonstances les plus favorables elle ne peut fournir qu'une molécule d'acide sulfureux :

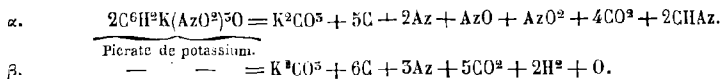


c'est-à-dire pour 1 volume du mélange, 7,28 volumes seulement de gaz.

Pour ces raisons, on mélange la composition de salpêtre et de soufre soit avec du charbon, soit avec du poussier de poudre. Ce mélange, éprouvé par la pratique et désigné sous le nom de *composition grise*, se compose de 93,46 pour 100 de composition de salpêtre et de soufre, et de 6,54 de poussier de poudre. Il est employé comme élément fondamental d'autres compositions, qui doivent brûler lentement, et en outre, dégager une lumière intense. Relativement au dégagement de la lumière, la composition grise est un mélange excellent, parce que, lorsqu'elle brûle, il se forme un sel non volatil et infusible, du sulfate de potassium, qui est porté au rouge dans la flamme du mélange en combustion. Tous les mélanges qui lors de leur combustion doivent produire une lumière *colorée*, doivent être préparés d'après ce principe, et il est surtout indispensable que le sel, qui est destiné à la coloration, soit fixe à la température de la combustion du mélange.

Mélanges de chlorate de potassium. Le chlorate de potassium $KClO_3$, mélangé avec des corps combustibles, abandonne complètement son oxygène plus facilement et avec une rapidité plus grande que le salpêtre. C'est pour cela qu'on se sert de ce sel pour préparer des compositions, qui doivent s'enflammer et brûler rapidement. Un mélange de chlorate de potassium (80 parties en poids) et de soufre (70 parties en poids) était autrefois employé pour former les parties rapidement combustibles de compositions qui étaient formées de sels plus lentement combustibles. Un mélange de soufre, de charbon et de chlorate de potassium constitue une poudre fulminante très-active. Un mélange, à poids égaux, de sulfure d'antimoine et de chlorate de potassium, est exclusivement employé pour *allumer*; il s'enflamme par le frottement et le choc, et on l'emploie pour allumer la poudre dans les grosses pièces de canon au moyen des étoupilles. Le mélange d'*Armstrong*, qui se compose de phosphore rouge et de chlorate de potassium, agit encore plus sûrement. La composition usitée pour les *fusils à aiguille*, consiste soit en un mélange de chlorate de potassium et de sulfure d'antimoine, soit en une composition de fulminate de mercure. La formule suivante produit une bonne préparation : 16 parties de chlorate de potassium, 8 parties de sulfure d'antimoine, 4 parties de fleur de soufre et 1 partie de poudre de charbon que l'on humecte avec un peu de gomme ou d'eau sucrée, et que l'on additionne ensuite de 5 gouttes d'acide azotique. Une petite quantité (la pastille fulminante) de ce mélange est placée sur la cartouche. Le frottement d'une aiguille d'acier, poussée rapidement en avant au moment de la détente, produit l'inflammation du mélange. En Angleterre on se sert, au lieu de la composition précédente, d'un mélange de phosphore amorphe et de chlorate de potassium. Les *corps explosifs* et leurs applications à la pyrotechnie militaire, abstraction faite du fulminate de mercure, ne sont pas encore bien étudiés. La *nitromannite* (mannite fulminante), les *picrates alcalins*, et avant tout, la *nitroglycérine* mentionnée plus loin, sont dignes d'attention. *Dessignolles*, qui dans la préparation de la poudre veut remplacer le salpêtre par le picrate de potassium, a vu dans l'explosion du picrate de potassium se former des produits différents suivant que l'inflammation a lieu à l'air

libre (α), ou dans l'air comprimé (β). Il se forme dans les deux cas les produits suivants :



La puissance redoutable de la *poudre au picrate*, qui est connue sous les noms de *poudre de Bobœuf*, de *poudre de Designolles*, de *poudre de Fontaine*, est généralement connue. 1 kilogramme de poudre au picrate donne en brûlant 585 litres de gaz; un mélange de 500 grammes de picrate et de 500 grammes de salpêtre, 537 litres, et un mélange de 500 grammes de picrate et de 500 grammes de chlorate de potassium, 325 litres. Les poudres au picrate ont certainement un grand avenir.

L'*aniline fulminante* (chromate de diazobenzol, obtenu en faisant agir l'acide azoteux sur l'aniline et précipitant le produit avec une solution chlorhydrique de dichromate de potassium) est aussi, d'après *Caro* et *Griess*, un corps qui pourrait remplacer le fulminate de mercure.

Compositions incendiaires. Les *compositions incendiaires* consistent essentiellement en un mélange de poussier de poudre et de composition grise, auquel on ajoute certaines substances organiques, telles que la poix, la résine, le goudron, qui s'enflamment facilement et sont facilement combustibles, mais dont la combustion complète exige un temps beaucoup plus long que les mélanges pyrotechniques les plus lentement combustibles. La température qui résulte de la combustion des mélanges pyrotechniques est beaucoup plus élevée que celle qui est nécessaire pour l'inflammation du bois, mais elle ne dure pas assez longtemps pour donner lieu au dégagement des gaz combustibles du bois, dégagement qui est indispensable pour que celui-ci continue à brûler. Ces substances organiques ne produisent une élévation de température d'une plus longue durée que parce qu'elles dégagent des hydrogènes carbonés qui, enflammés par le mélange pyrotechnique, produisent l'inflammation du bois ou de corps combustibles analogues.

Feux colorés. Parmi les sels qui sont employés pour la confection des *feux colorés*, on doit mentionner les azotates de baryum, de strontium et de sodium, ainsi que le sulfate de cuivre ammoniacal. Le mélange fait avec de la composition grise, du poussier de poudre et du sulfure d'antimoine broyés ensemble dans de l'eau-de-vie, est employé pour produire des feux blancs. Les proportions, calculées pour 100 parties, d'après lesquelles sont composés les mélanges usités dans la pyrotechnie militaire, sont les suivantes :

	VERT	ROUGE	JAUNE	BLEU	BLANC
Chlorate de potassium.	32,7	29,7	—	54,5	—
Soufre.	9,8	17,2	23,6	—	20
Charbon de bois.	5,2	1,7	3,8	18,1	—
Nitrate de baryum.	52,3	—	—	—	—
— de strontium.	—	25,7	—	—	—
— de sodium.	—	—	9,8	—	—

	VERT	ROUGE	JAUNE	BLEU	BLANC
Sulfate de cuivre ammoniacal	—	—	—	27,4	—
Salpêtre	—	—	62,8	—	—
Sulfure d'antimoine	—	5,7	—	—	5
Poussier de poudre	—	—	—	—	15 ⁴

D'après *Udden*, avec 20 parties de salpêtre, 5 parties de soufre, 4 parties de sulfure de cadmium et 1 partie de charbon on obtient une belle flamme blanche entourée d'une bordure d'un bleu magnifique. Le chlorure de thallium introduit dans un mélange approprié donne une belle flamme verte. La lumière de magnésium a été également recommandée dans ces derniers temps pour la pyrotechnie.

Parmi les sels ayant la propriété de colorer les flammes, il est évident que les meilleurs sont ceux dont l'acide, en abandonnant de l'oxygène, est en état d'entretenir la combustion. Sous ce rapport, les chlorates des bases jouissant de la propriété de colorer la flamme seraient les plus avantageux, parce que l'acide chlorique cède son oxygène plus facilement et plus complètement que l'acide azotique. Mais l'emploi de ces sels présente plusieurs inconvénients : les uns absorbent facilement l'humidité de l'air, les autres se décomposent avec une extrême facilité, même spontanément et avec explosion; enfin on ne peut pas encore se les procurer dans le commerce. — A la place des azotates de baryum et de strontium, on emploie fréquemment les carbonates. D'après *Dessignolles* et *Casthelax*, on peut obtenir de très-belles flammes colorées avec le picrate d'ammonium; ils indiquent les mélanges suivants :

<i>Jaune</i> . . .	}	Picrate d'ammonium	50
		— de protoxyde de fer	50
<i>Vert</i> . . .	}	Picrate d'ammonium	48
		Azotate de baryum	52
<i>Rouge</i> . . .	}	Picrate d'ammonium	54
		Azotate de strontium	46

b. NITROGLYCÉRINE.

La *nitroglycérine* (huile fulminante, nitroleum, trinitrine, pyroglycérine, nitrate de glycéryle, glonoïne) a été découverte à Paris, en 1847, dans le laboratoire du professeur *Pelouze*, par *Sobrero*; mais c'est seulement en 1862 qu'elle a été préparée en grand et introduite dans l'industrie comme matière explosive, par le Suédois *Alfred Nobel*². Elle a pour formule $C^3H^5Az^3O^9$ ou $C^3H^5 \left. \begin{matrix} \\ \\ \end{matrix} \right\} O^3$; c'est par conséquent de la glycérine $\left. \begin{matrix} C^3H^5 \\ H^3 \end{matrix} \right\} O^3$ ou $C^3H^5(OH)^3$, dans laquelle 3 atomes de H sont remplacés par 3 atomes de AzO^2 , ou bien, d'après un autre mode d'interprétation, c'est du nitrate de glycéryle $C^3H^5(AzO^3)^3$ (c'est-à-dire la combinaison nitrique du radical triatomique glycéryle C^3H^5).

¹ Il n'est peut-être pas inutile de rappeler que des explosions très-dangereuses peuvent se produire si l'on pulvérise les substances ensemble. Celles-ci doivent être finement pulvérisées isolément et mélangées ensemble simplement avec la main.

² *Nobel* est mort en 1872 à Wintervitten, près Stockholm.

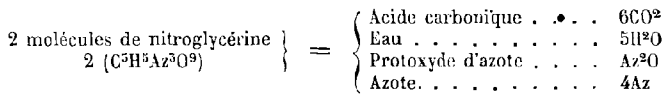
ou l'éther glycérique de l'acide nitrique). 100 grammes de nitroglycérine donnent en brûlant :

Eau	20,0 grammes.
Acide carbonique	58,0 —
Oxygène	3,5 —
Azote	18,5 —
	100,0 grammes.

Comme le poids spécifique de la nitroglycérine est égal à 1,6, 1 litre donne en brûlant :

Vapeur d'eau	554 litres.
Acide carbonique	469 —
Oxygène	59 —
Azote	236 —
	1,298 litres.

D'après des expériences exécutées en Belgique, il se forme lors de la combustion de la nitroglycérine de grandes quantités de protoxyde d'azote et pas d'oxygène libre; les changements qui s'opèrent pendant l'explosion peuvent être par conséquent représentés par l'équation suivante :



D'après *Nobel*, dans l'inflammation de la nitroglycérine ces gaz se dilatent de huit fois leur volume. Par conséquent 1 litre de nitroglycérine donne au moment de la détonation environ 10,400 litres de gaz et de vapeurs; 1 volume de nitroglycérine donnerait donc 10,584 de gaz, tandis que 1 volume de poudre ne fournit que 800 volumes. Il résulte de là que la force de la nitroglycérine est à celle de la poudre

comme 13 : 1 (en volume),
— 8 : 1 (en poids).

Préparation de la nitroglycérine. — Pour préparer la nitroglycérine, on mélange de l'acide azotique fumant à 49 ou 50° B. avec le double de son poids d'acide sulfurique concentré. On introduit 3,300 grammes du mélange d'acide sulfurique et d'acide azotique bien refroidi dans un ballon de verre (à la place duquel on peut aussi employer un vase de grès ou une capsule de porcelaine) placé dans une cuve pleine d'eau froide, et l'on y fait couler lentement et en agitant continuellement 500 grammes de glycérine à 30 ou 31° B. D'après *E. Kopp* (1868), on emploie pour la nitration de la glycérine un mélange acide préparé d'avance avec 3 parties d'acide sulfurique fumant à 66° B. et 1 partie d'acide azotique fumant à 49 ou 50° B. Pour 350 grammes de glycérine on prend 2,800 grammes du mélange acide. Il est de la plus

grande importance d'éviter que le mélange s'échauffe sensiblement, parce que sans cela l'oxydation serait tumultueuse et il se formerait de l'acide oxalique. Pour cette raison, le vase dans lequel s'effectue la transformation de la glycérine en nitroglycérine doit être continuellement refroidi extérieurement avec de l'eau froide. Lorsque le tout est intimement mélangé, on abandonne le liquide au repos pendant 5 ou 10 minutes et on le verse ensuite dans 5 ou 6 fois son volume d'eau froide, à laquelle on a préalablement imprimé un mouvement de rotation. La nitroglycérine qui a pris naissance se précipite rapidement au fond de l'eau sous forme d'une huile lourde; on la rassemble par décantation dans un vase plus haut que large, on la lave une fois dans ce vase avec de l'eau, on décante celle-ci et l'on verse la nitroglycérine dans des bouteilles. *Champion* (1871) recommande le lavage avec une solution faible de bicarbonate de sodium. La nitroglycérine est maintenant prête à employer, bien que dans cet état elle contienne encore un peu d'acide et d'eau, ce qui est sans inconvénient, car lorsqu'on s'en sert peu de temps après qu'elle a été préparée, ces matières étrangères ne l'empêchent pas de détoner. On doit toujours conseiller de ne *jamais* transporter la nitroglycérine, mais de préparer sur le lieu même où elle doit être employée la quantité nécessaire pour un jour. D'après les expériences de *Champion* et *Pellet*, 100 parties de glycérine pure (densité 1,264) donnent 194 parties de nitroglycérine.

[Pendant le siège de Paris (1870-1871), *Champion* et *Pellet* ont essayé différents procédés et se sont arrêtés au suivant, qui permet d'obtenir rapidement d'assez grandes quantités de nitroglycérine. Dans un verre à expérience, on verse 100 grammes du mélange acide de *Kopp*, puis on fait couler lentement sur la paroi intérieure du vase 16^{cc},60 de glycérine à 51° B.; on agite alors le tout brusquement pendant quelques secondes avec une baguette de verre et l'on verse rapidement le contenu du verre dans un vase plein d'eau, au fond de laquelle la nitroglycérine se précipite. En opérant ainsi, la formation de la nitroglycérine est si rapide que la température n'a pas le temps de s'élever au point où commence la décomposition. *R. Böttger* (1875) procède à peu près de la même manière. La méthode suivante, proposée plus récemment (1876) par *H. Boutmy* et *L. Faucher*, a également pour but de s'opposer à la décomposition d'une partie de la nitroglycérine par l'élévation de la température. On prépare d'abord de l'acide sulfoglycérique en traitant à 30° la glycérine par trois fois son poids d'acide sulfurique à 66° B., puis d'autre part un mélange d'acide sulfurique à 66° B. et d'acide nitrique à 48° B. Quand ces deux produits sont refroidis, on les mélange de manière à réaliser les proportions suivantes :

Glycérine.	100
Acide nitrique	280
Acide sulfurique.	600

L'élévation de température produite par ce mélange n'est que de 10 à 15°, et la réaction n'est terminée qu'au bout de 24 heures. La nitroglycérine

forme alors une couche assez distincte au-dessus des acides, dont on peut la séparer par décantation et la laver avec facilité.]

D'après *Nobel*, on obtient un mélange très-convenable pour la préparation de la nitroglycérine en dissolvant une partie d'azotate de potassium dans 3 parties 1/2 d'acide sulfurique d'un poids spécifique de 1,85. En refroidissant à 0° la dissolution il cristallise un sel qui se compose de 1 molécule de potasse, de 4 molécules d'acide sulfurique et de 6 molécules d'eau. Sous l'influence du refroidissement, presque tout le sel formé se sépare de l'acide qui a pris naissance et celui-ci peut être débarrassé du sel par une décantation faite avec précaution. Si à un acide ainsi préparé on ajoute de la glycérine goutte à goutte, il se forme immédiatement de l'huile détonante, qui, séparée avec de l'eau et lavée, constitue la trinitroglycérine. Le mélange acide qui reste lorsque la nitration est terminée est un acide sulfurique à 50-60° Baumé avec 14 pour 100 de corps nitreux, et qui est ordinairement livré aux fabriques d'engrais pour la désagrégation des os et des phosphorites. Dans beaucoup de fabriques de nitroglycérine (de dynamite) la quantité que l'on obtient de ce mélange acide s'élève annuellement à plus de 2,500,000 kilogrammes.

Propriétés et conservation de la nitroglycérine. — La nitroglycérine est un liquide oléagineux, de couleur jaune ou brune et d'un poids spécifique de 1,6. Elle est insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool, l'éther, etc. Exposée à un froid même peu intense, mais longtemps continué, elle cristallise en longues aiguilles. Le meilleur moyen pour faire détoner la nitroglycérine est une secousse très-forte et un choc; du reste elle peut être maniée facilement et sans grand danger. Étendue en couche mince, elle ne peut être que difficilement enflammée par un corps en combustion et elle ne brûle que difficilement; on peut lancer contre une pierre, de manière à la briser une petite bouteille contenant de la nitroglycérine, sans que la préparation fasse explosion. En la chauffant avec précaution, on peut la volatiliser sans décomposition; mais lorsqu'elle commence à bouillir vivement, la détonation se produit. Si on laisse tomber une goutte de nitroglycérine sur une plaque de fonte modérément chaude, elle se volatilise sans bruit; si la plaque est rouge, la goutte s'enflamme immédiatement et brûle sans bruit, comme un grain de poudre. Lorsque au contraire la plaque n'est pas rouge, mais cependant assez chaude pour que la nitroglycérine entre aussitôt en ébullition, la goutte se décompose subitement en produisant une vive détonation¹. Du reste, la nitroglycérine, notamment lorsqu'elle est impure et acide, peut après un temps déterminé éprouver une décomposition spontanée, qui est accompagnée d'un dégagement gazeux et de la formation d'une

¹ D'après les expériences de *P. Champion* (1871), la nitroglycérine se comporte de la manière suivante aux différentes températures :

- à 185°, ébullition, volatilisation avec dégagement de vapeurs jaunes,
- » 194°, volatilisation lente,
- » 200°, volatilisation rapide,
- » 217°, déflagration violente,

certaine quantité d'acide oxalique. Cette décomposition tient probablement à une cause analogue à celle des explosions spontanées de nitroglycérine, dont les journaux ont fait connaître les effets déplorable. Comme la nitroglycérine était contenue dans des vases très-bien fermés, les gaz provenant de sa décomposition spontanée ne pouvaient pas se dégager; ils exerçaient par suite une forte pression sur la nitroglycérine, et dans ces conditions le moindre choc et la secousse la plus faible étaient suffisants pour produire l'explosion. On doit par conséquent (d'après *K. List*) faire en sorte que les gaz puissent se dégager sans obstacle, ce à quoi l'on peut arriver au moyen d'une fermeture incomplète lorsque les vases sont au repos, ou à l'aide d'une soupape de sûreté lorsqu'il s'agit de les transporter. Il paraît qu'en s'opposant à l'échauffement on peut empêcher la décomposition de la nitroglycérine.

Afin de rendre la nitroglycérine *inexplosible*, *A. Nobel* la dissout dans de l'esprit de bois pur (alcool méthylique). La nitroglycérine peut au moyen de l'eau être séparée de ce liquide avec toutes ses propriétés. *Ch. Seely* fait remarquer au sujet de ce procédé que sous plusieurs rapports il offre des inconvénients : 1° à cause du prix de l'esprit de bois et de la perte de nitroglycérine qui résulte du lavage, 2° à cause de la volatilité de l'esprit de bois, qui se dégage en partie dans l'air, de telle sorte que la nitroglycérine peut ne plus être protégée par ce liquide, 3° il est probable qu'une action chimique doit s'exercer entre les deux substances, et 4° l'esprit de bois et sa vapeur étant très-inflammables, cette dernière mêlée avec l'air peut donner un mélange explosif. En Amérique on a proposé encore d'autres procédés pour rendre la nitroglycérine inexplosible. Ainsi on a recommandé de la mélanger avec du sable ou un corps analogue (procédé semblable à celui que *Gale* a indiqué pour la poudre à tirer et qui consiste à mélanger celle-ci avec de la poudre de verre), mais le poids et le volume sont ainsi augmentés et il en résulte une perte par suite de l'adhésion de la nitroglycérine au sable. *H. Wurtz* propose un moyen qui mérite la plus grande attention et qui consiste à transformer la nitroglycérine en une émulsion au moyen d'une solution de nitrate de zinc, de calcium ou de magnésium de même densité; lorsqu'on veut employer la nitroglycérine, on mélange l'émulsion avec de l'eau, l'huile détonante se sépare et par décantation on peut l'isoler des matières étrangères. Enfin *Seely* propose pour empêcher la décomposition de la nitroglycérine, d'y suspendre une petite quantité d'une substance capable de neutraliser toute trace d'acide qui peut s'y former (mais cependant sans donner naissance à un gaz). L'indication de *E. Kopp* de Zurich est plus rationnelle. D'après ce chimiste, les carriers, au lieu d'acheter la nitroglycérine, doivent se

- à 228°, déflagration vive,
- » 241°, détonation difficile,
- » 257°, détonation très-nette et violente,
- » 267°, détonation faible,
- » 287°, détonation faible avec flammes.

Au rouge, la nitroglycérine passe à l'état sphéroïdal et se volatilise sans détonation. L'étincelle électrique paraît sans action (?).

procurer le mélange bien préparé d'acide sulfurique et d'acide azotique, de la glycérine très-concentrée et bien pure, ainsi que quelques appareils pour mesurer, mélanger, etc., et préparer eux-mêmes la nitroglycérine. Entre les mains d'un ouvrier intelligent et instruit cette méthode sera toujours la moins dangereuse. Il n'est pas besoin d'un chimiste exercé pour exécuter ces expériences sur une petite échelle. On ne devra préparer à la fois que la quantité d'huile détonante destinée à être employée le jour même. Il est vrai que par ce moyen on n'a pas encore toute la sécurité désirable, parce que dans les carrières et dans les mines les moyens dont on dispose sont toujours un peu défectueux, les travaux sont assez souvent troublés, on trouve difficilement des lieux sûrs pour la conservation des matières, etc.

La nitroglycérine a une saveur sucrée, mais en même temps brûlante et aromatique. Elle agit comme poison; même à petites doses, elle donne lieu à de violents maux de tête. Sa vapeur exerce une action analogue, et cette circonstance pourrait peut-être être un obstacle à l'emploi de cette préparation dans les galeries où les vapeurs ne peuvent pas être enlevées aussi facilement que dans une carrière ou dans une mine exploitée à ciel ouvert. Il est tout à fait certain que les effets de la nitroglycérine sont supérieurs à ceux de toutes les substances détonantes employées jusqu'à ce jour. Elle offre plusieurs avantages; elle permet une grande économie de travail et de temps dans le forage des trous de mine, la charge de ceux-ci est plus facile et elle a donné lieu à de nouvelles applications, on s'en sert, par exemple, pour opérer la rupture de blocs métalliques. Malgré tous les inconvénients signalés, les avantages que présente la nitroglycérine sont si grands que nous devons attendre des progrès de la science et de l'industrie, des perfectionnements et certains moyens pour se mettre à l'abri des nombreux dangers qu'elle offre encore maintenant, plutôt que de craindre de voir ses applications se réduire en présence des cas malheureux. Nous pensons devoir regarder provisoirement comme parfaitement autorisée l'interdiction de la nitroglycérine avec ces imperfections actuelles, comme cela a eu lieu, par exemple, dans plusieurs pays, après des expériences faites en Belgique, à Newcastle, dans le pays de Galles, à Stockholm et à Sidney.

Dynamite. — En 1867, *A. Nobel* a introduit dans le commerce sous le nom de *dynamite* une nouvelle matière détonante¹ que l'on prépare en humectant avec de la nitroglycérine un corps poreux quelconque réduit en poudre, comme par exemple du charbon de bois ou de la terre à infusoires (tripoli). [Pendant le siège de Paris (1870-1871), on se servit avec avantage pour la préparation de la dynamite de la cendre de charbon de Boghead produite dans la fabrication du gaz portatif; cette cendre, qui consiste en un mélange de silice et d'alumine, peut absorber le double de son poids de nitroglycérine. Pour préparer la dynamite, on verse la nitroglycérine

¹ La fabrication de la dynamite n'est pas non plus exempte de dangers : des accidents terribles causés par l'explosion de cette substance se sont produits en 1870, 1872 et 1874 dans huit fabriques de l'Allemagne, de l'Autriche et de la Suède.

rine sur la substance poreuse bien sèche et l'on brasse à la main ou avec une spatule de bois, de façon à rendre le mélange bien homogène. *A. Sobrero* (1876) prescrit, afin de rendre la fabrication moins dangereuse, de transformer en une pâte avec de l'eau la terre à infusoires, de mouler la pâte obtenue sous une forme convenable, puis de dessécher les fragments à 100°, et enfin de plonger ceux-ci dans la nitroglycérine. On pourrait, de cette façon, préparer une dynamite avec les proportions habituelles (75 pour 100) de substance active.]

La dynamite se compose ordinairement de 75 parties de nitroglycérine et de 25 parties de silice. Elle se présente sous forme d'une masse pâteuse, brun-gris ou rougeâtre, inodore, onctueuse et d'un poids spécifique de 1,6 (si elle n'a pas été comprimée). Elle a sur la nitroglycérine pure (comme l'ont montré les expériences de *Bolley* et *Kundt*) l'avantage de ne pas faire explosion, même sous l'influence du choc le plus fort. Par suite de cette propriété, la dynamite a besoin d'être enflammée artificiellement, et elle a une puissance explosible telle que, même sans bourre, elle fait éclater les blocs de fer les plus gros. Elle brûle sans explosion dans un espace ouvert ou dans l'emballage où elle est ordinairement transportée. Lors de sa combustion dans l'air, il se dégage un peu de vapeurs nitreuses, lorsqu'elle fait explosion il ne se produit que de l'acide carbonique, de l'azote et de la vapeur d'eau, par conséquent des gaz inoffensifs. En brûlant elle ne dégage pas de fumée, mais laisse une cendre blanche. L'humidité ne lui fait subir aucune altération. Dans un espace fermé, elle fait très-difficilement explosion au contact d'une étincelle; dans toutes les autres circonstances l'explosion n'a lieu que par inflammation artificielle. Les avantages qu'elle a sur la poudre de mine sont les suivants : une grande économie de travail, parce qu'on n'a besoin que d'un très-petit nombre de trous de mine d'un petit diamètre; une grande rapidité dans le travail, parce que les détonations se font avec une vitesse deux fois plus grande qu'avec la poudre à tirer; économie de la matière détonante; la dynamite coûte quatre fois plus que la poudre, mais elle fournit huit fois plus. En outre, la dynamite est presque sans danger; en faisant explosion elle ne donne pas de fumée et les gaz qui se forment ne sont pas nuisibles. Elle peut être employée dans des trous humides. Pour se servir de la dynamite on emploie des cartouches de papier collé, dans lesquelles la poudre est fortement comprimée. Dans la houille la poudre n'a pas besoin d'être comprimée. Pour l'allumer on se sert d'un porte-feu muni à une des extrémités d'une amorce brevetée fixée solidement à l'aide d'une pince. Ce porte-feu est enfoncé dans la poudre à 3 centimètres de profondeur, il y est fixé en tassant fortement la poudre, et la cartouche est fermée avec un bouchon de papier. La bourre est faite avec du sable peu tassé. On prescrit de prendre les précautions suivantes : éviter de faire de la poussière avec la poudre, parce que celle-là est vénéneuse, et pour la même raison remplir la cartouche avec une cuiller. En outre, dans l'intérêt de l'économie, on doit conseiller de percer les trous de mine aussi étroits que possible, parce que, vu la grande force de la dynamite, ils sont suffisants. [Lorsque la dynamite a

été exposée pendant un certain temps à une température inférieure à -10° , elle se congèle et perd une partie de sa force explosive; mais elle reprend ses propriétés primitives lorsqu'on la chauffe pendant longtemps à une température modérée. D'après *Ch. Girard* (1876), on peut empêcher la congélation de la dynamite en ajoutant à la nitroglycérine 10 pour 100 de nitrate de méthyle, mais alors il faut employer, pour éviter la volatilisation de ce dernier, des cartouches métalliques hermétiquement fermées.] Il n'y a aucun danger que la dynamite fasse explosion lorsqu'on la transporte.

[Au lieu d'incorporer la nitroglycérine à une base inerte, on peut la mélanger avec des corps combustibles contenant beaucoup de carbone et des sels abandonnant facilement leur oxygène. On a ainsi préparé, sous différents noms, un grand nombre de dynamites (dynamites à base active), dont les principales sont les suivantes.] Le *lithofacteur*, fabriqué à Deutz près de Cologne, est une pâte d'un gris noirâtre, qui, d'après *Traulz*, se compose de 52 parties de nitroglycérine, de 30 de silice, de 12 de houille, de 4 d'azotate de sodium et de 2 de soufre. La *dualine*, découverte par *Dittmar*¹, est un mélange de nitroglycérine avec de la sciure de bois ou de la pâte de bois des fabriques de papier transformée en coton-poudre par un traitement à l'acide nitrique et imprégnée d'azotate de potassium. La *poudre de Cologne* (des frères *Wasserfuhr* et C^{ie}, de Cologne) se compose de nitroglycérine (50 à 35 pour 100) et de poudre de mine ordinaire (65 à 70 pour 100). La *fulminatine* (de *J. Fuchs*, d'Alt-Berau en Silésie) est un mélange de nitroglycérine avec une substance organique combustible (laine tontisse, d'après *E. Kopp*), qui de même que la poudre de Cologne doit être préférée à la dynamite ordinaire. Les mélanges préparés sous les noms de *sébastine* et de *serranine*, par *A. Beckmann*, de Stockholm, paraissent être analogues à la dualine. [La *poudre de Brain* est formée de 60 parties d'un mélange de chlorate et d'azotate de potassium, de charbon et de sciure de bois de chêne, imprégné de 40 parties de nitroglycérine; cette dynamite offre des propriétés brisantes extraordinaires. La *pantopollite* préparée par la fabrique de dynamite d'Opladen (Provinces rhénanes) se compose de 20 à 23 parties de terre à infusoires, de 2 à 3 parties de craie, de 7 parties de sulfate de baryum et de 15 à 70 parties d'une solution de naphthaline dans la nitroglycérine; la préparation de *R. Gottheil* offre une composition analogue.] La *dynamite pour charbon* (ainsi nommée parce qu'elle est spécialement destinée pour les districts carbonifères), proposée dans ces derniers temps, se compose de dynamite, de nitrate de baryum et de colophane. Afin de brûler l'excès d'oxygène (3,52 pour 100) contenu dans la nitroglycérine, *H. Sprengel* (1874) propose d'ajouter de l'aniline; *Berthelot* (1871) avait indiqué une addition de 4 pour 100 de soufre, de 2 pour 100 d'alcool ou de 1 pour 100 d'un hydrocarbure.

[Dans l'usine établie à Paulille², près de Port-Vendres (Pyénées-Orientales),

¹ *Dittmar* est mort au mois de juin 1871 pendant un voyage en Amérique.

² [Cette usine est maintenant une entreprise uniquement industrielle; on y prépare environ 15,000 kilogr. de dynamite par mois, soit pour le ministère de la guerre, soit pour le commerce.]

au mois de novembre 1870 par la délégation du gouvernement de la Défense nationale, on fabrique des *dynamites grises* contenant 20 à 25 pour 100 de nitroglycérine et dans lesquelles les corps absorbants consistent en un mélange se rapprochant beaucoup de la composition de la poudre. La dynamite grise est moins explosive que la *dynamite blanche* à base inerte préparée dans la même fabrique et qui se compose de 30 à 35 pour 100 d'une terre siliceuse naturelle et de 70 à 75 pour 100 de nitroglycérine.]

La production de la dynamite en Europe s'élève maintenant (1875) à au moins 3,750,000 à 4,000,000 de kilogrammes.

C. COTON-POUDRE.

Préparation du coton-poudre. — Le *coton-poudre* (pyroxyline, fulmi-coton) a été découvert en même temps, en 1846, par *Schönbein* à Bâle et par *R. Böttger* à Francfort-sur-le-Mein. D'après la méthode de préparation publiée par *W. Knop* (de Leipzig) en 1846, on prend des volumes égaux d'acide sulfurique d'un poids spécifique de 1,84 et d'acide azotique fumant (d'après *Lenk*, 3 parties en poids d'acide sulfurique et 1 partie en poids d'acide azotique), on mêle les deux liquides dans une capsule de porcelaine, et l'on plonge ensuite dans le mélange du coton cardé et débarrassé de toute sa matière grasse par ébullition dans une solution de carbonate de sodium; la quantité de coton à traiter ainsi est égale à ce que peut admettre le liquide; on couvre le vase avec une plaque de verre et l'on abandonne le tout pendant quelques minutes à la température ordinaire. On retire ensuite le coton, on le lave avec de l'eau froide, on le dessèche dans un endroit chaud, et lorsqu'il est sec on le carde afin de désagréger les parties prises en masse. Le coton ne doit pas rester trop longtemps dans le mélange acide, parce que sans cela il serait dissous avec un vif dégagement de vapeurs rouges. Les expériences effectuées dans la fabrique de poudre de Paris, dans le but de connaître les conditions les plus avantageuses pour la fabrication du coton-poudre, ont conduit aux résultats suivants : 1° il faut prendre parties égales d'acide sulfurique et d'acide azotique et de coton bien propre; 2° dix ou quinze minutes semblent être le temps le plus convenable pour l'imbibition; 3° le mélange qui a servi une fois peut être employé de nouveau, mais alors il faut y laisser le coton pendant un temps plus long¹; 4° la préparation doit être desséchée lentement, elle ne doit pas notamment être exposée à une température dépassant 100°, tant qu'elle est humide; 5° le coton imprégné avec du salpêtre ou du chlorate de potassium acquiert encore plus de force.

Propriétés du coton-poudre. — Le coton-poudre se rencontre maintenant dans le commerce sous deux formes essentiellement différentes :

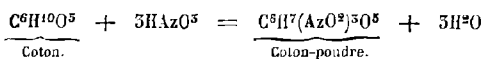
- 1° Coton-poudre floconneux,
- 2° Coton-poudre comprimé.

¹ [D'après les expériences effectuées pendant le siège de Paris en 1870, les bains plus ou moins épuisés peuvent servir pour un grand nombre d'opérations, en y ajoutant un mélange convenable des acides azotique et sulfurique.]

Le premier a l'aspect du coton ordinaire et même au microscope il n'est pas possible de le distinguer du second. Mais il est plus rude au toucher et il a perdu son élasticité. Il sera question plus loin du coton-poudre comprimé et granulé (introduit par *Abel*). Il est insoluble dans l'eau, l'alcool et l'acide acétique, difficilement soluble dans l'éther pur, facilement soluble dans l'éther alcoolisé et dans l'éther acétique. Lorsqu'on le conserve longtemps, le coton-poudre éprouve une décomposition spontanée, et qui peut même se terminer par l'inflammation de la substance; dans cette décomposition il se dégage de la vapeur d'eau, de l'acide azoteux, et le résidu contient de l'acide formique. Les indications relatives à la température à laquelle le coton-poudre s'enflamme ne sont pas concordantes. Fréquemment le coton-poudre peut être desséché à 90 ou 100° sans danger de le voir s'enflammer, tandis que l'inflammation peut se produire même à 43°. L'explosion qui a eu lieu au bois de Vincennes dans un petit magasin rempli de coton-poudre, qui un jour avait été fortement chauffé par le soleil, les explosions terribles du Bouchet et de Faversham, où la température de l'étuve ne pouvait pas s'élever au-dessus de 45 à 50°, démontrent qu'il est nécessaire de prendre les plus grandes précautions pour la dessiccation et la conservation du coton-poudre¹. Il s'enflamme aussi sous l'influence d'une forte secousse et d'un choc et après sa combustion il ne laisse pas de trace de résidu. Lorsqu'on le fait brûler sur de la poudre à tirer granulée, il n'enflamme pas celle-ci. Le coton-poudre est très-hygroscopique et il peut être conservé sous l'eau même pendant longtemps sans perdre ses propriétés explosibles. D'après les meilleures analyses, le coton-poudre a la formule de la trinitrocellulose, $C^6H^7(AzO^2)^3O^5$, il doit être par conséquent considéré comme du coton $C^6H^{10}O^5$, dans lequel 3 molécules d'hydrogène ont été remplacées par 3 molécules d'acide hypoazotique. Il offre la composition centésimale suivante :

Carbone	24,24
Hydrogène	2,56
Oxygène	59,26
Azote	14,14
	100,00

Si nous faisons abstraction de l'acide sulfurique, que l'on emploie dans la préparation du coton-poudre afin d'absorber l'eau qui se produit pendant la réaction, la transformation du coton en coton-poudre peut être représentée par l'équation suivante :



¹ [Une explosion semblable se produisit également à Paris, pendant le siège, dans une des usines établies sur le quai de Javel; à la suite de cet accident, qui entraîna la mort de deux ouvrières, la fabrication du coton-poudre fut suspendue. La pyroxyline préparée dans ces usines fut exclusivement employée pour charger des obus qui du reste ne furent pas lancés à l'ennemi, mais conservés à titre de réserve, dans le cas où les obus, ordinaires auraient manqué.]

Si dans la préparation la cellulose se transforme entièrement en trinitrocellulose, 100 parties de coton doivent donner 185 parties de coton-poudre; si elle se transforme en binitrocellulose, 100 parties de coton ne doivent produire que 155 parties de coton-poudre. Les expériences ont donné un résultat moyen; 100 parties de coton ont fourni :

Pelouze (10 expériences) (1849)	168 à 170 parties de coton-poudre.	
Schmidt et Flecker (1848)	168	—
Vankerkhoff et Reuter (1849)	176,2	—
W. Crum (1850)	178	—
Redtenbacher, Schrötter et Schneider (1864) .	178	—
Von Lenk (1862)	155	—
Blondeau (1865)	165,25	—

Les produits de la décomposition du coton-poudre enflammé sont dans le vide de l'oxyde de carbone, de l'hydrogène protocarboné et de l'azote, dans l'air les mêmes corps, plus de l'acide azoteux et du cyanogène. 1 kilogr. de coton-poudre donne, en brûlant, 801 litres de gaz. D'après l'analyse de *Karolyi*, les gaz se composent pour 100 volumes de

Oxyde de carbone	50
Acide carbonique	20
Hydrogène protocarboné	10
Oxyde d'azote	9
Azote	8
Vapeur d'eau	25
	100

1 partie en poids de coton-poudre a la même action que 4,5 à 5 parties de poudre à tirer. Pour rendre plus complète la combustion du coton-poudre, il faut, d'après *Berthelot* (1871), ajouter du salpêtre (54 : 56).

Applications du coton-poudre. — En ce qui concerne les applications du coton-poudre, il semble au premier abord que rien ne s'oppose à ce qu'on puisse, au point de vue pratique, considérer ce corps comme succédané de la poudre à tirer. Bien qu'il y ait apparence que le coton-poudre, à cause de sa légèreté, de sa pureté, etc., doive être préféré à la poudre à tirer, son grand volume et les difficultés de transport qui en résultent sont cependant de graves inconvénients, auxquels il faut ajouter la production dans le canon de l'arme d'une grande quantité d'humidité (eau et acide azoteux), qui exerce sur le tir une action plus nuisible que le résidu solide de la poudre. Lorsqu'il est fortement comprimé, le coton-poudre n'a aucune action; il ne peut pas par conséquent être employé pour confectionner des amorces, des fusées, etc. Le fulmi-coton appliqué au sautage des mines a donné les résultats les plus favorables⁴. *Pelouze* recommande le coton-poudre mélangé avec du chlorate de potassium pour garnir les capsules; mais les capsules ainsi préparées n'ont pas une force suffisante et leur effet est incertain.

⁴ Le coton-poudre comprimé est maintenant (1875) employé sur une grande échelle pour charger les *torpilles*. A Woolwich on confectionne trois sortes de torpilles : la première avec une charge de 250 kilogr. de coton-poudre, la seconde avec une charge de 125 kilogr., et la troisième avec une charge de 50 kilogr. Le kilogramme de coton-poudre comprimé revient à 4 fr. 60.

Relativement à l'emploi de la pyroxyline comme succédané de la poudre à tirer, on doit regarder comme un progrès considérable les résultats obtenus dans ces dernières années par *Abel*, qui est parvenu à la travailler *mécaniquement* de manière à la rendre, au point de vue de son effet, analogue à la poudre à tirer. Ordinairement le coton-poudre est employé à l'état filamenteux ou floconneux ; dans ces derniers temps, il a été lissé sous forme de mèches, transformé en fils, et à l'état de tresses ou de rubans (fig. 401) on

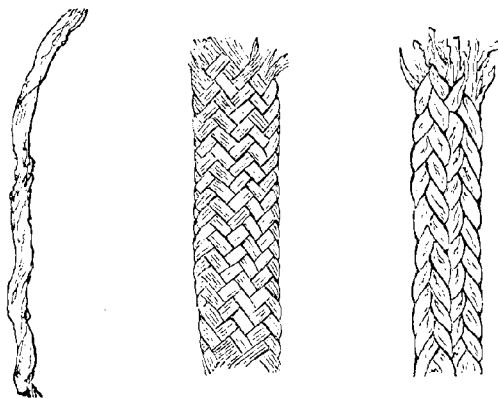


Fig. 401. — Divers modèles de tissus de coton-poudre.

s'en est servi pour confectionner des cartouches. En faisant subir au coton-poudre ces transformations on a pour but de le rendre aussi semblable que possible à la poudre à tirer ; en effet, on le change mécaniquement en une masse solide et cohérente, et dans cet état il est transformé en grains ou amené à une autre forme quelconque, qui possède la surface et la densité nécessaires pour que la matière brûle avec une rapidité ou une intensité déterminée. La méthode suivante est celle que l'on préfère dans la pratique pour la préparation du *coton-poudre comprimé*. Le coton est d'abord transformé en coton-poudre suivant la manière connue, et dans ce but on l'emploie principalement sous forme de mèches lâchement tissées. Après que la préparation a été purifiée par des lavages dans l'eau courante et dans une solution alcaline très-étendue, elle est convertie à l'aide d'une machine analogue au moulin à cylindre des fabriques de papier, en une pâte à laquelle, au moyen des procédés ordinairement suivis pour la pâte à papier, on donne la forme de feuilles, de disques, de cylindres ou d'autres corps creux ou massifs. On peut ajouter à la pâte une petite quantité de gomme ou d'une autre matière collante soluble dans l'eau. Pour donner à la masse le degré de densité et de solidité nécessaires, on la soumet lorsqu'elle est encore humide à l'action d'une presse hydraulique. Pour *granuler le coton-poudre*, les feuilles, les disques, etc., mentionnés plus haut sont coupés en fragments de la grandeur voulue, ou bien la pâte contenant encore de l'eau et une faible quantité de matière collante est placée dans un vase auquel on

communiqué un mouvement oscillatoire, sous l'influence duquel le coton-poudre est rapidement transformé en grains de grosseur différente, qui peuvent ensuite être triés, si c'est nécessaire. Dans cette opération mécanique on peut aussi, au lieu d'eau, employer d'autres liquides, par exemple de l'esprit de bois, de l'esprit-de-vin, de l'éther ou un mélange de ces liquides, avec ou sans matière collante soluble dans ceux-ci. Au lieu de transformer toute la masse de coton-poudre en pâte, on peut aussi en laisser une partie dans son état primitif et la mêler avec la pâte dans des proportions telles que le mélange, après avoir été comprimé, forme une masse solide et cohérente ayant la densité voulue. Ce coton-poudre solide, qu'il ait été obtenu avec la pâte seule ou avec un mélange de celle-ci et de pyroxyline filamenteuse, peut encore être recouvert ou imprégné avec du collodion, par conséquent avec du coton-poudre soluble à l'état liquide. La pyroxyline solide peut aussi être préparée avec un mélange de cotons-poudre de plusieurs sortes, ayant une composition différente et dont les propriétés sont connues, c'est-à-dire avec du coton-poudre qui est soluble dans un mélange d'alcool et d'éther et dans l'esprit de bois pur ou mêlé avec de l'alcool, et de pyroxyline insoluble dans ces liquides. Dans ce cas on peut transformer en pâte les deux espèces de cotons-poudre ou une seule et alors conserver l'autre à l'état filamenteux, ou bien encore les deux espèces peuvent être mélangées ensemble à l'état filamenteux. La transformation de ces mélanges en masses solides peut alors être effectuée par la compression seule — en supposant que l'une des variétés ou les deux soient sous forme de pâte — ou bien on emploie comme matière collante la variété de coton-poudre soluble dans les liquides nommés précédemment et agissant comme dissolvant, dans lequel cas les mélanges peuvent être convertis en masses solides avec ou sans compression. Récemment le coton-poudre a été recommandé (par *R. Böttger*) pour la filtration des acides forts et des liquides analogues agissant énergiquement; on a aussi proposé de l'employer pour désinfecter les plaies, après l'avoir imbibé avec une solution de permanganate de potassium.

Collodion. — *Maynard* emploie la dissolution du coton-poudre dans l'éther comme matière collante, et il la désigne sous le nom de *collodion*. Cette dissolution a une consistance sirupeuse. Si l'on en verse une couche mince sur la peau, il se forme par suite de l'évaporation de l'éther une pellicule solidement adhérente et imperméable. Il sert en chirurgie pour couvrir les coupures à la place du taffetas d'Angleterre, pour la production des images photographiques sur verre, comme enduit imperméable à la place du vernis à la résine, ainsi par exemple dans la fabrication des allumettes de salon, etc. Lorsqu'on l'expose à l'air, l'éther qu'il renferme s'évapore et il reste une pellicule mince, solide qui est complètement insoluble dans l'eau et l'alcool et qui, frottée avec la main sèche, s'électrise négativement à un haut degré. Une plaque de collodion parfaitement cohérente et imperméable à l'air peut être préparée assez mince pour qu'elle montre les couleurs des anneaux de Newton. *Legray* prépare par le procédé suivant un coton-poudre qui se dissout complètement dans l'éther : on mélange

80 grammes d'azotate de potassium pulvérisé et sec avec 120 grammes d'acide sulfurique anglais; si le mélange, qui a la consistance d'une bouillie, s'était échauffé trop fortement, on le refroidit en plongeant le vase dans l'eau froide; on y introduit ensuite 4 grammes de coton desséché et on l'y agite pendant environ cinq minutes avec une spatule de porcelaine ou de verre. On porte maintenant le tout dans une capsule contenant de l'eau de pluie, et l'on cherche à séparer aussi complètement que possible l'acide du coton en tordant et en comprimant celui-ci. Lorsque tout l'acide a été enlevé par plusieurs lavages avec de l'eau renouvelée plusieurs fois, on dessèche le coton à une douce chaleur. D'après *Mann* (de Saint-Petersbourg), la richesse en eau de l'acide sulfurique, la température à laquelle on opère, le temps que dure l'opération et la présence d'une certaine quantité d'acide hypoazotique dans l'acide azotique doivent être surtout pris en considération dans la préparation du coton-poudre pour collodion. Un acide sulfurique d'une densité de 1,830 à 1,835 à 15° (contenant 94 pour 100 d'acide monohydraté) est le plus convenable pour la décomposition du salpêtre. Dans une éprouvette on arrose 20 parties de salpêtre pulvérisé avec 31 parties d'acide sulfurique et l'on brasse les deux substances, jusqu'à ce que le salpêtre soit tout à fait dissous. Dans le mélange encore chaud, mais dont la température doit s'élever à 50° tout au plus, on introduit le coton-poudre et on l'y agite avec soin; on couvre ensuite l'éprouvette avec une plaque de verre et l'on abandonne le tout environ 24 heures à une température de 28 à 30°. On lave le mélange avec de l'eau froide, jusqu'à ce que le coton qui reste n'ait plus de réaction acide. Enfin, le coton encore humide est débarrassé par un traitement par l'eau bouillante des dernières traces de sulfate de potassium qui adhèrent opiniâtrément aux fibres du coton. Si on laisse séjourner le coton pendant 5 ou 6 jours dans le mélange à environ 30°, il ne gagne rien en qualité. Un traitement de 10 ou 20 minutes donne une bonne préparation. Le coton pour collodion peut aussi être obtenu avec l'azotate de sodium : on emploie 33 parties d'acide sulfurique d'une densité de 1,80, 17 parties d'azotate de sodium et 1/2 partie de coton. D'après *Béchamp*, on obtient du coton-poudre toujours soluble en plongeant le coton dans le mélange de salpêtre et d'acide sulfurique encore chaud et n'attendant pas que le mélange se soit refroidi; dans le cas contraire le produit est insoluble, mais on peut le rendre soluble en le plongeant une deuxième fois dans le mélange chaud d'acide et de salpêtre. L'éther acétique, l'acétate d'oxyde de méthyle, l'esprit de bois et l'acétone dissolvent également le coton pour collodion; l'éther exempt d'alcool ne paraît pas agir sur cette substance. On emploie ordinairement pour dissoudre 1 partie de coton-poudre un mélange de 18 parties d'éther et de 3 parties d'alcool. La fabrique de produits chimiques appartenant autrefois à *E. Schering*, à Berlin, prépare du collodion très-pur, tout à fait convenable pour la photographie. Le coton destiné à la préparation de ce collodion est désigné sous le nom de *celloïdine* et fabriqué soit sous forme de papier, soit sous forme de flocons; il se dissout dans l'éther alcoolique en donnant un liquide très-limpide et même, au bout

d'un long temps, il ne sépare pas d'iode libre des iodures, de sorte que le collodion iodé ne prend pas une teinte foncée.

Appendice au coton-poudre. — Par un traitement analogue avec le mélange acide mentionné précédemment, on peut aussi rendre explosifs l'étaupe, les copeaux de bois, le papier (pyro-papier), la paille, le sucre, l'amidon et surtout, comme on le sait, la glycérine et la mannite.

SEL MARIN

État naturel du sel marin. — Le *sel marin* (sel, chlorure de sodium) se compose de :

Chlore	Cl	55,5	60,41
Sodium	Na	25,0	39,59
		<u>58,5</u>	<u>100,00</u>

et il se trouve en très-grande quantité soit à l'état solide (sous forme de sel gemme), soit dissous dans l'eau de la mer ou dans les sources salées renfermées dans l'écorce du globe. A l'état de *sel gemme*, il forme de grandes masses. Il se rencontre entre des couches d'argile et de gypse sous forme de gros blocs complètement purs constituant des dépôts d'une puissance considérable, et qui le plus souvent ne se trouvent qu'à une profondeur de 100 mètres. Des dépôts puissants de sel gemme se rencontrent dans les formations tertiaires des Karpathes; au nord de ceux-ci on en trouve à Wieliczka, à Bochnia, à Laczko, à Stebnik, etc., et sur le versant méridional dans le comitat de Marmarosch (à Sztatina, Rónaszék et Sugatag), et dans la Transylvanie (à Désakna, Torda, Parajd, Maros-Ujvar et Vizakna), on en rencontre également dans la formation crétacée à Cardona dans la Catalogne (Espagne); dans les Alpes bavaroises, dans le duché de Salzbourg, dans la Styrie et dans le Tyrol les dépôts de sel de Berchtesgaden, de Hall, de Hallein, de Aussee, de Hallstadt, de Ischl, etc., sont connus de tout le monde. Dans la formation triasique, on rencontre d'importants dépôts de sel dans la forêt de Teutobourg, dans le Wurtemberg, dans la Saxe prussienne, à Sperenberg près de Berlin, dans le Brandebourg, enfin à Stassfurt et à Erfurt, dont les dépôts doivent être mis au premier rang¹. [Il existe aussi en France plusieurs dépôts de sel gemme, qui sont situés dans le Jura, la Haute-Saône, les Basses-Pyrénées et l'Ariège; en Algérie on trouve également d'énormes bancs de sel gemme, qu'on atteint à quelques mètres au-dessous du sol,

¹ Les dépôts de sel gemme de l'empire d'Allemagne ont été sondés aux profondeurs suivantes :

Heinrichshall, près Géra	91	mètres.
Stotternheim (Saxe-Weimar)	354	—
Erfurt	345	—
Artern	286	—
Stassfurt	259	—
Schöningen (Brunswick)	519	—
Schönebeck	555	—

Dans la Lorraine allemande, on trouve un gisement très-étendu de sel gemme dans les vallées de la Seille et du Sanon; ce gisement est exploité principalement à Vic, à Salzbourg et à Dieuze.

ainsi que de véritables montagnes de sel, qui s'élèvent à une assez grande hauteur.] La présence simultanée du sel gemme et du pétrole mérite d'être signalée dans les Alpes, les Karpathes, dans la Russie asiatique, en Syrie, en Perse et sur les flancs de l'Himalaya; en Afrique, en Algérie et en Abyssinie; en Amérique, aussi bien dans l'Union et au Canada, qu'au pied des Andes péruviennes et boliviennes, etc. Fréquemment le sel gemme se trouve mélangé avec de l'argile ou de la marne et il forme alors la *terre salée* et l'*argile salée*. Les gisements secondaires de sel gemme doivent être distingués des dépôts primitifs. Les eaux atmosphériques qui pénètrent dans la profondeur du sol dissolvent des particules salines et les amènent ensuite à la surface. C'est de cette manière que se forment des sources salées, ainsi que des marais salés et des lacs salés desquels le sel se sépare de nouveau par une évaporation lente; la présence du sel marin sous forme d'efflorescences, qui sortent du sol des steppes salés, tient également à une cause semblable (*sel de steppes, sel de landes, sel de terre*). Les *lacs salés* les plus connus sont le lac salé d'Eisleben, le lac Elton dans le voisinage du Wolga, la mer Morte et le *Salt-Lake* dont l'existence a été indiquée par les Mormons près d'Utah, à l'est des Montagnes Rocheuses dans l'Amérique du Nord. [En Algérie il existe également un grand nombre de ruisseaux salés (*oued mèlah*) et de lacs salés (*chott*); ces derniers ont parfois une étendue considérable.] En ce qui concerne la formation des *sources salées*, il n'est pas douteux qu'elles se sont approprié le sel qu'elles renferment en passant sur du sel gemme. Le grand nombre des sources salées qui existent en Allemagne correspond à la grande diffusion dans ce pays des terrains secondaires, qui se distinguent surtout par la présence du sel gemme. Le sel se trouve en outre en dissolution dans l'eau de la mer où il constitue le *sel marin* proprement dit, ou bien on le rencontre dans le voisinage des pôles déposé sous forme de grains à la surface des glaces, et il porte alors le nom de *rassol*. Enfin, il ne faut pas omettre de mentionner que le chlorure de sodium est obtenu en grande quantité comme *produit chimique* dans certaines opérations chimiques, comme par exemple dans la fabrication du salpêtre à l'aide du nitrate de sodium et du chlorure de potassium.

Extraction du sel marin de l'eau de la mer. — L'eau de la mer des régions les plus différentes contient toujours les mêmes éléments. La différence dans la quantité de ceux-ci est extrêmement faible et elle est occasionnée par certaines circonstances locales, par le fond de la mer, par la dilution de l'eau de la mer produite par l'eau des fleuves sur les côtes et aux embouchures des fleuves, par les masses de glace dans les régions polaires, etc. Le poids spécifique de l'eau de la mer à + 17° varie de 1,0269 à 1,0289; celui de l'eau de la mer Rouge est beaucoup plus élevé, il est égal à 1,0306⁴. 100 parties d'eau de mer contiennent :

⁴ D'après K. *Helmacker* (1874), le poids spécifique moyen de l'eau de mer est 1,0275, tandis que celui de l'eau de

la mer Noire n'est que.	1,0156
la mer Baltique.	1,014
la baie de Balfin	1,020

	GRAND OcéAN	OcéAN ATLANTIQUE	MER DU NORD	MER ROUGE
Chlorure de sodium	2,5877	2,7558	2,5513	3,050
Bromure de sodium	0,0401	0,0526	0,0575	0,064
Sulfate de potassium	0,1559	0,1715	0,1529	0,295
Sulfate de calcium	0,1622	0,2046	0,1622	0,179
Sulfate de magnésium	0,1104	0,0614	0,0706	0,274
Chlorure de magnésium	0,4545	0,5260	0,4641	0,404
Chlorure de potassium	—	—	—	0,283
	3,4708	3,3519	3,4348	4,534

Le sel qui se trouve en dissolution dans les différentes mers a la composition suivante :

	MER CASPIENNE	MER NOIRE	MER BALTIQUE	MER DU NORD Moyenne de 7 stat.	MER MÉDITERRANÉENNE Moyenne de 3 stat.	OcéAN ATLANTIQUE Moyenne de 2 stat.	MER ROUGE Moyenne de 3 stat.	
Masse saline solide	0,63	1,77	1,77	3,51	3,57	3,65	22,50 ¹	
Eau	99,37	98,23	98,23	96,69	96,63	96,35	77,50	
LES ÉLÉMENTS SOLIDES EN DISSOLUTION contiennent pour 100 parties :	Chlorure de sodium	58,25	79,59	84,70	78,04	77,07	36,53	
	Chlorure de potassium	1,27	1,07	—	2,09	2,48	4,57	
	Chlorure de calcium	—	—	—	0,20	—	11,38	
	Chlorure de magnésium	10,00	7,58	9,75	8,81	8,76	45,20	
	Bromure de sodium et bromure de magnésium	—	0,05	—	0,28	0,49	1,30	
	Sulfate de calcium	7,78	0,60	0,43	3,82	2,76	4,63	
	Sulfate de magnésium	19,68	8,52	4,96	6,58	8,51	5,29	
	Carbonate de calcium et carbonate de magnésium	3,02	5,21	0,48	0,18	0,10	—	
	Substances azotées et bitumineuses	—	—	—	—	—	—	1,00
	¹ Suivant K. Helmacker : L'océan Atlantique contient 3,5 — 3,6 p. 100 d'éléments solides. L'océan Pacifique 5,2 — — La mer Méditerranée (près de Malte) 5,7 — — Le Catégat et le Sund 1,5 (?) — — La mer Baltique 0,46 — — La mer Noire 1,38 — — La mer Caspienne 1,62 — —							

Un mètre cube d'eau de mer contient par conséquent environ 28 à 31 kilogrammes de chlorure de sodium et 5 à 6 kilogrammes de chlorure de potassium.

On extrait le sel marin de l'eau de la mer :

a. Par évaporation spontanée à l'air libre dans les marais salants;

b. Par congélation;

c. Par évaporation à l'aide de combustibles.

Marais salants. — L'extraction du sel marin de l'eau de la mer par le procédé des *marais salants* ne s'étend en Europe pour les pays situés sur le bord de l'océan Atlantique (France, Espagne, Portugal), que jusqu'au 48° de latitude nord. L'extraction du sel est en outre pratiquée sur les côtes de France et d'Espagne qui sont baignées par la Méditerranée, et c'est aussi ce qui a lieu en Italie sur les bords des mers Tyrrhénienne et Adriatique, et en Autriche, dans l'Istrie et dans la Dalmatie, sur les côtes de cette dernière mer.

[*Marais salants de la France.* Les marais salants répartis sur les côtes de l'Océan sont petits et nombreux et se trouvent dans les départements du Morbihan, de la Loire-Inférieure, de la Vendée et de la Charente-Inférieure; le département de l'Ille-et-Vilaine en possède aussi de peu importants sur les côtes de la Manche.

Les *marais salants de l'Océan ou de l'Ouest* comprennent la *saline* et les *dépendances* ou *accessoires*. La saline est la réunion de toutes les *appartenances* nécessaires pour l'évaporation de l'eau de la mer et la séparation du sel en cristaux. Pendant la haute mer, l'eau est amenée, au moyen de vanes, dans un premier réservoir, nommé *jas* ou *vasière*, dont la profondeur varie de 0^m,60 à 2 mètres. L'eau, après avoir déposé dans la vasière les matières étrangères qu'elle tenait en suspension, est conduite par un canal souterrain (*gourmas* ou *coëfs*) dans un second réservoir (*gobier*), divisé en petits bassins rectangulaires (*couches*), qui ont une profondeur de 0^m,15 à 0^m,45. La saline est séparée des dépendances par des chaussées nommées *bosses*. Des couches, l'eau passe par un autre conduit souterrain (*faux gourmas*), dans une rigole fort longue, nommée *mort*, qui fait le tour du marais, et est alors amenée dans les *tables* ou *farres*, autre série de bassins rectangulaires analogues aux couches et qui constituent la saline. L'eau, en sortant des tables, arrive dans le *muhant*, dernière série de bassins, qui la distribue au moyen de petites rigoles (*délivres*) dans les *aires* ou *œillots*, où le sel se dépose. Quand la saison est favorable, l'eau arrive très-concentrée dans les *aires* et commence à déposer du sel ou à *saliner* au bout de deux ou trois jours; elle marque alors environ 25° au pèse-sels. Le salinage est ordinairement annoncé par une teinte rougeâtre de l'eau, due à la présence d'algues microscopiques. Le sel cristallise bientôt à la surface de l'eau; on brise la croûte ainsi produite, et l'on brasse l'eau avec un râteau pour troubler la cristallisation et empêcher le sel d'adhérer au fond de l'aire. On recueille le sel deux ou trois fois par semaine, et même tous les jours, quand il fait chaud et sec, et on en fait de petits tas sur le bord des aires; quand ces premiers tas se sont égouttés, on les réunit, pour en former de grands amas (*mulots*), que l'on recouvre d'une couche de terre glaise et que l'on conserve ainsi jusqu'au moment de la vente; le sel en mulots continue à abandonner des sels déliquescents, qui s'écoulent par de petits canaux ménagés dans la masse. La campagne commence vers le 15 mai et finit vers le mois de septembre.

Le sel ainsi obtenu est en petits cristaux toujours souillés de terre, qui

leur donne un aspect grisâtre (*sel gris, gros sel*); il renferme, en outre, une forte proportion d'humidité et des sels étrangers, parmi lesquels se trouvent le chlorure et le sulfate de magnésium, qui communiquent au produit une saveur piquante et amère.

B. Roux (de Rochefort) a indiqué récemment la méthode suivante, qui donne des produits beaucoup plus purs que ceux obtenus par les anciens procédés des marais de l'Ouest. Trois aires dont le sol est propre et bien battu reçoivent l'eau de mer d'une aire, dite *nourrice*, disposée à côté d'elles. Le liquide de cette avant-pièce, concentré à 24° du pèse-sels, est amené clair et limpide dans les aires latérales; on l'y maintient pendant dix, quinze jours et plus, en ayant soin de lui laisser une épaisseur de 2 à 3 centimètres, sans l'agiter ni le brasser. Le sel ne tarde pas à se déposer parfaitement blanc en couches de plus en plus considérables. La concentration de l'eau est surveillée de manière à maintenir sa densité au-dessus de 27 à 28° du pèse-sels. D'un autre côté, le liquide de l'aire nourrice est remplacé au fur et à mesure de son écoulement par celui du muhant, de manière à régler la salure des cristallisoirs. Le sel recueilli après dix ou quinze jours et même plus de traitement, est mis à égoutter sur le bord des aires, ou soumis à l'action d'un appareil centrifuge et transporté sur la bosse. On l'expose au soleil en couches peu épaisses pour le mettre ensuite en pyramides. Avec ce procédé, le travail du marais est plus facile, plus simple et plus économique, le saunier n'a plus à brasser ses aires; il se contente de diriger l'eau des muhants des exploitations ordinaires dans les pièces nourrices, et de conduire l'eau de celles-ci dans les cristallisoirs. La production du sel s'effectue d'une manière continue; les cristaux acquièrent un volume considérable et s'enchevêtrent les uns sur les autres, de manière à former des trémies remarquables par leur volume, leur beauté et leur pureté. On prolonge la cristallisation autant que le temps le permet. A l'approche d'un changement de temps, le sel est enlevé avec les précautions indiquées. *Roux* a soumis à une analyse comparative les sels obtenus à l'aide de sa méthode (a) et ceux préparés par les anciens procédés (b), et il est arrivé aux résultats suivants, qui sont tout à fait à l'avantage des premiers produits :

	<i>a.</i>	<i>b.</i>
Matières étrangères insolubles. . .	0,124	0,440
Humidité	2,459	8,541
Sulfate de magnésium.	0,090	0,354
— de calcium.	0,283	1,050
Chlorure de magnésium.	0,049	0,955
— de sodium.	97,006	88,650
Perte	0,009	0,010
	100,000*	100,000

Une partie du sel gris n'est livrée au commerce qu'après avoir subi dans les raffineries soit un simple lavage (avec de l'eau saturée de sel), soit un raffinage complet. Pour *raffiner le sel*, on le dissout dans l'eau, et avec un lait de chaux on précipite la magnésie qui s'y trouve à l'état de

chlorure ou de sulfate; on filtre les liqueurs dans des vases dont les fonds percés de trous sont recouverts de nattes, et l'on évapore la dissolution dans de grandes chaudières à fond plat jusqu'à ce qu'elle cristallise, on laisse égoutter les cristaux et on les dessèche dans des étuves chauffées à la vapeur¹.

Les marais établis sur les côtes de la Méditerranée sont répartis dans les départements de l'Aude, des Bouches-du-Rhône, de la Corse, du Gard, de l'Hérault, des Pyrénées-Orientales et du Var. A cause de l'absence de marées dans la Méditerranée, les *marais salants* ou *salines du Midi* ne peuvent pas être disposés de la même manière que les marais salants de l'Ouest. L'eau salée, après avoir été introduite dans un grand bassin d'un mètre environ de profondeur sur un demi-hectare de superficie, arrive lentement dans une série de bassins rectangulaires, et de là dans de grands puits (*puits des eaux vertes*). A l'aide de machines hydrauliques, cette eau est ensuite amenée dans d'autres bassins appelés *chauffoirs intérieurs*, où elle dépose des cristaux de sulfate de calcium. Lorsqu'elle commence à saliner (elle marque alors 22 à 40° Baumé), on la fait écouler dans un réservoir un peu moins grand, la *pièce maîtresse*, et de là dans les *puits de l'eau en sel*. De ceux-ci on la fait passer à l'aide d'une pompe dans de petits bassins d'évaporation, que l'on désigne sous le nom de *tables salantes*. Dans ces derniers la couche d'eau salée n'a pas plus de 5 à 6 centimètres de hauteur; le sel s'y dépose en masses compactes constituées par de gros cristaux très-blancs. On renouvelle l'eau des tables salantes tous les jours ou tous les deux jours. Lorsque la couche de sel déposé a acquis une épaisseur de 4 à 5 centimètres, on procède à la récolte (*levage du sel*), et dans ce but on fait écouler le liquide des tables, on enlève le sel au moyen de pelles plates et on le dispose en tas autour des tables afin de le laisser s'égoutter; au bout de quelques jours on accumule le sel en énormes tas appelés *camelles*. Le levage n'a lieu que deux ou trois fois pendant la durée de la campagne, qui s'étend d'avril à septembre. Le sel que l'on obtient dans les salines du Midi est en masses fortement agrégées et formées de gros cristaux d'une blancheur éblouissante; il est aussi beaucoup plus pur que le sel de l'Ouest, comme le montrent les résultats des analyses dues à *Berthier* :

	SEL GRIS DE BRETAGNE	SEL DU MIDI
Chlorure de sodium	87,97	95,41
— de magnésium	1,58	0,23
Sulfate de magnésium	0,50	1,30
— de calcium	1,65	0,91
Matières insolubles	0,80	0,10
Eau	7,50	2,35
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00

¹ [Le raffinage du sel s'effectue sur une grande échelle dans les départements de la Loire-Inférieure (au Croisic), de la Meurthe-et-Moselle, du Jura, et des Basses-Pyrénées (*sels blancs de Bayonne*), ainsi que dans le Nord, où l'on obtient les produits les plus beaux. A Paris, on prépare des sels pour la table avec des sels neufs ou avec des sels qui ont servi à saler les morues (*sels de morue*); ces derniers doivent être préalablement calcinés, pour détruire les matières organiques qui leur donnent une odeur désagréable.]

La production des marais salants de l'Ouest peut être évaluée à environ 250,000,000 de kilogrammes, et celle des salines du Midi à 300,000,000, soit un total de 550,000,000 de kilogrammes.

Marais salants du Portugal. A Setubal, les marais salants consistent en vastes bassins divisés en carrés de 100 à 150 mètres de superficie et de 20 centimètres de profondeur, séparés par des chemins de 1 mètre de large et en communication avec un grand réservoir. L'eau de la mer est distribuée dans ces carrés, où elle dépose directement le sel qu'elle tenait en dissolution. Au bout d'une vingtaine de jours, on trouve dans chaque carré un dépôt presque sec de sel, de 4 à 5 centimètres d'épaisseur; on enlève ce dépôt, on renouvelle l'eau et l'on fait une nouvelle récolte après vingt autres jours, mais on ne laisse pas l'eau s'évaporer complètement. Si la saison le permet, on fait une troisième récolte, puis on recouvre le marais d'une couche d'eau épaisse de 50 à 60 centimètres; au printemps cette eau s'évapore, et au mois de juin on nettoie les carrés pour recommencer une nouvelle campagne. Le procédé suivi à Lisbonne, un peu différent de celui de Setubal, se rapproche de la méthode usitée dans les salines du Midi. Les sels du Portugal se distinguent par le sulfate de magnésium qu'ils renferment en proportion plus grande que les sels de l'Ouest et du Midi, comme on peut le voir d'après les analyses suivantes effectuées par *Berthier*:

	1 ^{re} QUALITÉ	2 ^e QUALITÉ	3 ^e QUALITÉ
Chlorure de sodium	95,19	89,19	80,09
Sulfate de magnésium	1,69	6,20	7,27
— de calcium	0,56	0,81	3,57
Matières insolubles	0,11	0,20	0,20
Eau	2,45	3,60	8,56
	100,00	100,00	99,49

Roux a analysé récemment les différents sels livrés au commerce par les salines de l'Océan et de la Méditerranée; il a obtenu les résultats suivants :

	MATIÈRES ÉTRANGÈRES	EAU	CHLORURE DE SODIUM	CHLORURE DE MAGNÉSIUM	SULFATE DE CALCIUM	SULFATE DE MAGNÉSIUM	PERTE
Sel de la Tremblade	0,440	8,541	88,650	0,955	1,050	0,354	0,010
» de Marennes	0,550	8,470	89,012	0,517	1,260	0,581	0,010
» d'Oléron	0,250	6,682	91,076	0,658	1,140	0,216	0,008
» de l'île de Ré	0,914	9,425	87,831	0,498	1,110	0,155	0,069
							Perte
» de Noirmoutiers	0,580	7,700	90,177	0,017	0,700	0,216	0,010
» de Bourgneuf	0,421	6,856	90,699	0,859	1,119	0,066	—
» du Croisic	1,042	8,500	89,087	0,655	0,820	0,096	0,020
» de Cadix	0,060	5,180	95,585	0,527	0,630	0,215	0,005
» de Figueras (Catalogne).	0,120	2,070	96,664	0,254	0,650	0,245	0,015
» d'Agde	0,048	5,256	95,676	0,258	0,629	0,153	—
» de Cette	0,100	6,050	92,840	—	1,020	—	0,010
» de Berre, 1 ^{re} qualité	0,062	1,170	97,581	0,213	1,013	0,144	6,017
» » 2 ^e qualité	0,104	6,088	91,836	0,213	0,720	0,359	—
» d'Hyères, 1 ^{re} qualité	0,110	1,858	97,124	0,148	0,732	0,048	0,010
» » pour la pêche	0,120	4,205	95,944	0,808	0,240	0,155	—
» de Rassuen	0,070	5,280	92,271	0,818	1,550	—	0,011

Les eaux mères des marais salants sont traitées pour chlorure de potassium, sulfate de potassium et sels de magnésie, par un procédé imaginé par *Hermann* de *Schönebeck*, introduit en France par *Balard* et perfectionné par *Merle* (voy. p. 275).

Extraction du sel par réfrigération. — Le sel peut aussi être extrait de l'eau de la mer par *réfrigération*. La méthode employée est basée sur ce fait, qu'une solution de sel marin exposée à une température inférieure de quelques degrés à celle de la congélation de l'eau se partage en eau solide presque pure et en eau plus riche en sel, mais demeurant liquide. Si l'on enlève la glace et si l'on expose de nouveau le liquide au froid, une nouvelle portion de son eau peut encore être enlevée sous forme de glace, et l'on obtient enfin une eau salée de laquelle du sel marin se sépare après une courte évaporation. Pour obtenir un produit plus pur, avant d'évaporer l'eau salée, on la traite par la chaux, qui décompose les sels de magnésie.

Extraction du sel par évaporation à chaud. — L'extraction du sel (*sel ignifère*) par évaporation au moyen de combustibles est pratiquée en Normandie, principalement dans l'Avranchin. On opère dans les *laveries* de la manière suivante. On se sert du sable salé qui se trouve sur les côtes pour saturer l'eau de la mer avec le sel contenu dans ce sable. L'eau de mer riche en sel ainsi obtenue est ensuite évaporée. Fréquemment on fait sur le rivage un barrage de sable au-dessus duquel l'eau s'élève au moment de la haute mer. Dans l'intervalle des deux marées le sable s'est en partie desséché et il se couvre à sa surface d'une efflorescence de sel marin. On ne recueille que le sable complètement sec, et dans un jour on en prend deux ou trois fois à la même place. Les jours chauds de l'été sont les plus favorables pour la récolte du sable. Pour lessiver celui-ci, on emploie des caisses de bois dont le fond est fait avec des planches minces que l'on recouvre avec une couche de paille. Les caisses sont remplies avec le sable salé, sur lequel on verse de l'eau de mer. L'eau en passant à travers le sable acquiert un poids spécifique de 1,14 à 1,17. La densité de cette eau salée est déterminée à l'aide de trois boules de cire, qui sont lestées avec du plomb. Les sauniers de l'Avranchin regardent comme généralement convenable pour l'évaporation l'eau qui a une densité de 1,16. L'eau est versée dans une chaudière de plomb quadrangulaire et à bords peu élevés. Pendant l'évaporation on écume avec soin et de temps en temps on ajoute de nouvelle eau salée, jusqu'à ce que le sel commence à se déposer en cristaux. Lorsque ce moment est arrivé, on ajoute encore une petite quantité d'eau salée afin de provoquer la formation d'une nouvelle écume, que l'on enlève comme précédemment. Ensuite on porte la masse à sec en agitant continuellement. La masse ainsi obtenue, finement divisée, mais très-impure, est suspendue dans une corbeille au-dessus de la chaudière. Par l'action de la vapeur d'eau les sels déliquescents — le chlorure de magnésium et le chlorure de calcium — sont éliminés. On transporte ensuite le sel dans un magasin dont le fond est formé de sable sec purifié par une lixiviation et fortement tassé. Là se termine

l'élimination des sels déliquescents, ce qui fait perdre à la masse environ 20 à 28 pour 100 de son poids. Le sel ainsi obtenu est blanc et très-pur. 700 à 800 litres d'eau salée donnent, suivant la richesse saline du sable employé, 150 à 225 kilogrammes de sel. [L'extraction du sel, d'après cette méthode, a beaucoup perdu de son importance; il n'existe plus actuellement que 15 laveries : 4 dans le Calvados, 7 dans la Manche et 2 dans les Côtes-du-Nord.]

A Ulverstone, dans le Lancashire, on emploie encore maintenant pour l'extraction du sel de l'eau de la mer un procédé qui ressemble beaucoup au procédé français. Une autre méthode est en usage à Lympington, sur la côte du Hampshire, ainsi que dans l'île de Wight; elle consiste à concentrer l'eau de la mer par évaporation naturelle jusqu'à environ $\frac{1}{6}$ de son volume primitif et à évaporer dans des chaudières, suivant le procédé ordinaire, l'eau obtenue. La concentration s'effectue dans des marais salants qui sont analogues aux salines ordinaires et qui ne s'en distinguent que parce que l'eau de mer concentrée ne demeure pas dans les bassins jusqu'à ce que le sel se sépare. A Liverpool et dans les environs, on extrait le sel contenu dans l'eau de la mer en se servant de celle-ci pour dissoudre le sel gemme que l'on veut raffiner. L'avantage de ce procédé est évident, si l'on considère que l'on peut ainsi extraire de l'eau de la mer jusqu'à 2,3 pour 100 au moins de sel. Sur la côte orientale de l'Angleterre, le bas prix de la houille permet de traiter immédiatement l'eau de la mer par ébullition, sans la concentrer préalablement par évaporation spontanée. Dans les *lacs salés* (voy. p. 366), il se sépare pendant la saison chaude des quantités de sel si grandes que celui-ci couvre le fond comme une croûte. Le lac Elton seul fournit de cette façon chaque année 20 millions de kilogrammes de sel. En outre, d'énormes quantités de ce produit sont extraites des lacs salés de l'Algérie, ainsi que du *Salt Lake* situé sur le territoire d'Utah habité par les Mormons dans l'Amérique du Nord.

Sel gemme. — Le *sel gemme* est très-souvent accompagné d'anhydrite, d'argile et de marnes. Fréquemment il se trouve renfermé dans des masses irrégulières qui se composent essentiellement d'argile; ou bien les masses salines sont enclavées dans des couches de marnes et séparées des autres roches. Dans le sel gemme même on trouve quelquefois déposés d'autres minéraux, tels que par exemple la *brongniartine* ($\text{Na}^2\text{SO}^4 + \text{CaSO}^4$), près de Villarubia en Espagne, et les remarquables *minéraux des dépôts de sel gemme de Stassfurt, de Léopoldshall et de Kalucz*. Le dépôt de sel gemme de Stassfurt est recouvert d'une couche de sels amers, diversement colorés et déliquescents que l'on désigne sous le nom de *sels de déblai* (et qui se composent de 55 pour 100 de carnallite, de sylvine et de kainite, de 25 pour 100 de sel marin, de 16 pour 100 de kiésérite et de 4 pour 100 de chlorure de magnésium hydraté); cette couche a une épaisseur d'environ 65 mètres; elle contient plus de 12 pour 100 de potasse, et à cause de cela elle constitue pour l'industrie une source nouvelle et très-importante de potasse.

Les analyses suivantes indiquent la composition du sel gemme :

	HUMIDITÉ	MATIÈRES INSOLUBLES	CHLORURE DE SODIUM	CHLORURE DE MAGNÉS- IUM	CHLORURE DE CALCIUM	SULFATE DE CALCIUM	CHLORURE DE POTASSIUM
I.	—	—	100,000	Traces.	—	—	—
II.	—	—	99,850	0,150	Traces.	—	—
III.	—	—	99,920	0,070	—	—	—
IV.	—	—	99,450	0,120	0,250	—	—
V.	—	—	98,140	—	—	—	Traces.
VI.	—	—	99,650	—	—	0,280	0,090 Perte.
VII.	0,200	2,740	95,859	0,095	0,048	3,070	0,010
VIII.	0,125	0,850	97,871	0,158	0,138	0,880	—
IX.	0,199	4,050	98,047	0,166	0,150	0,408	—
X.	—	—	97,800	—	Argile. 1,900	0,500	—
XI.	0,700	—	90,500	—	—	5,000	Sulfate de potassium. 2,000
XII.	0,600	Silice. 0,500	97,800	1,100	Chlorure de calcium. —	—	—
XIII.	2,400	0,350	95,840	0,550	0,900	—	—

I. Sel gemme blanc de Wieliczka. II. Sel gemme blanc de Berchtesgaden. III. Sel gemme jaune de Berchtesgaden. IV. Sel gemme de Hall dans le Tyrol. V. Sel décrépitant de Hallstadt. VI. Sel gemme de Schwäbischhall. [VII. Sel gemme de Varangéville. VIII. Sel gemme de Cardona. IX. Sel gemme de Norwich (Angleterre) (VII, VIII et IX, analysés par Roux). X. Sel gemme demi-gris de Vic, XI. Id. gris, analysés par Berthier. XII et XIII. Sels gemmes d'Ouled-Kebbab (Algérie, province de Constantine), analysés par H. Fournel.]

Le sel dit *décrapitant*, qui se rencontre à Wieliczka en masses grenues cristallines, a la propriété de produire un dégagement de gaz accompagné d'une petite détonation lorsqu'on le dissout dans l'eau. Les cavités microscopiques dans lesquelles le gaz se trouve enfermé subissent peu à peu, à mesure que le sel se dissout, un amincissement dans leurs parois, qui rend très-promptement le gaz capable de rompre celles-ci et de se dégager avec explosion. Le gaz qui se dégage est inflammable. Il se compose de carbures d'hydrogène comprimés, dont une partie, lorsque le sel décrépitant est dissous par les eaux souterraines, parvient à s'échapper sous forme de gaz et dont l'autre, condensée, s'écoule à l'état de pétrole. Ainsi qu'on l'a dit plus haut, la présence simultanée du pétrole et du sel gemme dans beaucoup d'endroits mérite d'être signalée. Les minéraux qui se rencontrent dans le dépôt de sel gemme de Stassfurt sont les suivants, d'après F. Bischof, Reichardt, Zincken, etc. :

	FORMULE CHIMIQUE	DANS 100 PARTIES EN POIDS SONT CONTENUS :	POIDS SPÉCIFIQUE DE LA CONDENSATION	100 PARTIES EN POIDS D'EAU dissolvent à 18°5 C.	SYNONYMES ET REMARQUES
<i>Anhydrite</i>	CaSO^4	100 de sulfate de calcium.	2,988	0,20	Karsténite.
<i>Boracite</i>	$\text{Bo}^10\text{O}^7\text{Cl}^1\text{Mg}^7$	26,82 de magnésie. 69,87 d'acide borique, 20,61 de chlorure de magnésium.	2,91	Presque insoluble.	Stassfurtite.
<i>Carnallite</i> *	$\text{KMgCl}^2 + 6\text{H}^0$	26,76 de chlorure de potassium, 34,30 de chlorure de magnésium, 38,74 d'eau.	1,618	64,5	Contient du brome.
<i>Fer oligiste micacé</i>	Fe^2O^3	100 de peroxyde de fer.	5,35	Insoluble.	Fer oligiste. Eisenplanz. Fer oxydé rouge.
<i>Kiesérite</i>	$\text{MgSO}^4 + \text{H}^0$ **	87,40 de sulfate de magnésium, 12,60 d'eau.	2,517	40,9	Martinsite?
<i>Polyhalite</i>	2CaSO^4 MgSO^4 K^2SO^4 2H^0	45,78 de sulfate de calcium, 19,83 de sulfate de magnésium, 28,90 de sulfate de potassium, 5,99 d'eau.	2,720	Se décompose lorsqu'on la dissout.	Schätzellite. Hövelite. Leopoldite.
<i>Sei gemme</i>	NaCl	100 de chlorure de sodium.	2,200	56,9	
<i>Sylvine</i>	KCl	100 de chlorure de potassium.	2,025	34,5	
<i>Tachydrite</i>	CaCl^2 2MgCl^2 12H^0	21,50 de chlorure de calcium, 50,98 de chlorure de magnésium, 41,52 d'eau.	1,671	160,3	Contient du brome.
<i>Kainite</i>	K^2SO^4 MgSO^4 MgCl^2 6H^0	36,34 de sulfate de potassium, 25,24 de sulfate de magnésium, 18,93 de chlorure de magnésium, 19,47 d'eau.			Contient du brome.
<i>Schänite ou Picromérite</i>	K^2SO^4 MgSO^4 6H^0	45,18 de sulfate de potassium, 29,85 de sulfate de magnésium, 26,97 d'eau.			
<i>Astrakanite</i>	Na^2SO^4 MgSO^4 4H^0	42,5 de sulfate de magnésium, 55,9 de sulfate de sodium, 21,6 d'eau.			

* En 1878, la production de la carnallite s'est élevée :

à Stassfurt, à 19,639,530 kilogrammes.

à Leopoldsdal, à 273,114,600 kilogrammes.

celle de la kainite à 17,855,450 kilogrammes.

** Les quantités d'eau très-différentes que l'on a trouvées en analysant la kiesérite donnent à penser, d'après *Bornmeisberg*, que ce minéral est primitivement anhydre.

La sylvine et la kainite ne se rencontrent pas seulement à Stassfurt et à Léopoldshall ; on les trouve aussi en très-grande quantité dans la salbande supérieure de la couche supérieure d'argile salée de Kalucz en Galicie, ainsi que dans les dépôts de sels du Penjab méridional dans les Indes orientales.

Extraction du sel gemme. — Le procédé d'extraction du sel gemme est très-différent, suivant que le sel est au jour ou bien qu'on est obligé de l'exploiter dans l'intérieur de la terre ou au-dessous d'une couche de roches en pratiquant des puits, des galeries ou des trous de sondage. Lorsque le sel gemme est au jour, on l'exploite *comme une carrière*, et cette méthode d'extraction est naturellement la plus simple et la moins coûteuse. Mais si l'on est obligé de se livrer à des travaux souterrains, l'extraction est d'autant plus dispendieuse que le gisement du sel est plus profond. Fréquemment le choix de la méthode d'extraction n'est pas seulement basé sur la profondeur du gisement au-dessous de la surface de la terre, mais on tient aussi compte des qualités du dépôt, ainsi que de l'usage auquel le sel est destiné. Souvent le gemme se compose d'un mélange de chlorure de sodium, d'argile salée, de gypse, de dolomite, etc. ; le sel gemme dont la pureté est ainsi altérée ne pourra pas être employé comme sel de cuisine, mais il devra être d'abord transformé en sel raffiné par dissolution et évaporation. Dans le dernier cas on cherche à diminuer les frais d'extraction et de dissolution en chargeant la nature du soin de la dissolution dans le gisement lui-même et en amenant au jour la dissolution saline saturée. Si la manière la plus convenable pour atteindre la mine de sel consiste à pratiquer des puits (cavités perpendiculaires) ou des galeries (travaux qui partent du jour et sont conduits horizontalement vers le dépôt de sel), on doit s'occuper non-seulement de la profondeur de la mine, mais encore de la nature de la roche à traverser et de la possibilité de détourner les eaux d'infiltration. L'eau ne s'infiltrant pas facilement dans la mine de sel, cette circonstance est extrêmement favorable à l'exploitation du sel gemme ; la cause de cette particularité tient à ce que l'argile salée retient l'eau, et à ce que le sel massif y forme au moyen de l'eau salée saturée un rempart protecteur naturel contre les eaux d'infiltration. L'exploitation du sel gemme est beaucoup facilitée non-seulement par le peu d'eau qui afflue dans les mines, mais encore par la grande quantité du sel, qui, grâce à son état de cohésion, dispense d'employer pour les masses de sel gemme et d'argile salée dégagées aucun moyen de soutènement, dont l'établissement, pour la houille par exemple, rend si difficiles et si coûteux les travaux d'extraction. Si la roche qui couvre le sel gemme est exempte de fentes à travers lesquelles l'eau puisse passer, les masses de sel peuvent être exploitées en larges galeries, sans soutenir les couches qui se trouvent au-dessus. Cette méthode porte le nom d'*exploitation en cloche* ; elle est usitée dans les pays situés au sud-est des Karpathes. L'*exploitation en chambres* est une autre méthode dans laquelle le sel gemme est enlevé dans des espaces (chambres) séparés les uns des autres par de gros piliers.

Exploitation des eaux salées. — Dans ces dernières années on est venu en aide à la nature en cherchant, *au moyen de trous de sonde*, à appro-

cher des dépôts de sel, qui transformaient les sources d'eaux douces en sources salées, ou même à atteindre ces dépôts. Les trous de sonde sont par conséquent des sources salées artificielles dont la richesse est telle que l'exploitation des sources salées naturelles peu chargées finira par être abandonnée. On comprend que la richesse en sel d'une eau fournie par un trou de sonde est aussi grande que possible si le dépôt a été atteint ; dans certains cas, le trou de sonde a pour résultat d'augmenter la richesse d'une source peu chargée en sel. Pour exploiter les sources salées naturelles, on les réunit dans un puits qui peut en même temps servir de réservoir pour de grandes quantités d'eau salée. Comme la plupart des eaux salées naturelles sont trop pauvres en sel pour pouvoir être évaporées immédiatement, mais qu'elles doivent d'abord perdre une partie de leur eau par l'opération de la graduation, ce qu'il y a de plus avantageux, c'est d'élever l'eau sur le bâtiment de graduation à mesure qu'on la retire du puits. La préparation des eaux salées saturées sur la couche de sel dans les *chambres de lessivage* est plus ancienne que l'extraction des lessives salines saturées à l'aide de trous de sonde profonds. Le procédé le plus anciennement suivi pour le lessivage de l'argile contenant du sel gemme (argile salée) consistait à creuser dans l'argile salée une fosse ou citerne et à remplir celle-ci avec de l'eau. Lorsque l'eau avait dissous tout le sel, on la puisait et on l'évaporait dans des chaudières. L'eau salée, après avoir été extraite des chambres de lessivage, est amenée dans des réservoirs où on l'abandonne à elle-même pendant quelques jours pour qu'elle se clarifie avant qu'on la soumette à l'évaporation. L'exploitation des eaux salées saturées au moyen de *trous de sonde* se distingue de la préparation des eaux salées saturées dans les chambres de lessivage. Les premières proviennent d'une source salée courante ou d'un réservoir d'eau salée creusé dans la roche saline, ou enfin elles sont formées par de l'eau de mine qui a dissous du sel gemme dans la mine, ou bien encore par de l'eau venant de l'extérieur et dirigée sur le gisement salin. Il est évident que chaque trou de sonde, qui représente la branche perpendiculaire d'un tube communiquant dont l'autre branche est formée par les sources inclinées vers l'horizon, constitue un véritable puits artésien ; ces sources sont mises en communication au moyen d'un trou de sonde avec la surface de la terre, avant la terminaison de leur trajet naturel. La force *nécessaire* pour faire monter l'eau salée dépend de la hauteur à laquelle la source s'élève dans le trou de sonde. Si la force d'ascension est assez grande pour que l'eau puisse non-seulement monter jusqu'à l'orifice du trou de sonde, mais encore s'élever au moyen d'un ajutage au-dessus de la surface de la terre, l'emploi d'une pompe élévatrice devient inutile. L'eau qui sort des trous de sonde est généralement troublée par des particules d'argile salée et de gypse qui s'y trouvent suspendues. C'est pourquoi on doit la laisser se clarifier quelque temps dans des réservoirs avant de l'évaporer. Pour conduire l'eau salée, on emploie des tubes de bois ou de fonte ; autrefois on se servait aussi de tubes de plomb¹.

¹ A Berchtesgaden, l'eau salée des chambres de lessivage qui est en excès est amenée à Reichenhall, puis mélangée avec les eaux des sources salées de cet endroit et transformée

Suivant la nature des impuretés des eaux salées, on divise celles-ci en deux classes : les *eaux salées de la première classe* renferment des sulfates (du sulfate de magnésium, quelquefois aussi du sulfate de sodium), les *eaux salées de la deuxième classe* contiennent, indépendamment du chlorure de sodium, du chlorure de calcium et du chlorure de magnésium. Les eaux salées, principalement celles qui coulent à travers des tourbières ou des dépôts de houille ou qui viennent au jour en traversant l'un ou l'autre de ces terrains, renferment des *substances organiques colorantes* (acide humique, acide apocrénique).

Extraction du sel des eaux salées. — L'extraction du sel des eaux salées comprend deux opérations :

- a. L'enrichissement des eaux salées,
 - α . par augmentation de la teneur en sel,
 - β . par diminution de la teneur en eau;
- b. L'évaporation de l'eau salée enrichie.

a. *Enrichissement des eaux salées.* — Les eaux des sources salées naturelles contiennent rarement assez de sel pour qu'elles puissent être soumises immédiatement à l'évaporation. De là résulte la nécessité d'augmenter leur richesse saline (d'enrichir l'eau salée), ce qui peut avoir lieu (α) en y dissolvant du sel (sel gemme), qui souvent ne peut pas être employé à l'état naturel et doit par conséquent être soumis à l'opération du raffinage, ou bien (β) en diminuant la teneur en eau sans emploi de combustible. L'enrichissement de l'eau salée peut avoir lieu soit avec du sel gemme, soit avec du sel marin, soit avec de l'eau salée saturée artificielle, en outre le dissolvant peut être de l'eau de source salée faible, de l'eau de mer, ou bien de l'eau salée non saturée provenant de trous de sonde ou de chambres de lessivage. Si pour l'enrichissement de l'eau salée naturelle on emploie en même temps du sel gemme et la graduation, ce qu'il y a de plus convenable c'est de placer le sel gemme qui doit servir pour l'enrichissement au-dessous du mur de fagots de la dernière section.

L'enrichissement d'une eau salée par diminution de sa teneur en eau se nomme *graduation de l'eau salée*. Cet enrichissement peut avoir lieu par réfrigération (graduation par le froid) ou par évaporation de l'eau (graduation proprement dite). La *graduation proprement dite* par évaporation d'une partie de l'eau comprend : a. la *graduation par le soleil*; b. la *graduation par écoulement*; c. la *graduation sur couvertures*; d. la *graduation sur les épines*.

La *graduation par le soleil* est employée pour l'extraction du sel marin dans les marais salants et elle a lieu aussi dans les lacs de la Russie, desquels le sel est séparé simplement par évaporation de l'eau à l'aide de la chaleur

en sel dans les trois salines de Reichenhall, de Traunstein et de Rosenheim. La longueur du tuyau de conduite qui va de Berchtesgaden à Reichenhall et à Rosenheim s'élève à 100 kilomètres, à quoi il faut ajouter une longueur de près de 12 kilomètres pour un tube partant du point de bifurcation près de Hammer et se dirigeant vers Traunstein, de telle sorte qu'une conduite d'eau longue de près de 112 kilomètres est devenue nécessaire pour établir la communication entre toutes les salines de la Bavière méridionale.

solaire. Si l'on continue la graduation par le soleil jusqu'à la séparation du sel, on nomme *sel solaire* le sel ainsi obtenu. La *gradation par écoulement*, méthode d'évaporation essayée à Reichenhall, consiste à faire passer lentement l'eau salée à graduer dans des séries de boîtes disposées les unes au-dessous des autres, en forme d'escalier. L'eau salée est par conséquent élevée dans la série supérieure des boîtes, de cette série elle s'écoule dans une deuxième, puis dans une troisième, dans une quatrième, etc., jusqu'à ce qu'enfin elle arrive dans la série inférieure, d'où elle tombe dans un bassin pour être soumise à l'évaporation par ébullition ou à une nouvelle concentration par écoulement. L'avantage de la graduation par écoulement sur la

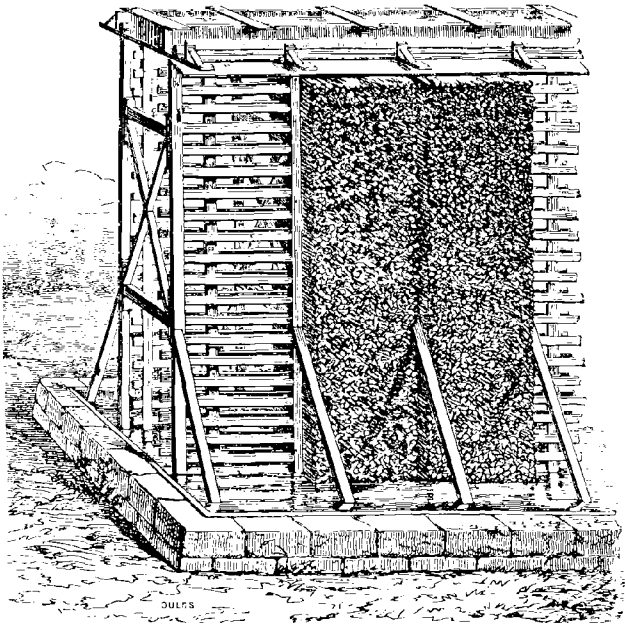


Fig. 102. — Bâtiment de graduation.

gradation par le soleil consiste en ce que dans la première l'évaporation est plus rapide. La *gradation sur couvertures* n'est pas une méthode particulière de graduation ; c'est une opération accessoire, qui consiste à faire écouler lentement l'eau salée qui doit être amenée dans le réservoir sur la surface inclinée qui forme la couverture de celui-ci. Dans les jours pendant lesquels le soleil luit, l'enrichissement de l'eau salée ainsi obtenu peut être très-considérable. On a en outre proposé la *gradation sur cordes*, dans laquelle on fait couler l'eau salée sur des cordes, comme cela a lieu à Moustiers, en Savoie. Si à la place des cordes on emploie des bandes de toile, la graduation se nomme *gradation sur coulisses*.

La graduation sans emploi du feu la plus importante est la *gradation sur les épines*. Les *bâtiments de graduation* (fig. 102) se composent d'un écha-

faudage de poutres dont les intervalles sont garnis avec des fagots d'épines (épines noires, *Prunus spinosa*). Chaque mur d'épines, dont la longueur est en rapport avec l'importance de la saline, se trouve au-dessus d'un réservoir étanche (le *bassin*) construit avec des planches épaisses et destiné à recevoir l'eau salée graduée qui a traversé les épines. La partie supérieure des bâtiments de graduation est quelquefois munie d'un toit. Une caisse étanche (le *réservoir de graduation*), dans laquelle arrive l'eau destinée à être graduée, occupe le sommet du bâtiment de graduation dans toute sa longueur. Le réservoir de graduation est muni de robinets (les *robinets du réservoir*), desquels l'eau salée s'écoule dans des rigoles percées de trous; par ces trous l'eau salée arrive sur les épines. A l'aide des positions différentes que l'on peut donner aux robinets on peut graduer la vitesse de l'écoulement de l'eau salée du réservoir de graduation. Une disposition particulière permet lors du changement de direction du vent de conduire l'eau salée sur le côté opposé du mur de fagots. On emploie dans les salines comme force motrice pour monter l'eau salée sur les bâtiments de graduation ainsi que pour emmener l'eau salée après sa chute des roues hydrauliques, des machines d'extraction, des machines à vapeur et des moulins à vent. On fait passer plusieurs fois l'eau salée à travers les bâtiments de graduation. La teneur en sel de l'eau salée peut au moyen de la graduation être portée jusqu'à 26 pour 100, bien qu'on n'atteigne ce point que dans un petit nombre de salines.

La graduation dans les bâtiments n'est pas seulement un procédé d'enrichissement, elle constitue aussi une *méthode de purification*, parce que une partie des sels autres que le chlorure de sodium reste sur les épines sous forme d'un dépôt. Les propriétés de ce dépôt dépendent de la composition de l'eau salée, composition qui est cependant assez constante. Le plus souvent le dépôt n'est formé que par du sulfate de calcium, et dans les parties supérieures du mur d'épines il renferme en outre du carbonate de calcium, si l'eau salée contenait une grande quantité de ce sel en dissolution. Si au bout de quelques années le dépôt est trop épais, on doit enlever les épines et en mettre d'autres à leur place. Séché et pulvérisé, ce dépôt est employé comme engrais. Dans les bassins qui reçoivent l'eau salée graduée il se dépose un limon qui se compose de sulfate et de carbonate de calcium et d'hydrate de peroxyde de fer. La graduation par les bâtiments a dans ces derniers temps beaucoup perdu de son importance depuis que les trous de sonde fournissent des eaux salées presque toujours propres à être soumises à l'évaporation.

b. Évaporation de l'eau salée. — En procédant à l'évaporation, on se propose de préparer la plus grande quantité possible de sel pur et sec avec le moins de combustible possible. Les plus anciens appareils évaporatoires consistaient en vases analogues à des chaudières. Maintenant on emploie des *chaudières évaporatoires* (appelées *poêles*) faites avec des plaques de tôle forgées et rivées, dont la longueur est égale à 10 mètres et la profondeur à 60 centimètres. Elles reposent soit sur des piliers en maçonnerie, soit sur les murs qui forment le fourneau. Les chaudières sont munies d'une cheminée, qui

débonche à la partie supérieure du toit et conduit la vapeur d'eau dans l'air. L'eau salée que l'on introduit dans la chaudière contient 18 à 26 pour 100 de sel, suivant que c'est de l'eau salée naturelle graduée ou de l'eau de trou de sonde; les chaudières sont remplies avec le liquide jusqu'à une hauteur de 50 centimètres.

Dans beaucoup de salines l'évaporation comprend deux opérations :

α. Évaporation de l'eau à la température de l'ébullition jusqu'à la saturation de l'eau salée.

β. Évaporation de l'eau salée saturée bouillante, afin que le sel se sépare en cristaux.

L'évaporation est continuée sans interruption pendant plusieurs semaines. Il se sépare du sulfate de calcium et du sulfate de sodium, soit sous forme d'écume, que l'on enlève, soit sous forme de dépôt, que l'on retire avec un rable. Lorsqu'il se produit à la surface de l'eau salée en ébullition une pellicule saline, le liquide est saturé et l'on procède à la deuxième opération. Pendant celle-ci la température de l'eau salée est maintenue à 50°. La pellicule saline qui a pris naissance à la surface du liquide, tombe au fond sous forme de petits cristaux, il se forme une nouvelle pellicule et ainsi de suite, jusqu'à ce qu'enfin il ne se produise plus de pellicule ou seulement une très-mince. A ce moment le sel cristallisé est enlevé avec des pelles et porté dans des paniers coniques en osier (*porte-sel*), qu'on laisse égoutter sur une charpente supportée par la cheminée, jusqu'à ce qu'il ne s'écoule plus rien; ensuite on dessèche le sel dans les *étuves*, qui se trouvent dans le grenier de la saline, et enfin on l'introduit dans des tonneaux.

La quantité d'eau mère qui reste, après une période d'évaporation de deux, trois ou plusieurs semaines, est très-petite par rapport à la quantité de l'eau salée évaporée. Autrefois cette eau mère était généralement rejetée ou employée en bains. Maintenant on s'en sert pour préparer du chlorure de potassium, du sulfate de sodium, du sulfate de magnésium, de l'eau de Sedlitz artificielle et même du brome, comme cela a lieu dans quelques salines (Schönebeck et Kreuznach). On comprend facilement qu'on ne puisse pas extraire d'une eau salée tout le sel qu'elle renferme réellement, parce que pendant l'évaporation des matières étrangères se séparent sous forme d'*incrustations*, et qu'en outre, une certaine quantité du sel reste dans l'eau mère. La perte ainsi occasionnée et celle qui se produit par dispersion lorsqu'on retire des chaudières le sel cristallisé et qu'on le transporte dans les étuves et dans les magasins, constituent ce que l'on désigne sous le nom de *perte d'évaporation*. Cette perte s'élève :

dans les salines de Reichenhall, à	8	pour 100
— de Traunstein, à	8	—
— de Rosenheim, à	8	—
— de Schönebeck, à	9,25	—

Pour l'eau salée des trous de sonde la perte est, il est vrai, plus faible, mais elle s'élève encore à 4 ou 6 pour 100.

Dénaturation du sel. — Dans les pays où l'extraction du sel se fait en régie et est plus ou moins monopolisée, le sel destiné à l'industrie et à l'agriculture est livré à un prix inférieur, mais après avoir été dénaturé, afin qu'il ne puisse pas être employé pour la consommation domestique. D'après les instructions données par le Conseil de l'Union des douanes allemandes, du 1^{er} août 1872, sur la *dénaturation du sel*, les matières suivantes ont été désignées pour être mélangées au sel, dans tous les États du Zollverein : pour le sel destiné à l'alimentation du bétail et pour celui qui doit être employé comme engrais, on ajoute 1/4 pour 100 de peroxyde de fer ou de craie rouge, plus 1 pour 100 de poudre d'absinthe, si c'est du sel obtenu par évaporation, et 1/2 pour 100 de la même poudre si c'est du sel qui doit servir à préparer du sel pour l'alimentation du bétail. La poudre d'absinthe peut aussi être en partie remplacée par une quantité double de déchets de foin dans un état de division très-grande ; cette substitution doit être faite de telle sorte qu'au sel obtenu par évaporation on doive encore ajouter 1/4 pour 100 au moins de poudre d'absinthe, et au sel gemme, au moins 1/8 pour 100 de cette même poudre. Pour le sel gemme, on peut ajouter, au lieu de 1/2 pour 100 de poudre d'absinthe, 1/4 pour 100 de charbon de bois. [En Autriche, on se borne à ajouter au sel ordinaire 12 pour 100 de poudre de gentiane et 1/2 pour 100 de poudre de charbon.] La dénaturation du sel destiné à l'industrie doit avoir lieu en ajoutant 5 pour 100 de sulfate de sodium calciné, ou 11 pour 100 du même sel cristallisé, ou enfin 5 pour 100 de kiésérite et 1/2 pour 100 de charbon de bois moulu ou de cendres. En outre, les fabriques de produits chimiques, les fabriques de savon, les tanneries, etc., peuvent, avec autorisation, employer, pour dénaturer le sel, des substances autres que celles dont il vient d'être question et qui conviennent particulièrement à ces industries (poudre de savon, huile de palme, huile de coco, huile de foie de morue, sulfate de fer, sulfate de cuivre, acide phénique, bichlorure d'étain, alun). Dans le grand-duché de Hesse, on emploie depuis 1870, pour dénaturer le sel destiné à l'affinage du fer, 10 pour 100 de peroxyde de manganèse, ou 3 pour 100 d'acide sulfurique concentré, étendu avec 4 parties d'eau ; pour la fabrication des limes on ajoute au sel 5 pour 100 de poudre de corne ou 2 1/2 pour 100 de poudre de corne avec 2 1/2 pour 100 de photogène, ou 35 1/2 pour 100 de poudre de cuir.

Propriétés du sel marin. — Le sel marin cristallise en cubes incolores ou en cristaux dont la forme peut être rapportée à la forme cubique. Suivant la grosseur des cubes, on distingue le sel à gros grains, le sel à grains moyens, et le sel à grains fins, et l'on distingue, en outre, le sel à grains doux et le sel à grains aigus. Le premier est constitué par des cubes bien formés, et pour cette raison, il est rude et piquant au toucher. Le sel doux se compose en partie de petits cristaux lamellaires et en forme d'aiguilles, et on peut le rouler en boules avec les mains, tandis que les particules du sel à gros grains aigus se séparent dès que la compression cesse. La grosseur des cristaux dépend du temps qu'a duré l'évaporation de l'eau salée ; on peut

par conséquent, en activant ou en ralentissant l'évaporation, préparer du sel cristallisé en grains de la grosseur que l'on désire. Si l'on veut avoir du sel à gros grains, la précipitation des cristaux qui se séparent à la surface de l'eau salée doit être ralentie en abandonnant le liquide au repos. Le sel désigné en Allemagne sous le nom de *sel du dimanche*, qui se sépare dans les chaudières le dimanche et les jours de fête, jours pendant lesquels l'évaporation est suspendue, est un sel à gros grains. Le sel marin tout à fait pur n'est pas hygroscopique ; dans le sel ordinaire obtenu par évaporation, il n'y a que les chlorures de magnésium et de calcium qui rendent le sel hygroscopique. La teneur en eau du sel s'élève à 2,5 à 5,5 pour 100. Lorsqu'on chauffe le sel marin au rouge, il décrépète, parce que l'eau mère renfermée entre les lamelles des cristaux dégage de la vapeur d'eau et brise les cristaux. Le sel fond au rouge clair en donnant un liquide oléagineux incolore ; au rouge-blanc il se volatilise sans altération. Le sel marin est facilement soluble dans l'eau ; 100 parties d'eau dissolvent à la température de 12° 55,91 parties de sel marin. Le sel marin offre cette particularité de ne pas être beaucoup plus soluble dans l'eau bouillante que dans l'eau froide.

Pour indiquer la proportion relative du sel marin et de l'eau qui se trouvent dans une eau salée, on emploie l'expression de *richesse centésimale*. Une eau salée à 15 pour 100 se compose, par conséquent, pour 100 parties en poids, de 15 parties en poids de sel marin et de 85 parties en poids d'eau. La richesse centésimale d'une eau salée peut être déduite du poids spécifique, d'après le tableau suivant, revu par Gerlach (1859) :

RICHESSE CENTÉSIMALE	POIDS SPÉCIFIQUE	RICHESSE CENTÉSIMALE	POIDS SPÉCIFIQUE	RICHESSE CENTÉSIMALE	POIDS SPÉCIFIQUE
1	1,0075	7,5	1,0565	16	1,1206
1,5	1,0115	8	1,0605	17	1,1282
2	1,0151	8,5	1,0641	18	1,1357
2,5	1,0188	9	1,0679	19	1,1433
3	1,0226	9,5	1,0716	20	1,1510
3,5	1,0264	10	1,0754	21	1,1585
4	1,0502	10,5	1,0792	22	1,1675
4,5	1,0559	11	1,0829	25	1,1758
5	1,0577	11,5	1,0867	24	1,1840
5,5	1,0445	12	1,0905	25	1,1922
6	1,0452	13	1,0980	26	1,2009
6,5	1,0490	14	1,1055	26,59	1,2045
7	1,0526	15	1,1132		

Usages du sel marin. — Les applications très-nombreuses et très-importantes du sel marin sont si connues, qu'il est à peine besoin d'en donner ici une indication détaillée. Le sel n'est pas seulement employé comme aliment (un homme du poids de 75 kilogrammes contient 500 grammes de sel marin et en consomme annuellement 7^k,75), il sert aussi en agriculture et pour l'alimentation du bétail, pour la préparation de la soude, du chlore, du sel ammoniac ; on l'emploie également dans la mégisserie (pour la préparation

du mordant d'alun), dans la tannerie (pour préparer les peaux à l'épilage), dans le grillage chlorurant des minerais d'argent (dans l'amalgamation et dans le procédé *Augustin*), dans la fabrication de l'aluminium, pour la préparation du sodium, pour le salage du savon, pour vernir les poteries (si l'on fond ensemble du sel marin et de l'argile ferrugineuse, le sodium s'oxyde aux dépens du fer en passant à l'état de soude, qui se combine avec l'alumine et la silice et donne naissance à un vernis, tandis que le fer s'unit avec le chlore et le volatilise sous forme de perchlorure de fer), pour conserver les bois destinés à la construction des navires et les traverses de chemins de fer, pour saler le poisson, la viande et le beurre (le beurre salé avec du sel marin additionné de 2 pour 100 de chlorure de calcium se conserve beaucoup mieux que salé avec du sel pur; pour employer le chlorure de calcium, on humecte le sel marin avec une solution très-concentrée du sel de chaux).

La *production* du sel s'est élevée en 1874 aux chiffres suivants :

Angleterre.	1,840,000,000	kilogr.
Russie.	1,250,000,000	—
Autriche-Hongrie.	600,000,000	—
France	650,000,000	—
Italie	550,000,000	—
Portugal et Espagne	700,000,000	—
Empire d'Allemagne	600,000,000	—
Suisse.	55,000,000	—

[En France, la consommation moyenne du sel se répartit à peu près de la manière suivante :

Alimentation.	370,000,000	kilogr.
Industries chimiques (fabrication de la soude, etc.).	50,000,000	—
Pêche et salaison sur mer.	67,000,000	—
Total.	487,000,000	kilogr.
Exportation et restes en magasin.	463,000,000	kilogr.

Les sels de l'Ouest entrent pour près de 40 pour 100 dans la consommation, les sels du Midi pour 50 pour 100, les sels de l'Est et de Bayonne pour 30 pour 100. A Paris, la consommation en sels gris et raffinés s'est élevée, en 1874, à 42,529,884 kilogrammes.]

FABRICATION DE LA SOUDE

(Soude ou carbonate de sodium, $\text{Na}_2\text{CO}_3 = 106$; 58,5 de soude et 41,5 d'acide carbonique pour 100.)

Généralités. — Toute la soude dont se sert l'industrie provient de trois sources différentes : on emploie

α. De la soude native, ou

β. De la soude extraite de végétaux (de la betterave à sucre, des plantes à soude et des algues marines), ou enfin

γ. De la soude préparée par voie chimique, en transformant en cette substance certaines combinaisons du sodium (sel gemme, sel de Glauber, azotate de sodium, cryolithe), qui se trouvent en grande quantité dans la nature, et cette transformation est accompagnée de la préparation de produits secondaires, tels que, par exemple, l'acide chlorhydrique, le chlorure de chaux, le soufre, le nitrate de potassium, l'alun, l'aluminate de sodium, l'hyposulfite de sodium.

α. SOUDE NATIVE.

Gisements de la soude native. — Dans la nature, on trouve la soude faisant partie des éléments d'un grand nombre de sources minérales ; ainsi on la rencontre dans l'eau de Karlsbad¹, de Burtscheid, près d'Aix-la-Chapelle, de Vichy, en France, dans l'eau des geysers d'Islande, sous forme d'efflorescences sur les roches volcaniques, la trassoïte et le gneiss (comme à Bilin en Bohême), par exemple ; on la trouve aussi en grandes quantités et en dissolution dans l'eau des lacs natrifères sous forme de sesquicarbonate de sodium ($\text{Na}^2\text{CO}^3 + 2\text{NaHCO}^3 + 2\text{H}^2\text{O}$). L'Égypte, l'Afrique centrale (principalement la province de Munio, dans le royaume de Bornu, comme l'indique le docteur Barth), les plaines qui bordent la mer Caspienne et la mer Noire, la Californie (où se trouve le lac Owen), le Mexique et plusieurs États de l'Amérique méridionale, possèdent des lacs natrifères. Dans la grande plaine de Hongrie, du carbonate de sodium s'effleurit pendant la saison chaude sous forme d'une couche cristalline, soude brute ou *Széksó*², qui est recueillie et livrée au commerce³. La soude égyptienne porte le nom de *Tro-Na* (d'où le nom de *natron* donné au carbonate de sodium). En Colombie, où la soude est appelée *urao*, on extrait cette substance d'un lac, qui est distant de la ville de Mérida de 48 milles anglais, et qui est situé dans une petite vallée, nommée *la Lagunilla* par les indigènes. Dans la saison chaude, l'urao cristallise et des plongeurs vont le recueillir au fond du lac salé, à une profondeur de 5 mètres, opération dangereuse pour ceux qui l'exécutent. L'extraction du sel dure à peu près deux mois et fournit environ 80,000 kilogrammes de carbonate de sodium. Sous la domination espagnole, qui avait monopolisé l'urao ainsi que le tabac, cette soude était employée à Vénézuëla pour la préparation du *mo* ou suc de tabac épaissi. Dans ces derniers temps, on a découvert dans la Virginie un dépôt de soude native que l'on suppose inépuisable.

Il est probable que le carbonate de sodium des lacs natrifères se forme

¹ La source de Karlsbad met au jour annuellement environ 6,685,000 kilogr. de carbonate de sodium et 10,180,000 kilogr. de sulfate de sodium.

² La récolte de la *Széksó*, en Hongrie, qui, en 1852, montait encore à 850,000 kilogr., s'éleva en 1861 à 400,000 kilogr., en 1864 à 500,000, et en 1869 à peine à 275,000.

³ Alexandrie exporte tous les ans 50,000 quintaux de natron avec une teneur de 31 p. 100 en carbonate de sodium. (Voy. E. Kopp, Les produits chimiques à l'exposition de Vienne, in *Moniteur scientifique*, juin 1875, p. 505.)

par la décomposition du sel marin sous l'influence du carbonate de calcium ; il est possible qu'il prenne aussi naissance aux dépens du sulfate de sodium, qui est réduit par l'action de substances organiques à l'état de sulfure de sodium, lequel est à son tour transformé en sesquicarbonate de sodium par l'acide carbonique dissous dans l'eau. — La soude native est rarement exportée, mais on s'en sert dans les pays où elle est produite, à l'exception du trona égyptien, qui est apporté en grande quantité à Venise pour y être employé à la fabrication des perles de verre. Dans le commerce le trona se trouve mélangé avec du sable du désert et moulé en forme de briques.

β. SOUDE PROVENANT DES VÉGÉTAUX (CENDRE DE SOUDE).

Extraction de la soude des végétaux. — De même que les plantes terrestres enlèvent au sol, parmi les alcalis, la potasse principalement, que l'on trouve sous forme de carbonate de potassium dans la cendre de ces plantes (voyez *Potasse*), de même aussi les plantes qui croissent sur le bord de la mer, dans la mer elle-même, dans les steppes salés, etc., contiennent parmi leurs éléments minéraux plus ou moins de sodium combiné (à l'acide sulfurique, ainsi qu'à des acides organiques), et les combinaisons de ce métal donnent par incinération et lixiviation de la cendre (avec le concours de la chaux qui se trouve dans la cendre) du carbonate de sodium. Indépendamment des espèces d'algues qui végètent dans la mer même, on emploie surtout pour la fabrication de la soude les genres *Statice*, *Chenopodium*, *Mesembryanthemum*, *Salsola*, *Atriplex*, *Salicornia*, etc., que dans ce but on cultive dans certaines régions. Pour extraire la soude de ces plantes, celles-ci sont fauchées, les algues sont portées à terre au moment du reflux et desséchées sur le rivage. Les plantes sèches sont ensuite incinérées dans des fosses. La température doit s'élever assez pour que la cendre entre en fusion et qu'après le refroidissement elle se présente sous forme d'une masse dure, brun-gris et semblable à une scorie. La masse porte le nom de *soude brute* ou de *cendre de soude*. La teneur de la soude brute en carbonate de sodium est très-variable ; elle est comprise entre 5 et 50 pour 100. On la soumet d'abord à la lixiviation et l'on évapore ensuite la lessive. Suivant les différents pays et les différents modes d'extraction, on distingue les espèces de sodes suivantes :

a. *Barille*, soude d'Alicante, de Malaga, de Carthagène, des îles Canaries ; on l'extrait de la barille (*Salsola soda*), qui est cultivée sur les côtes d'Espagne. Elle contient 25 à 30 pour 100 de carbonate de sodium.

b. *Salicorne* ou soude Narbonne ; on l'obtient par combustion de la *Salicornia annua*, que l'on sème et que l'on récolte après le développement de la graine ; elle contient 14 pour 100 de carbonate de sodium.

c. *Blanquette* ou soude d'Aigues-Mortes ; on la prépare avec les plantes marines qui se rencontrent entre Aigues-Mortes et Frontignan : *Salicornia*, *europaëa*, *Salsola tragus*, *Salsola kali*, *Statice limonium*, *Atriplex portulacoides*, etc. ; elle ne contient que 5 à 8 pour 100 de carbonate de sodium.

d. La soude de l'Araxe très-employée dans la Russie méridionale a à peu près la même valeur que la soude-blanquette; elle est préparée en Arménie dans le district de Scharus sur le plateau de l'Araxe.

e. La soude de varechs, que l'on prépare en Normandie et en Bretagne avec différentes espèces d'algues, principalement avec le fucus vésiculeux (*goémon*, *Fucus vesiculosus*), a une valeur encore moindre que l'espèce précédente.

f. Le kelp offre à peu près la même valeur que la soude de varechs; on le prépare sur les côtes occidentales de la Grande-Bretagne (en Écosse, en Irlande et dans les Orcades) avec différentes espèces de salsolacées et d'algues (*Fucus serratus* et *Fucus nodosus*, *Laminaria digitata*), ainsi que dans diverses localités, dans l'île de Jersey, par exemple, où l'on se sert du *Zostora marina*. 24,000 kilogrammes de plantes croissant dans la mer ou sur le rivage, donnent environ 1,000 kilogrammes de kelp, et celui-ci seulement 25 à 50 kilogrammes de carbonate de sodium. Malgré cette richesse si faible en soude, l'extraction du kelp dans les Orcades seulement occupait environ 20,000 personnes, avant l'introduction de la fabrication de la soude au moyen du sel marin. Maintenant le kelp est surtout employé à la préparation de l'iode et du chlorure de potassium (voyez page 291).

g. Parmi les espèces de soude d'origine végétale nous devons également citer la soude provenant de la betterave à sucre, qui se produit en grande quantité à côté de la potasse (voyez page 286) dans le traitement du charbon de vinasse des distilleries de betteraves. Elle contient toujours (d'après les analyses publiées en 1868, par *Tissandier*) quelques centièmes de carbonate de potassium.

γ. SOUDE PRÉPARÉE PAR VOIE CHIMIQUE.

La faible richesse des cendres de soude françaises en carbonate de sodium rendit la France tributaire de l'Espagne pendant de longues années. Toutes les nombreuses méthodes qui furent imaginées par les chimistes français, dans le but de produire avec le sel marin une soude égale à la barille au point de vue du prix et de la qualité, ne conduisirent à aucun résultat, et les grands prix proposés par l'Académie des sciences de Paris, pour la solution du problème, ne furent pas gagnés. Après comme avant la France donna chaque année à l'Espagne 20 à 30 millions de francs pour la soude que celle-ci lui fournissait. La guerre de la révolution étant survenue, l'importation de la soude et de la potasse fut empêchée et toute la potasse que la France produisait était immédiatement consommée par les fabricants de salpêtre et de poudre; ce fut seulement alors que l'on connut et que l'on apprit à mettre en pratique le moyen de préparer la soude d'une manière avantageuse avec le sel marin ou le sel gemme. Le Comité de salut public décréta en 1793 que les indications les plus exactes lui soient communiquées sur toutes les fabriques de soude. Le fabricant *Leblanc* fut un des premiers qui se rendirent à cette sommation, et dans l'intérêt général il fit

connaître les principes sur lesquels il allait se baser pour l'installation d'une fabrique de soude. Son procédé fut regardé par la commission d'examen comme le plus convenable et, jusqu'à l'apparition du procédé par l'ammoniaque, il fut presque exclusivement employé. Depuis que l'extraction du soufre des résidus de soude a donné de bons résultats pratiques, les fabriques de soude sont en même temps des usines pour la préparation du soufre en grand.

Procédé Leblanc. — Le procédé de fabrication de la soude d'après *Leblanc* comprend maintenant quatre phases :

a. Production de sulfate de sodium avec du sel marin ou du sel gemme et de l'acide sulfurique ou de l'acide sulfureux et de l'air ou certains sulfates, notamment la kiésérite, ou par grillage du sel marin et de la pyrite de fer et des sulfures métalliques analogues ;

b. Transformation du sulfate de sodium dans les fours à soude (à l'aide d'un mélange de craie et de menu de houille) en soude brute ;

c. Transformation de la soude brute en soude raffinée (ou en soude caustique) par lixiviation et évaporation ;

d. Extraction du soufre des résidus de soude.

A. Production du sulfate de sodium. — La *production du sulfate de sodium avec le sel marin* se fait ordinairement à l'aide de l'acide sulfurique des chambres. L'importance de la quantité de l'acide sulfurique employé dans ce but ressort de ce fait, que 50 à 75 pour 100 de tout l'acide sulfurique fabriqué servent à la préparation du sulfate de sodium. La méthode employée pour la condensation des vapeurs d'acide chlorhydrique est celle dont on se sert généralement en Angleterre, et qui a été mise en pratique par *Gossage* en 1836. Cette méthode consiste essentiellement dans l'emploi de tours à coke dans lesquelles les vapeurs d'acide chlorhydrique arrivent avec de la vapeur d'eau. Les *tours* ou *colonnes à coke* nommées aussi simplement *condensateurs*, sont des colonnes quadrangulaires d'environ 12 à 14 mètres de hauteur, et d'un diamètre intérieur de 1^m,60; elles sont construites en moellons inattaquables par l'acide chlorhydrique qui sont reliés entre eux au moyen d'un mortier de goudron et d'argile. Une cloison n'atteignant pas tout à fait la partie supérieure, partage les condensateurs en deux compartiments, qui sont tous les deux remplis avec des fragments de coke reposant sur une grille de pierre. De la partie supérieure, de l'eau coule continuellement sur le coke. Les vapeurs acides dirigées sous la grille du premier compartiment montent à la partie supérieure et abandonnent presque tout leur acide chlorhydrique à l'eau qui arrive en sens contraire; elles passent ensuite dans le deuxième compartiment en suivant une marche descendante et enfin elles se dégagent par la cheminée. L'acide chlorhydrique liquide qui a pris naissance se rassemble au-dessous de la grille et est ensuite recueilli. Mais avant les perfectionnements apportés aux fours à sulfate, la condensation de l'acide chlorhydrique dans les colonnes à coke n'était pas complète, de telle sorte que de petites quantités de cet acide se dégageaient dans l'air avec les gaz.

[La condensation de l'acide chlorhydrique s'effectue également dans quelques usines dans des séries de bombonnes en grès contenant de l'eau et formant appareil de Woolf ou bien dans des auges siliceuses (grès des Vosges) disposées en gradins. Ces auges, qui ont la forme de boîtes rectangulaires, sont remplies d'eau jusqu'au tiers de leur hauteur et communiquent entre elles par leur partie supérieure au moyen de tuyaux en poterie coudés. Les gaz arrivent du four à sulfate dans l'auge inférieure et parcourent toute la série ascendante des vases en passant par les tuyaux coudés, tandis que l'eau circule en sens inverse depuis l'auge la plus élevée jusqu'à la plus basse en passant par de petits tuyaux qui établissent communication entre les auges par leur partie inférieure. Le liquide, plus ou moins saturé d'acide chlorhydrique, est reçu dans des bombonnes placées au-dessous de l'auge inférieure. Le système des auges est celui qui fut employé le premier, il fut ensuite abandonné, mais maintenant il paraît devoir jouer de nouveau un rôle assez important (*E. Kopp*). Ces différentes méthodes de condensation sont quelquefois combinées; ainsi, par exemple, on fait d'abord arriver les vapeurs acides dans de longues séries de bombonnes, puis dans une ou plusieurs tours où s'achève la condensation, ou bien, comme à Salyndres, les gaz se rendent dans des auges, traversent ensuite des bombonnes, puis passent dans deux tours et enfin dans une chambre remplie de pierres calcaires sur lesquelles coule constamment de l'eau. A Marseille, où l'on condense l'acide chlorhydrique sans l'utiliser, on fait passer les gaz acides d'abord dans un bassin couvert contenant de l'eau, puis dans un canal voûté long de 500 mètres, qui conduit à une cheminée de 10 mètres de hauteur rempli de pierres calcaires arrosées avec de l'eau; dans cette dernière partie de l'appareil il se forme au contact du calcaire du chlorure de calcium qui est envoyé à la mer.]

Fours à sulfate de sodium. — Les fours à sulfate étaient d'abord des fours à réverbère ouverts, dans lesquels le gaz chlorhydrique résultant de l'action de l'acide sulfurique sur le sel marin, se dégageait avec les produits de la combustion de la houille. Le gaz ainsi étendu et chaud se trouvait par conséquent dans des conditions défavorables à sa condensation lorsqu'il était mis en contact avec de l'eau. En 1836, *Gossage* fit breveter un four à réverbère fermé, qui au commencement et pendant la première phase de la décomposition agissait comme appareil distillatoire et qui plus tard, à l'aide d'un chauffage direct, fonctionnait comme un four ouvert, afin d'achever la transformation du sel marin en sulfate. Par la combinaison de ce four et des condensateurs il parvint à obtenir dans la première phase un acide concentré propre à la fabrication du chlorure de chaux, et dans la deuxième phase de la décomposition un acide peu concentré. En 1859, ce four fut beaucoup perfectionné par *Gamble*; celui-ci paraît du moins avoir été le premier à songer à produire les deux phases de la décomposition dans deux compartiments différents du four. Le principe de ce procédé fut généralement mis en pratique, et pendant longtemps les fabricants de soude se servirent du four représenté par la figure 103. [Ce four est composé des trois

compartiments A, E, G communiquant entre eux par les ouvertures *c* et *d*; cette dernière peut être fermée au moyen du registre en tôle R; en *d* se trouvent également deux carneaux, non visibles dans la figure, qui vont aboutir sous le compartiment G et se continuent en F, F', F'', de manière à établir une communication entre A et le dessous de la sole de G; A est le foyer, E sa grille et H une cuvette contenant de l'eau. Les produits de la

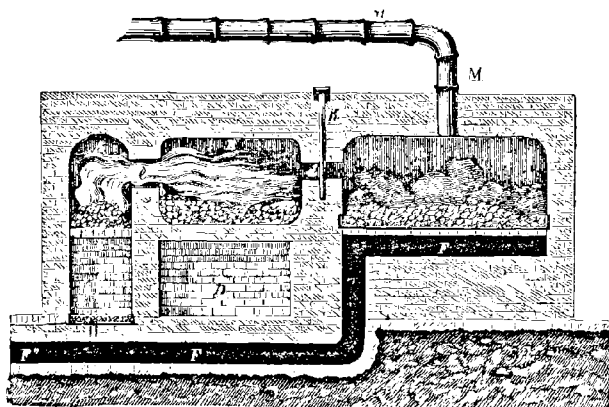
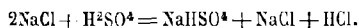


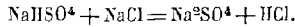
Fig. 103. Four à sulfate ou bastringue.

combustion passent par-dessus l'autel *b*, échauffent E, puis traversent G, si le registre *d* est ouvert, ou bien passent au-dessous de ce compartiment au moyen de carneaux qui se continuent en FF'', si le registre est fermé. D est une *cave*, dans laquelle on fait tomber le contenu de E lorsque l'opération est terminée; enfin, l'acide chlorhydrique produit en G se dégage par le tuyau en poterie MM', qui est en communication directe avec l'appareil condenseur, dans lequel viennent également aboutir les conduits F, F', F''.] Dans ce procédé on faisait tomber le sel marin sur la sole en plomb du compartiment G et l'on faisait couler par-dessus l'acide sulfurique préalablement chauffé. Il se produisait une vive réaction; la moitié ou presque les deux tiers de l'acide chlorhydrique se dégagèrent, et cet acide pouvait être facilement condensé, parce que ses vapeurs n'étaient pas mélangées avec les gaz du foyer. Le produit ainsi obtenu était un mélange de bisulfate de sodium et de sel marin :



Le registre R étant ouvert, on le faisait ensuite passer par l'ouverture *d*, au moyen d'une pelle à long manche, dans le compartiment E, tandis que G recevait, après que l'on avait fermé le registre, une nouvelle charge de sel et d'acide sulfurique. Dans le compartiment E, dont la température était beaucoup plus élevée que celle de G, le mélange de sel marin et

de bisulfate se transformait en acide chlorhydrique et en sulfate neutre :



L'acide chlorhydrique qui se dégageait dans cette dernière réaction était difficile à condenser, parce qu'il était mélangé avec de l'azote, de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone. Malgré les tours à condensation, une partie de l'acide chlorhydrique se dégageait dans l'air, et des appareils très-complicés et des précautions particulières étaient nécessaires pour obtenir avec les fours à sulfate qui viennent d'être décrits une condensation suffisante.

Nouveaux fours à sulfate de sodium. Tous ces inconvénients ont disparu depuis que la construction des fours à sulfate a été perfectionnée de la ma-

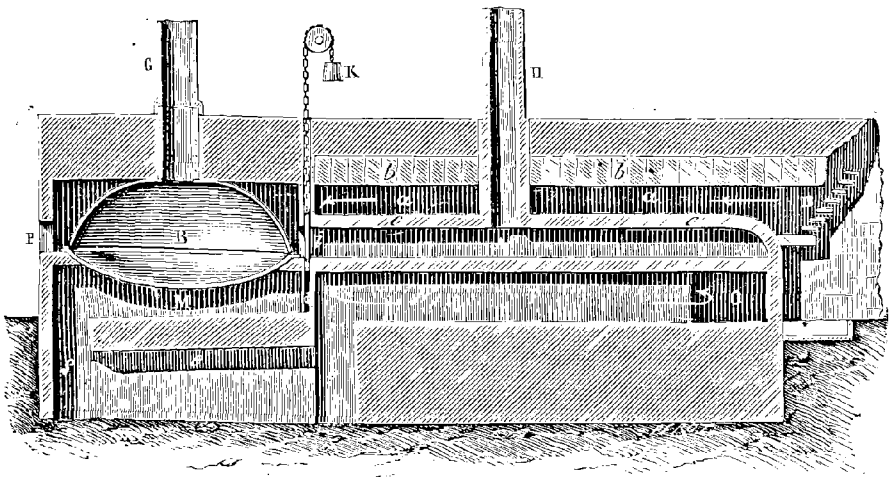


Fig. 104. — Four à moufle et à cuvette pour la fabrication du sulfate de sodium.

nière suivante. Le *nouveau four*, qui est représenté par la figure 104, ne laisse rien à désirer. Il se compose d'un moufle en briques réfractaires A et d'une cuvette en fonte B recouverte d'une voûte en briques; le moufle et la cuvette sont chauffés par un même foyer C, dont les gaz n'arrivent sous la cuvette qu'après avoir chauffé les parois du moufle et perdu ainsi la plus grande partie de leur chaleur; D est une grille à étages, et E le cendrier contenant de l'eau. Les gaz du foyer pénètrent dans le conduit *a*, qui se trouve entre la paroi supérieure *c* du moufle et la voûte du four *b*; ils arrivent ensuite par des carneaux verticaux dans l'espace F ménagé au-dessous de la sole du moufle et partagé en quatre carneaux; les gaz circulent d'abord dans les deux carneaux latéraux et ensuite dans les carneaux du milieu, où ils entrent par l'ouverture O. En sortant des carneaux du milieu, les gaz peuvent, au moyen d'un registre établi en *d*, être dirigés soit en M sous le fond

de la cuvette, d'où ils passent ensuite dans le carneau *s* qui les conduit dans la cheminée, soit directement dans ce dernier carneau par le conduit *ee*. Au moyen du registre mobile *i* fixé à une chaîne munie d'un contre-poids *K*, on peut établir ou fermer à volonté la communication entre le moufle et la cuvette.]

Lorsqu'on veut travailler avec cet appareil, on introduit par la porte P 500 kilogr. de sel marin dans la cuvette en fonte B préalablement chauffée, et ensuite, par un tuyau en plomb traversant la voûte de la cuvette, la quantité d'acide sulfurique nécessaire (l'acide doit avoir un poids spécifique de 1,7)⁴. La masse est remuée de temps en temps avec un rable. Elle s'épaissit peu à peu et au bout de 1 heure 1/2 environ (après que les 2/3 de l'acide chlorhydrique se sont dégagés) elle est devenue assez consistante pour être transportée par le canal de communication *i* (que l'on ouvre en abaissant le contre-poids *K*) dans le moufle en briques A, qui est maintenu au rouge vif, afin que le gaz chlorhydrique se dégage complètement. Si l'on veut dans cette phase de l'opération obtenir un acide concentré, on refroidit le gaz avant sa pénétration dans le condensateur; mais cette précaution est inutile si l'on a l'intention de préparer un acide faible. Comme pendant l'opération la communication entre la cuvette et le moufle est interrompue par le registre *i*, les gaz qui se dégagent des deux parties de l'appareil peuvent être recueillis séparément; ils sortent de la cuvette par le tuyau en poterie G, et du moufle par le tuyau H en briques réfractaires. A l'aide de ces perfectionnements et de condensateurs d'une capacité suffisante et alimentés avec la quantité d'eau nécessaire, la fabrication du sulfate peut être facilement conduite de manière que le voisinage de la fabrique n'en soit nullement incommodé.

Depuis trente ans, *Tennant*, de Glasgow, emploie dans sa fabrique des fours analogues dans lesquels chaque semaine on décompose jusqu'à 500,000 kilogr. de sel marin, et cela au milieu d'une nombreuse population. Grâce à ces perfectionnements, il est possible d'établir des fabriques de soude dans les villes mêmes. Les nouveaux fours, qui en Belgique sont prescrits par la loi, sont fréquemment désignés sur le continent sous le nom de *fours belges*. Malgré tout cela des plaintes s'élèvent encore en Angleterre, dans les districts de fabrication de la soude, au sujet de la condensation insuffisante des vapeurs chlorhydriques.

Depuis quelque temps (1872), on prépare (d'après une patente de *J. Hargreaves* et *T. Robertson*, de Widnes) du sulfate de sodium avec de l'acide sulfureux, et dans ce but on fait arriver de bas en haut, sur du sel marin chauffé à 450°, le gaz sulfureux mélangé avec de l'air et de la vapeur d'eau;

⁴ La quantité de l'acide sulfurique employé pour la décomposition du sel marin est choisie de manière qu'il reste 1 à 3 pour 100 de sel non décomposé. On est alors certain d'obtenir un sulfate complètement neutre; 100 parties de sel marin nécessitent, pour être entièrement décomposées :

95 parties d'acide sulfurique à 60° Baumé	==	1	densité de 1,70.
104 —	à 55°	—	== 1 — 1,62.

ce procédé extrêmement intéressant a donné de très-bons résultats, et, d'après *G. Lunge*, il est déjà employé en grand en Angleterre dans quatre fabriques du Lancashire.

Le sulfate de sodium brut (*salt-cake*) des fabriques anglaises offre en moyenne, d'après *W. Simmonds* (1874), la composition suivante :

Sulfate de sodium.	96,50
Chlorure de sodium.	0,75
Acide chlorhydrique (libre)	0,54
Acide sulfurique (libre).	0,46
Sulfate de calcium	1,00
Oxyde de fer.	0,50
Silice	0,25
Humidité	0,20
	100,00

B. Transformation du sulfate de sodium en soude brute. — Pour transformer le sulfate en soude, on le mélange avec de la craie (quelquefois aussi avec de l'hydrate de chaux) et du charbon, et l'on fond le mélange sur la sole d'un four à réverbère. Les trois matières ne sont mélangées ensemble que superficiellement. Les proportions indiquées par *Leblanc* sont les suivantes :

100 parties de sulfate de sodium,
100 — de carbonate de calcium,
50 — de charbon.

Dans dix fabriques différentes le carbonate de calcium employé pour 100 parties de sulfate varie entre 90 et 121 parties, et le charbon entre 40 et 75. Dans quelques fabriques le carbonate de calcium naturel a été dernièrement (d'après *L. Mond*) remplacé en partie par la chaux des résidus de soude lessivés et désulfurés.

En Angleterre on emploie généralement des fours à réverbère à deux étages (*balling-furnaces*). Autrefois le four était chargé avec les matières pulvérisées et mélangées, tandis que maintenant on préfère employer celles-ci en morceaux, afin d'obtenir un bloc de soude suffisamment poreux, ce qui facilite sa division et favorise la lixiviation. En Allemagne les fours à soude n'ont ordinairement qu'un étage, aussi sont-ils beaucoup plus grands. En Angleterre, le mélange qui a subi une préparation préliminaire dans l'étage supérieur au moyen de la chaleur perdue, ne reste qu'environ une demi-heure sur la sole inférieure, laquelle constitue le four de travail proprement dit (*working-furnace*) et qui est chauffée par la flamme du combustible brûlé sur la grille FF (fig. 405). Dans les fabriques de soude allemandes, le mélange de sulfate de sodium, de carbonate de calcium et de menu charbon est déposé sur la sole M du four (fig. 406) fortement chauffé et soumis à l'action de la chaleur, jusqu'à ce qu'il forme une masse fondue de consistance pâteuse; pendant ce temps, la masse étant brassée continuellement avec de longs rables de fer R, des bulles d'oxyde de carbone vien-

nent crever à la surface et brûlent avec une flamme bleue. Aussitôt que les jets de flamme ont un peu diminué, on retire la masse du four par les ouvertures P, P' ou B; on la porte dans des boîtes de tôle à bords peu élevés,

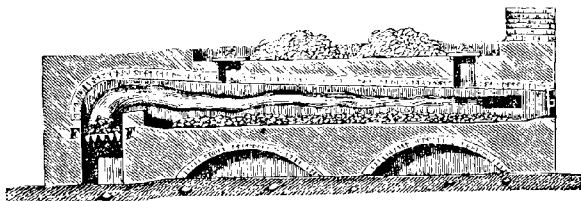


Fig. 105. — Four à soude à deux étages.

qui se trouvent sur le wagon C, et dans lesquelles elle se refroidit. K, K' sont des rouleaux en fonte destinés à faciliter la manœuvre des rables, et F est le foyer séparé de la sole M par le pont de chauffe A. [En France et en Angleterre on emploie aussi des fours à deux soles rectangulaires, d'égale

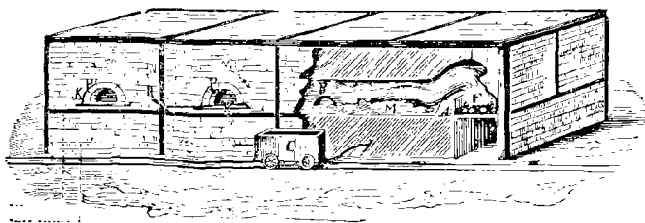


Fig. 106. — Four à soude à un étage.

capacité et à angles arrondis vers la face antérieure. La sole la plus rapprochée du foyer est destinée à la calcination proprement dite, tandis que la seconde, qui est plus élevée de 6 à 10 centimètres, est utilisée pour chauffer préalablement la moitié de la charge totale. Lorsque la transformation de la masse qui se trouve sur la sole de calcination est opérée, on retire la matière du four et on la remplace par le mélange échauffé sur l'autre sole, que l'on charge de nouveau, et ainsi de suite.]

Il est difficile de dire si c'est le procédé anglais ou le procédé continental qui est le plus avantageux. Au point de vue théorique, la méthode anglaise semble mériter la préférence. Comme on ne met en œuvre que peu de substance à la fois (environ 350 kilogr., au lieu de 1,500 à 3,500 comme dans le procédé continental), le travail est moins pénible, la manipulation plus facile, et le mélange reste exposé moins de temps à une chaleur intense, qui pourrait bien entraîner une perte de sodium par volatilisation. D'après les recherches de *Wright* (1867), on perd dans les fabriques anglaises, lors de la transformation du sulfate en soude, 20 pour 100 du sodium contenu dans le sulfate. Cette perte se répartit de la manière suivante :

Sulfate non décomposé.	3,49	p. 100
Combinaisons sodiques insolubles.	5,44	—
Sodium volatilisé.	1,14	—
Sodium resté dans les résidus.	5,61	—
Perte lors de l'évaporation et de la calcina- tion des lessives.	6,56	—
	20,24	p. 100

Même dans les fabriques allemandes, la perte en sodium est considérable, elle est rarement inférieure à 5 pour 100. Comme *A. Scheurer-Kestner* (1870-1873) l'a montré, les sels sodiques ne sont pas réduits en sodium métallique pendant la fusion de la soude brute; la perte provient plutôt en majeure partie de combinaisons sodiques insolubles qui se forment dans les résidus.

Four à sole tournante. — Le *four à sole tournante* (fig. 107) constitue une

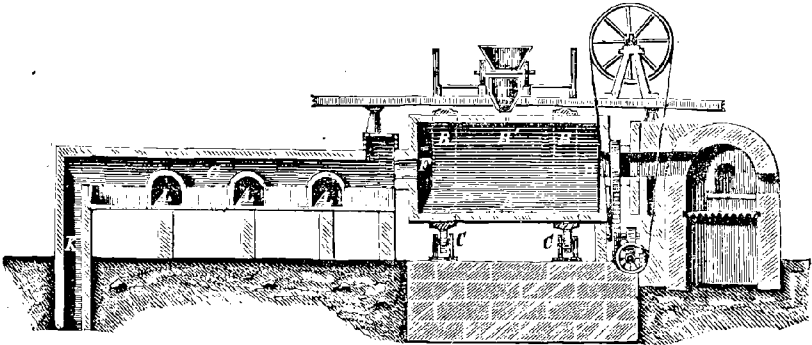


Fig. 107. — Four à sole tournante pour la fabrication de la soude.

espèce particulière de four à soude. En 1853 *Elliot* et *Russel* proposèrent de simplifier la fabrication de la soude par l'emploi d'un four tournant, au moyen duquel le brassage de la masse avec la main devenait inutile. Cette disposition consiste essentiellement en ce que la sole du four est formée d'un cylindre qui peut être tourné autour de son axe horizontal. Plus tard le four fut perfectionné par *Stevenson* et *Williamson*. Dans cette méthode le mélange de sulfate de sodium, de carbonate calcaire et de charbon est introduit dans le cylindre de fer A, qui est revêtu à l'intérieur de briques réfractaires. Extérieurement, le cylindre porte deux bandes saillantes B, B, au moyen desquelles il repose sur deux paires de roues C, munies de rainures correspondantes. Une des deux paires de roues est pourvue d'un axe par la rotation duquel un mouvement rotatoire est communiqué aux roues, qui à leur tour le transmettent au cylindre. La flamme et les gaz du four D arrivent par l'ouverture E dans le cylindre, ils passent ensuite par F dans la chambre voûtée G, où l'on peut pénétrer par les portes LLL, et enfin s'échappent par le renard K dans la cheminée. Lorsque l'intérieur du cylindre

a été chauffé au rouge, on y introduit par une trémie ou un entonnoir H la quantité des matières nécessaires pour une opération et que l'on amène sur le wagon J. Lorsque la chaleur a agi pendant environ 10 minutes sur le contenu du cylindre, on met les roues en mouvement, on fait subir au cylindre une demi-rotation. On le laisse ensuite environ 5 minutes en repos, on lui imprime de nouveau une demi-rotation. On continue de cette façon jusqu'à ce que la masse contenue dans le cylindre entre en fusion, ce qui a lieu au bout d'une demi-heure environ. Le cylindre est alors mis en rotation continue, de manière qu'il fasse un tour en trois minutes. La marche de l'opération est maintenant observée de temps en temps en ouvrant une porte pratiquée dans le cylindre. Lorsque l'opération est terminée, on fait tomber la soude brute du cylindre dans un vase de fer placé au-dessous de celui-ci. L'ouverture B' sert pour remplir et pour vider le cylindre. Les avantages du four tournant sont évidents. Comme on n'a besoin d'aucun instrument pour brasser la masse, le four peut rester fermé; le revêtement intérieur de briques a une grande durée et l'économie de main-d'œuvre est très-considérable. Un cylindre de 3^m,35 de longueur et de 2^m,25 de diamètre décompose 700 kilogrammes de sulfate dans l'espace de deux heures et cela au prix de 2 fr. 60 c. par tonne. Il est évident qu'il ne peut pas y avoir ici de volatilisation de sodium, puisque le four demeure fermé. L'innovation précédente, il est vrai, un peu hardie, a été jugé très-différemment. Quelques fabricants la considèrent comme un perfectionnement important, tandis que d'autres sont d'avis qu'elle est trop coûteuse, que la marche de l'opération est facilement troublée et que celle-ci est difficile à surveiller. Cependant un fait parle d'une manière décisive en faveur du nouveau procédé : dans les *Jarrow chemical Works* (South-Shields), où la sole tournante est employée depuis longtemps, on a établi peu à peu (jusqu'à 1875) dix nouveaux fours d'après le même principe, ce que l'on n'aurait certainement pas fait si le premier four n'eût pas donné des résultats satisfaisants. Depuis quelques années la sole tournante perfectionnée de diverses manières se répand de plus en plus, et depuis 1873 elle est en usage dans la plupart des grandes fabriques de l'Angleterre. [Un four tournant vient également d'être installé dans une des fabriques de *Kuhlmann*, à la Madeleine, près Lille.]

La soude brute présente à peu près la composition suivante :

Carbonate de sodium	45
Sulfure de calcium	50
Chaux caustique.	10
Carbonate de calcium.	5
Corps étrangers.	10
	<hr/>
	100

Des quantités considérables de soude brute sont, notamment en Angleterre, employées sans autre traitement à la fabrication du savon, pour le blanchiment et la fabrication du verre à bouteilles.

C. Transformation de la soude brute en soude raffinée, par lixiviation et évaporation.

a. Lixiviation de la soude brute. La soude brute est décomposée par lixiviation avec de l'eau en une solution de carbonate de sodium et en un résidu insoluble (résidu de soude, marc de soude, chaux de soude). Cent parties de soude brute donnent ainsi :

45,0	parties de substances solubles dans l'eau
et 58,7	— de marc de soude.
105,7 parties.	

Les pains de soude brute anglaise sont en général de couleur foncée et beaucoup plus riches en charbon que la soude des fabriques continentales. Avant la lixiviation, on les expose ordinairement au contact de l'air pendant un ou deux jours (et même dans quelques fabriques pendant dix ou douze jours), non-seulement pour les laisser refroidir complètement, mais encore afin qu'ils s'effleurissent un peu, ce qui facilite le traitement ultérieur.

La méthode de lixiviation *la plus ancienne* consiste à pulvériser la soude brute, à la tamiser, puis à la mélanger dans un tonneau avec quatre fois son poids d'eau. Lorsque les parties insolubles se sont déposées, on décante la solution de soude ainsi obtenue; celle-ci est mélangée avec une nouvelle quantité de soude brute, et l'on répète trois ou quatre fois ce traitement. En même temps la solution décantée du premier tonneau est remplacée par de l'eau pure qui agit de la même façon, et repasse ensuite sur les autres tonneaux. De cette manière la soude brute s'épuise peu à peu de sels solubles. Mais cette méthode, on le conçoit, présente de graves inconvénients; en effet, d'une part, l'action dissolvante de l'eau n'y est point continue, elle ne peut s'exercer qu'au moment même de l'agitation; les quantités dissoutes ne sont, pour cette raison, jamais considérables. D'autre part elle exige beaucoup de main-d'œuvre. Aussi est-elle maintenant partout abandonnée.

La méthode de lixiviation *par filtration simple*, qui n'est point à recommander à cause de la main-d'œuvre qu'elle nécessite, consiste à placer la soude brute dans des cuves en tôle, munies d'un faux fond percé de trous comme un crible, et dans lesquelles on la fait séjourner quelque temps au contact de l'eau. Une série de cuves en tôle A, B, C, D... (fig. 108) mesurant environ 1^m,50 de hauteur, 1^m,80 de largeur et 2 mètres de longueur sont placées côte à côte sur un massif en maçonnerie. Chacune d'elles porte, à 25 centimètres du fond à peu près, un faux fond en bois percé de trous ou en tôle perforée. Un caniveau en bois K placé au-dessus des cuves et maintenu par les ferrures F, F'..., conduit, au moyen des tampons *t*, *t'* et *t''*, le liquide dans les cuves. Ces dernières portent en outre au-dessous du faux fond des robinets, *r*, *r'* *r''*, qui permettent de faire écouler dans un caniveau K' le liquide qu'elles renferment. Les pains de soude brute concassés en morceaux de la grosseur de la tête sont placés sur le faux fond des cuves, où ils subissent plusieurs lavages successifs. Supposons un système de trois

cuves A, B, C, la cuve A étant remplie de soude neuve, la cuve B de soude ayant subi un premier lavage, la cuve C de soude en ayant subi deux. Dans chacune des trois cuves on fait arriver par le caniveau K les petites eaux provenant de lixiviations précédentes. On laisse ces eaux séjourner huit heures dans chacune des cuves. Au bout de ce temps, on fait écouler la lessive (qui marque 50° B.) par r dans le caniveau K'; les lessives beaucoup plus faibles de B et de C s'écoulent en même temps et vont dans un grand réservoir se réunir avec la lessive de A dont elles abaissent le titre à environ 25° B. On

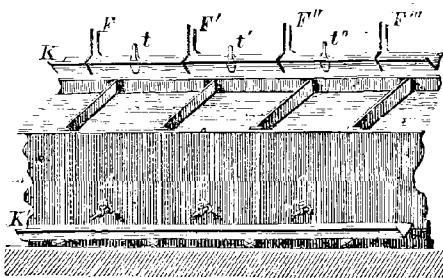


Fig. 408. — Lixiviation de la soude par filtration simple.

verse de nouveau des petites eaux sur A et B et en même temps sur une autre cuve D que l'on vient de remplir de soude neuve; au bout de huit heures on dirige les lessives dans le réservoir, qui renferme déjà celles de la première opération, et ainsi de suite, de telle sorte que l'on peut ainsi obtenir une lessive titrant constamment 25° B. Lorsqu'une cuve a subi trois lavages de huit heures chacun, on termine la lixiviation du résidu avec de l'eau chauffée à 50°. Les liquides ainsi obtenus servent, comme il a été dit plus haut, pour la lixiviation de la soude dans les cuves A, B et C.

L'appareil à lixiviation imaginé par *Clément Désormes* se compose de bassins en tôle établis en gradins (fig. 109). Le nombre des bassins s'élève à 12 ou 15; la figure n'en montre que cinq, A, B, C, D, E. Par des tubes recourbés, qui sont fixés à environ 15 centimètres au-dessus du fond, le liquide peut s'écouler d'un bassin supérieur dans celui qui se trouve immédiatement au-dessous, par conséquent de A dans B, de B dans C et ainsi de suite. Le bassin le plus inférieur E déverse le liquide dans les bassins de repos F, F', qui sont au nombre de six et qui communiquent les uns avec les autres au moyen de tubes adaptés à environ 10 centimètres au-dessous de leur bord supérieur. La soude brute à lessiver finement pulvérisée est mise dans des paniers en tôle percée comme une écumoire *aa*, *bb*, *cc*, etc. Lorsqu'on veut commencer la lixiviation, on remplit les bassins avec de l'eau chaude; deux paniers contenant chacun 50 kilogrammes de soude sont ensuite plongés dans le bassin le plus inférieur E au moyen d'un bâton passé dans leurs anses; au bout de 25 à 30 minutes on retire les paniers, on les plonge dans le bassin D, puis on les remplace en E par deux nouveaux, et l'on continue ainsi de manière qu'au bout de huit heures, s'il y a 14 bas-

sins à lixiviation, non-seulement il se trouve dans le premier bassin A des paniers ayant passé par tous les bassins, mais encore que deux de ces vases *ff* soient retirés de A et mis à égoutter sur *h*. Au bout d'une demi-heure le résidu contenu dans ces vases est vidé dans une brouette, pour être éloigné de la fabrique, tandis que l'on met à égoutter *ee* à la place de *ff*, *dd* à la place de *ee*, et qu'enfin on plonge en E deux vases nouvellement remplis. Chaque fois que l'on plonge deux nouveaux vases dans le bassin le plus bas, on fait couler dans le bassin supérieur A un volume d'eau à peu près égal à celui de la soude. La lessive étant plus lourde que l'eau se rend au fond

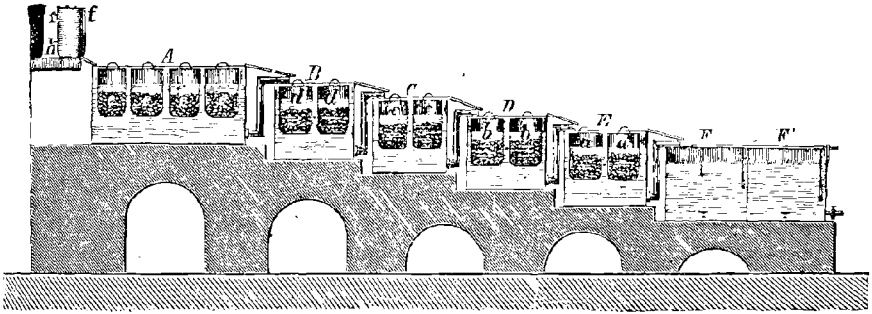


Fig. 109. — Lixiviateur de Clément Désormes.

du bassin ; lorsque celle-ci arrive, elle s'écoule par le tube dans le bassin B qui suit immédiatement, de ce dernier la lessive passe en C, etc., de telle sorte qu'à la fin la solution presque saturée s'écoule de E dans les bassins de repos FF, où les substances en suspension se déposent. La température doit être maintenue dans les bassins à lixiviation à 45 ou 50°, mais pas plus haut, parce que sans cela, comme on dit, le sulfure de calcium éprouve une décomposition. On se sert pour le chauffage de tubes à vapeur, qui débouchent dans les bassins en traversant leurs parois au tiers de la hauteur de celles-ci. Dans les bassins de repos la lessive est aussi chauffée par de la vapeur, afin que le sel ne cristallise pas. Dans ce procédé, où l'on plonge dans des cuves à lixiviation la soude contenue dans des vases percés de trous, les substances à dissoudre ou à lessiver sont placées à la surface du dissolvant ; de cette façon la dissolution est beaucoup facilitée, parce que la lessive concentrée qui a pris naissance ne se rassemble pas autour du corps à dissoudre et n'empêche pas par conséquent l'action ultérieure du dissolvant. Si les paniers ont des dimensions assez considérables pour que, étant pleins de soude, ils ne puissent pas être changés de place directement par les ouvriers, on se sert alors d'un moufle. Le moufle est fixé à un petit chariot qui roule sur un chemin de fer établi au-dessus de la série des bassins à lixiviation. La figure 110 représente sur une plus grande échelle deux bassins à lixiviation établis suivant une disposition un peu différente. Chaque bassin AA est ici divisé en deux compartiments au moyen d'une double

paroi de séparation placée perpendiculairement dans son milieu ; ces compartiments communiquent ensemble par les ouvertures *a* et *b*. Dans l'espace compris entre les deux parois s'ouvrent les tubes à vapeur *hh* ; *gg* sont les tubes de déversement, *nn* les paniers à soude ; ceux-ci sont en tôle

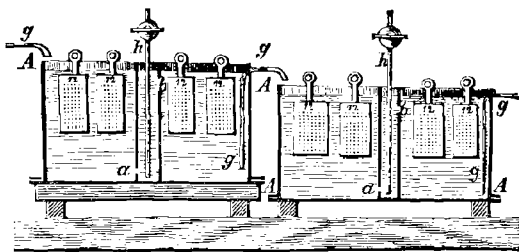


Fig. 110. — Autre disposition des bassins à lixiviation.

et leurs parois latérales sont munies d'oreilles percées, afin de pouvoir y introduire des tiges pour les déplacer. Cette méthode de lixiviation est encore employée dans un grand nombre de fabriques.

D'après les indications de *Dürre*, l'appareil suivant doit encore être préféré à celui qui vient d'être décrit. Quatre bassins en tôle ou en fonte ayant pour dimensions 1^m,60 de longueur, 1^m,60 de largeur et 1^m,65 de profondeur sont disposés en terrasse. Dans chacun de ces bassins on introduit avec la quantité d'eau nécessaire 500 kilogrammes de la soude brute cassée en fragments gros comme le poing. Pendant la lixiviation, qui s'effectue en douze heures, la soude est changée de place quatre fois, c'est-à-dire que toutes les trois heures elle est transportée dans le bassin situé immédiatement au-dessus de celui où elle se trouve, de telle sorte qu'au bout de douze heures le résidu, que l'on considère comme épuisé, est rejeté du bassin supérieur. La lixiviation a lieu à froid dans les deux bassins les plus élevés, à environ 44° dans le troisième et à 56° dans le quatrième. Du bassin le plus haut la lessive s'écoule immédiatement dans le suivant, mais de celui-ci elle est conduite dans un réservoir, où elle est chauffée par de la vapeur ; entre le troisième et le quatrième bassin se trouve également un vase dans lequel la lessive, avant d'arriver dans le quatrième bassin, est portée à 56°. Lorsque toutes les trois heures on ajoute de l'eau dans le bassin supérieur, la lessive s'écoule du bassin inférieur dans un réservoir plus grand avec le degré de concentration le plus convenable (24° Baumé). Quatre séries de bassins ainsi disposés et munis de vases à réchauffer forment un système.

Le problème de la lixiviation de la soude brute a été résolu pour la première fois d'une manière rationnelle et avantageuse au point de vue économique par *James Shanks*, de Sainte-Hélène, près de Liverpool. Le nouveau procédé — la *filtration méthodique* — est basée sur ce fait, qu'une dissolution est d'autant plus dense qu'elle contient plus de sel en dissolution, et qu'une colonne liquide d'une lessive faible d'une certaine hauteur est soutenue par une colonne liquide

moins haute d'une lessive plus concentrée. D'après ce principe, les cuves au nombre de quatre ou huit (fig. 141) sont disposées les unes à côté des autres en une série horizontale; ces cuves sont traversées par un courant d'eau qui lessive la soude et devient ainsi plus dense de cuve en cuve; le niveau du liquide s'abaisse successivement d'une cuve à l'autre, depuis la première, qui contient de l'eau pure, jusqu'à la dernière, de laquelle s'écoule une lessive saturée. Bien que les cuves soient sur un plan horizontal, le niveau du

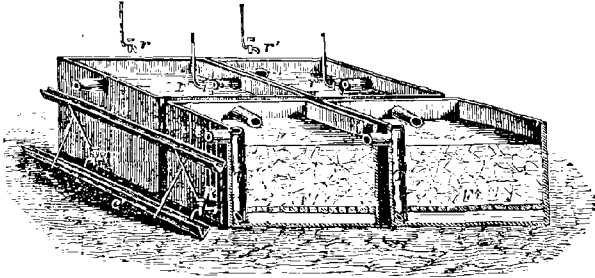


Fig. 141. — Lixiviateur de Shanks.

liquide y est cependant en forme de gradins. Les cuves ont pour dimensions en longueur et en largeur 2^m,60 et en profondeur 2 mètres; elles sont munies d'un faux fond F, qui est en tôle percée de trous et supporté par une grille. Du fond de chaque cuve part un tube en tôle T qui est ouvert aux deux bouts et dont l'extrémité inférieure est coupée en biseau; ce tube s'élève jusqu'en haut de la cuve et porte sur le côté une courte tubulure *t, t'*, qui, comme le montre le dessin, fait communiquer une cuve avec l'autre ou avec le caniveau *c*. Au moyen des tuyaux de conduite *r, r', r'', r'''* munis de robinets, chaque cuve peut être remplie avec de l'eau. A l'aide des robinets R et R' placés au fond de la cuve, la lessive peut être amenée dans le caniveau *c'*. Quatre lavages sont en général suffisants. Considérons maintenant les quatre cuves qui sont représentées dans le dessin. Une des cuves contient de la soude brute qui a déjà subi trois lavages; elle ne renferme par conséquent qu'une petite quantité de sels solubles. Cette cuve (I) reçoit par conséquent les petites eaux qui ensuite, après avoir enlevé à la soude toutes ses substances solubles, arrivent dans la cuve II, dont la soude n'a été lavée que deux fois; la lessive passe alors dans la cuve III, dont le contenu n'a été qu'une seule fois en contact avec de l'eau, et enfin dans la cuve IV chargée de soude brute neuve. De là, la lessive s'écoule dans le réservoir. La cuve I est chargée avec de nouvelle soude brute et en plaçant des bouchons dans les orifices des tubes on change la marche de la lessive comme il est nécessaire. Cette disposition permet à l'ouvrier de choisir deux cuves placées l'une à côté de l'autre pour faire avec l'une une cuve d'entrée et avec l'autre une cuve de sortie. Comme les cuves sont remplies et vidées alternativement, celle qui a été chargée en dernier lieu contient la substance la plus riche

et le liquide le plus saturé, qui est à son maximum de densité et pour cette raison occupe la partie la plus basse de la cuve; il suit de là que cette cuve est, jusqu'à nouvel ordre, la cuve de sortie, de laquelle on extrait la lessive saturée. D'un autre côté, la cuve dans laquelle à ce moment se trouve la masse la plus épuisée contient la lessive la plus faible, et par suite celle-ci occupe le niveau le plus élevé. Cette cuve forme, comme il est aisé de le comprendre, le vase d'entrée pour l'eau pure. Aussitôt que la charge qu'elle renferme est complètement épuisée, on l'enlève et on la remplace par une nouvelle charge; en ouvrant une série de robinets, on transforme cette cuve en une cuve de sortie. En même temps on dirige le courant d'eau froide dans la cuve voisine, etc. Plus une série contient de cuves, moins il faut de temps pour épuiser une quantité de soude déterminée. Il y a cependant des limites pratiques qui ne doivent pas être dépassées, aussi bien pour le nombre des vases à lixiviation que pour la rapidité du courant d'eau. Il suffit que la lessive qui s'écoule ait une densité un peu inférieure à 1,5 (1,27 à 1,286); un hectolitre de la dissolution contient par conséquent 16^k,074 à 17^k,678 de substances solides, ce qui correspond à une richesse d'environ 13,5 pour 100 du poids du liquide. Les avantages du nouveau procédé de lixiviation relativement à son application à la fabrication de la soude sont les suivants : 1° le transport de la soude brute de cuve en cuve n'a pas lieu, parce que la soude demeure dans le même bassin depuis le commencement jusqu'à la fin et l'on a ainsi une grande économie de main-d'œuvre; 2° comme la soude brute reste couverte par le liquide, elle ne se prend jamais fortement en masse comme cela arrive fréquemment dans l'ancien procédé, ce qui rend la lixiviation si difficile; au contraire, le liquide ambiant exerce une pression hydrostatique sur la soude brute, de telle sorte que la masse devient de plus en plus poreuse à mesure que la lixiviation avance, ce qui favorise l'opération et la rend plus complète; 3° le courant descendant du liquide entraîne la partie la plus dense de la solution, de telle sorte que l'opération s'effectue avec une quantité d'eau plus petite, dans un temps moindre et beaucoup plus complètement que si la filtration était ascendante; 4° la rapidité et la continuité de l'opération soustraient avec une très-grande promptitude l'alcali à l'action du sulfure de calcium insoluble et abrègent la durée des réactions graduelles par lesquelles se forment des sulfures métalliques solubles, formation très-nuisible pour le produit; 5° la grande concentration de la lessive ainsi obtenue abrège la durée de l'évaporation, ce qui constitue une économie considérable de combustible.

Les qualités de la *lessive* obtenue par lixiviation de la soude brute et clarifiée par le repos dépendent des qualités de la soude brute, de la durée de l'action de l'air et de l'eau et de la température à laquelle s'est faite l'opération, de telle sorte qu'il n'est pas possible de fournir à cet égard des indications générales. *Kynaston*, *Scheurer-Kestner* et *J. Kolb* ont trouvé que la soude brute ne renferme pas de soude caustique, et que la présence de cet alcali est due uniquement à l'action de la chaux sur le carbonate de sodium en présence de l'eau. Le sulfure de sodium peut aussi se rencontrer dans

une soude préparée normalement, seulement à l'état de traces, mais la quantité de ce sulfure, qui existe dans la lessive, peut varier dans des limites beaucoup plus étendues que celle de la soude caustique, et elle ne dépend que de la méthode employée pour la lixiviation. Le plus souvent c'est du monosulfure de sodium qui est contenu dans la lessive; si du polysulfure prenait aussi naissance, il serait transformé en monosulfure par la soude caustique qui se trouve en même temps dans la lessive. Le fer est dans la soude brute à l'état de peroxyde; c'est seulement lorsqu'on fait agir l'eau qu'il se transforme en sulfure de fer, qui se dissout dans le sulfure de sodium et colore la lessive en vert ou en brun-jaune. La quantité de l'eau que l'on emploie pour la lixiviation de la soude brute est sans influence sur la causticité de la lessive, tandis que la quantité du sulfure de sodium augmente, comme il a été dit plus haut, avec la quantité d'eau, la durée de la digestion et le degré de la température et de la concentration. Ceci est une conséquence de l'augmentation de la quantité du sulfure de calcium dissous, lequel se dédouble au contact de l'eau en sulfure de calcium et en hydrate de chaux; la première combinaison donne alors avec la soude caustique du sulfure de sodium et avec d'autant plus de facilité que la lessive est plus concentrée. Du carbonate de sodium se transforme aussi en sulfure de sodium au contact du sulfure de calcium, et en quantité d'autant plus grande que la solution est plus étendue, que la température est plus élevée et que l'action a été plus longue.

Relativement à la *pratique*, il résulte des travaux de *J. Kolb* que l'on doit lessiver la soude brute rapidement, employer pour cette opération aussi peu d'eau que possible et maintenir la température aussi basse que possible. Ce serait un progrès immense si l'on découvrait un appareil au moyen duquel on pût lessiver la soude brute à froid en quelques heures (et non en quelques jours, comme avec les appareils actuellement employés), et dans lequel il fût possible de n'employer que très-peu d'eau, de manière à obtenir immédiatement des lessives tout à fait concentrées. Ces lessives seraient alors exemptes de sulfure de sodium.

Pour donner un exemple de la composition d'une lessive brute, nous citerons l'analyse suivante d'une lessive provenant de la fabrique de produits chimiques de *Matthes et Weber*, à Duisbourg sur le Rhin. Poids spécifique = 1,25. 1 litre de lessive contient 319^{gr},9 de sels solides, composés pour 100 parties des substances suivantes :

Carbonate de sodium	71,250
Hydrate de soude	24,500
Sel marin	1,850
Sulfite de sodium	0,102
Hyposulfite de sodium	0,569
Sulfure de sodium	0,255
Cyanure de sodium	0,087
Alumine	1,510
Silice	1,186
Fer	traces.
	100,071

Une lessive brute prise dans le bassin de repos de la Rhenania, près d'Aix-la-Chapelle, avait un poids spécifique de 1,252 et contenait par litre 311 grammes de résidu solide.

b. Évaporation de la lessive. — La lessive brute, débarrassée par le repos dans les bassins de clarification de toutes les particules en suspension, renferme comme éléments essentiels du carbonate de sodium et de la soude caustique, en outre du sel marin et d'autres sels de soude en petite quantité. On ne doit pas oublier que la lessive brute contient du sulfure de fer et de sodium, qui est la cause de la coloration du sel de soude. Si les lessives sont évaporées aussitôt qu'elles ont quitté les appareils à lixivation, on favorise la suspension du sulfosel et l'on obtient un sel coloré. Pour favoriser la séparation de cette combinaison de fer qui trouble la marche de l'opération, il est par conséquent absolument nécessaire que les lessives refroidies et peu concentrées soient abandonnées pendant longtemps dans le bassin de clarification. Cependant le sulfosel peut aussi être éliminé par oxydation, comme cela a lieu en Angleterre à l'aide de l'air atmosphérique d'après le procédé de *Gossage*. Comme agents oxydants on emploie également le chlorure de chaux et surtout l'azotate de sodium. On a aussi proposé l'emploi d'un sel de plomb, ou de l'oxyde de cuivre ou du fer spathique. Comme d'après les expériences de *J. Kolb*, le monosulfure de fer est insoluble dans la soude caustique et dans le carbonate de sodium, on peut en ajoutant du sulfate de fer transformer le sulfosel en monosulfure de fer et en sulfate de sodium. Le monosulfure se sépare rapidement et le liquide surnageant complètement incolore donne un sel tout à fait blanc.

Le traitement de la lessive s'effectue de *deux manières différentes*.

α. D'après *une méthode*, la lessive brute est évaporée immédiatement à sec, de telle sorte qu'il ne reste pas d'eau mère. Dans ce cas, on obtient un produit homogène, dans lequel se trouvent inaltérés tous les éléments de la lessive, même la soude caustique.

β. D'après *l'autre méthode*, on évapore la lessive (comme pour la solution de sel marin; voyez page 580) jusqu'à un certain degré; du liquide sursaturé et bouillant le carbonate de sodium se sépare sous forme d'une poudre cristalline (*sel de soude*) constituant un sel avec une molécule d'eau $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$. A mesure que la séparation a lieu, on retire le sel du liquide. Pendant que l'on évapore et que l'on retire le sel, de nouvelles quantités de lessive coulent du réservoir ou de la chaudière placée à un niveau plus élevé, et cela pendant des semaines ou des mois tant que l'on obtient un sel suffisamment pur. Il est aisé de comprendre qu'au commencement de l'opération la quantité du carbonate contenu dans la lessive dépasse de beaucoup celle des autres éléments nommés précédemment, mais qu'avec le temps la proportion devient de plus en plus défavorable. Il résulte de là que le carbonate de sodium qui se sépare pendant la période d'évaporation devient de moins en moins pur, parce que en même temps que le carbonate il se sépare des quantités de plus en plus grandes de sel marin et de sulfate, et que l'eau mère impure qui adhère au sel, en altère de plus en plus la pu-

reté. L'eau mère qui reste à la fin de l'opération (*lessive rouge*) ne contient pour ainsi dire que de la soude caustique et du sulfure de sodium, parce que la présence de ces substances en grande proportion réduit presque à zéro le pouvoir dissolvant de la lessive pour les sels. Le sel de soude retiré du liquide et que l'on a débarrassé aussi complètement que possible de l'eau mère, en le laissant égoutter ou par l'emploi de la force centrifuge, est placé sur la sole d'un four à réverbère chauffé au coke, où on le dessèche et le calcine en ayant soin de le brasser, afin d'oxyder le sulfure de sodium de l'eau mère adhérente, et d'obtenir un produit tout à fait blanc. Le produit est la *soude calcinée*. La qualité de cette soude, sa richesse en carbonate sont très-variables, c'est-à-dire que l'on rencontre dans le commerce des espèces très-différentes de cette soude. Pour obtenir ces différentes espèces de soude, on recueille et l'on met à part le sel qui se sépare aux différents moments de l'évaporation de la lessive. Le sel obtenu en premier lieu fournit la meilleure espèce; lorsqu'on continue l'évaporation, le sel, comme on l'a dit, devient de moins en moins pur, et le fabricant peut préparer autant d'espèces de sodes qu'il le désire. Le plus généralement, les fabricants graduent la richesse de manière que les espèces diffèrent entre elles de 5 pour 100 et ils la garantissent. Une soude qui contient 90 pour 100 de soude alcaline se nomme soude à 90°; une soude d'une richesse de 70 pour 100 en soude alcaline est appelée soude à 70°. Le reste est du

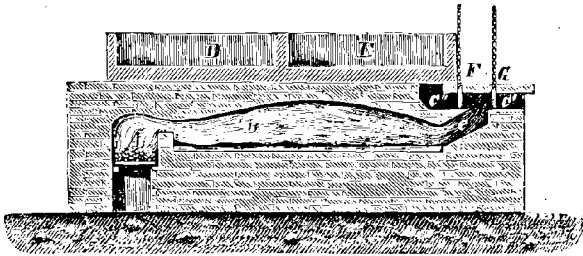


Fig. 112. — Four à réverbère pour l'évaporation de la lessive de soude.

sulfate et du sel marin, avec une petite quantité de sulfure qui a pris naissance pendant la calcination.

Si l'on évapore simplement à *sec* la lessive de soude brute d'après la méthode indiquée plus haut, on se sert d'un four à réverbère (fig. 112). On commence par tasser fortement sur la sole du four une épaisse couche de sel de soude, afin que la lessive à évaporer n'arrive pas au contact des briques. Aussitôt que le four a été porté au rouge sombre par le feu de coke allumé en A, on y fait arriver la lessive évaporée à 35° dans les chaudières D et E. Dès que la lessive arrive au contact du sel de soude chaud, une vive ébullition se produit, la masse s'élève et retombe, et peut être facilement portée à sec. En brassant avec un rable de fer, on obtient le sel pulvérulent. Aussitôt qu'on a obtenu une quantité suffisante de sel, on arrête l'écoule-

ment de la lessive et l'on retire le sel sec du four. Au moyen des registres F, G et des carneaux C, C' et C'' il est possible de diriger les gaz de la combustion soit dans la cheminée, soit sous les chaudières D et E.

J. Brown, en analysant des *sels de soude* préparés par évaporation de la lessive brute, a obtenu les résultats suivants :

	r	rr
Carbonate de sodium	68,907	65,515
Hydrate de soude.	14,453	16,072
Sulfite de sodium.	7,018	7,812
Hyposulfite de sodium.	2,231	2,134
Sulfure de sodium	1,314	1,542
Chlorure de sodium.	5,972	5,862
Aluminate de sodium	1,016	1,232
Silicate de sodium	1,050	0,800
Substance insoluble.	0,814	0,974
	100,000	100,000

Ce sel est ensuite chauffé fortement dans un four à réverbère : par ce moyen le sulfure de sodium est transformé en sulfite de sodium et une partie de l'hydrate de soude en carbonate. Le sel tel qu'il sort du four est prêt à livrer au commerce. Dans les grandes usines de Newcastle et des environs, il est dissous et ensuite traité par l'acide carbonique; le sel ainsi préparé contient peu de soude caustique.

On obtient un produit beaucoup meilleur par l'autre méthode mentionnée plus haut, c'est-à-dire en n'évaporant pas la lessive à sec, mais seulement à un certain degré de concentration, degré auquel se séparent des petits cristaux de sel de soude ($\text{Na}^2\text{CO}^3 + \text{H}^2\text{O}$).

En ce qui concerne le mode d'évaporation de la lessive, deux procédés différents sont aujourd'hui en usage. Dans l'un la chaleur agit à la surface du liquide; l'évaporation s'effectue dans des chaudières quadrangulaires en tôle, qui sont scellées sur la sole d'un four à réverbère⁴. Il se produit une ébullition superficielle vive et la surface du liquide se couvre d'une croûte saline, que l'ouvrier détruit, afin que de nouvelles portions du liquide arrivent sans interruption au contact de la chaleur. De temps en temps le sel tombé au fond est enlevé avec un rable par des ouvertures latérales et mis à égoutter sur un plan incliné. Cette méthode d'évaporation est économique et rapide, mais elle a l'inconvénient de mettre en contact immédiat la lessive alcaline avec les gaz acides de la combustion — acides carbonique et sulfureux, — ce qui permet à la soude caustique de se changer en carbonate et à une partie de ce dernier de se transformer en sulfite, qui plus tard passe à l'état de sulfate par oxydation. Dans le deuxième procédé la chaleur agit sur le fond de la chaudière. Le contact des produits de la combustion avec la lessive est ainsi évité, mais la chaudière s'altère beaucoup plus et il faut des précautions particulières pour empêcher que la formation d'un dépôt d'une couche saline conduisant

⁴ [En Angleterre les chaudières d'évaporation sont souvent placées sous des voutes à la suite des fours à soude, de façon à utiliser la chaleur perdue de ces fours.]

mal la chaleur ne la fasse brûler. *Gamble*, de Sainte-Hélène, emploie, pour éviter ces inconvénients, une chaudière d'une forme particulière dont la section transversale ressemble à celle d'un bateau. Aussi cette chaudière est-elle désignée sous le nom de *chaudière en bateau*. La flamme, ordinairement la chaleur perdue des fours à soude, lèche les parois en pente, dont l'inclinaison facilite l'extraction du sel, que l'on retire de la chaudière de la même manière que le sel marin et qu'on laisse ensuite égoutter.

Que le produit ait été obtenu par la première ou par la deuxième méthode, on l'introduit dans un four à réverbère où il s'oxyde et se combine avec l'acide carbonique; la plus grande partie du sulfure de sodium s'y transforme en sulfite et en sulfate. Le sel de soude ainsi obtenu possède une couleur grise. Pour le purifier, on le dissout par la vapeur dans aussi peu d'eau que possible, on laisse la dissolution se clarifier, on décante le liquide clair et l'évapore de nouveau à sec. De cette manière on obtient un sel de soude complètement blanc (*soude raffinée*). On peut obtenir le produit encore plus pur, si, comme l'indique *Ralston*, on lave méthodiquement le sel impur avec une dissolution froide et saturée de carbonate de sodium; de cette façon les sels étrangers, le chlorure de sodium, le sulfure de sodium et le sulfate de sodium, sont seuls dissous, tandis que le carbonate de sodium reste tout à fait pur.

Comme on l'a dit plus haut, on n'évapore pas généralement à sec, mais seulement jusqu'à un certain degré de concentration, que l'expérience a déterminé, et l'on retire les cristaux qui se déposent. En faisant varier le volume relatif du liquide, on obtient des produits plus ou moins purs. Si par exemple on évapore la lessive ordinaire des vases à lixiviation (d'une densité de 1,286) jusqu'aux $\frac{7}{12}$ de son volume, et si l'on recueille le sel qui se sépare, on obtient un produit qui correspond à un sel de soude raffiné à 57 pour 100. Si ensuite on évapore le reste de la lessive aux $\frac{3}{7}$ de son volume, le sel qui se sépare correspond à une soude à 50 pour 100. Les eaux mères évaporées à sec donnent un produit très-caustique, qui contient toutes les impuretés solubles. *F. Kuhlmann*, de Lille, prépare ces produits fractionnés par simple évaporation de la lessive dans des chaudières graduées. La purification de la lessive brute peut être effectuée sans le secours du feu d'après le procédé indiqué par *Gossage* (1855) : dans ce but, la lessive, qui contient du sulfure de fer dissous à la faveur du sulfure de sodium, est filtrée lentement dans une tour à coke, où le liquide rencontre un courant d'air dirigé en sens inverse; le sulfure de sodium s'oxyde et le sulfure de fer se sépare à l'état insoluble. La composition de la *soude raffinée* est mise en évidence par les analyses suivantes, effectuées par *Tissandier* (1869).

	1	2	3	4	5
Humidité	2,22	3,41	4,15	4,00	0,40
Substances insolubles . . .	0,42	0,22	0,08	—	0,06
Chlorure de sodium	12,48	6,41	3,28	2,11	0,99
Sulfate	8,51	3,25	2,15	1,50	0,55
Carbonate	76,67	87,01	92,34	95,39	98,20
	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>

Les espèces de soude qui contiennent de l'hydrate de soude ont, d'après Tissandier, la composition suivante :

	1	2	3	4
Humidité.	2,10	1,50	2,48	1,58
Substances insolubles . . .	0,12	0,11	0,21	0,09
Chlorure de sodium.	4,32	2,43	3,50	4,11
Sulfate.	8,80	1,62	2,15	2,50
Carbonate.	82,47	88,09	84,54	86,67
Hydrate de soude.	2,11	6,25	7,12	10,25
	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>

Pour préparer la *soude cristallisée* ou les *cristaux de soude*, $\text{Na}^2\text{CO}^3 + 10\text{H}^2\text{O}$ (avec 63 pour 100 d'eau), on dissout la soude calcinée dans l'eau bouillante jusqu'à saturation, on clarifie le liquide en le laissant reposer et on l'abandonne jusqu'à refroidissement dans des vases de fer, où la soude se dépose en gros cristaux. On dissout le sel de soude dans des chaudières coniques en tôle A (fig. 113), dans lesquelles on dirige un courant de vapeur par le tube C. La soude à dissoudre est placée dans des boîtes de tôle D percées de trous comme un crible, qui peuvent être élevées et abaissées au moyen de poulies. Par le tube B, on remplit aux $\frac{3}{4}$ la chaudière d'eau, on y plonge ensuite la boîte D chargée de soude et l'on fait arriver par C un jet de vapeur. La température s'élève rapidement et le sel se dissout. Aussitôt que la lessive marque 30 à 32° Baumé, on la conduit dans des cristallisoirs de tôle mesurant 5 mètres de longueur, 2 mètres de largeur, 0^m,45 de profondeur, et placés dans un endroit bien aéré. Au bout de cinq ou six jours, par une température moyenne, la cristallisation est terminée. Par un trou pratiqué au fond des cristallisoirs on fait écouler les eaux mères, qui servent à fabriquer une soude à bas degré; cela fait, on détache les cristaux adhérents aux parois des vases et on les soumet à une nouvelle cristallisation. Dans ce but, on dissout les cristaux de soude dans une chaudière conique en tôle A (fig. 114), qui est chauffée directement par la flamme du foyer C. Au moyen des carneaux DD la flamme peut circuler tout autour de l'appareil. On remplit celui-ci de cristaux, on fait arriver un peu d'eau par le conduit B et on chauffe. L'eau de cristallisation suffit pour faire entrer tout le sel en fusion. Lorsque ce résultat est atteint, on enlève le feu, on couvre la chaudière avec un couvercle de bois et on laisse le liquide reposer. Lorsque la clarification est terminée, on dirige la lessive au moyen d'un siphon dans un réservoir et de là on la verse dans de petites marmites en fonte de 40 à 50 centimètres de diamètre. Ici commence la cristallisation, qui est terminée au bout de huit jours. La formation des cristaux est beaucoup favorisée par la suspension dans le liquide de baguettes de fer de 6 à 9 centimètres de large. Lorsque l'eau mère a été séparée des cristaux, on place les marmites pendant quelques instants dans une chaudière contenant de l'eau bouillante : les cristaux éprouvant alors un commencement de fusion se séparent des parois de la marmite, de telle sorte qu'il suffit de retourner celle-ci pour que la masse

cristalline se détache en entier. Après avoir fait égoutter la masse, on la brise, on la laisse sécher dans une étuve chauffée à 13 ou 18°, et on l'embarille immédiatement dans la crainte qu'elle ne s'effleurisse.

L'état cristallisé de la soude est toujours une garantie de sa grande pu-

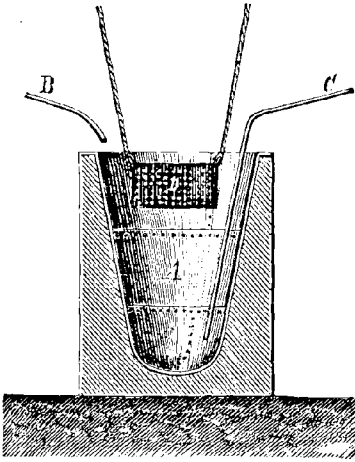


Fig. 113. — Dissolution du sel de soude pour la fabrication des cristaux.

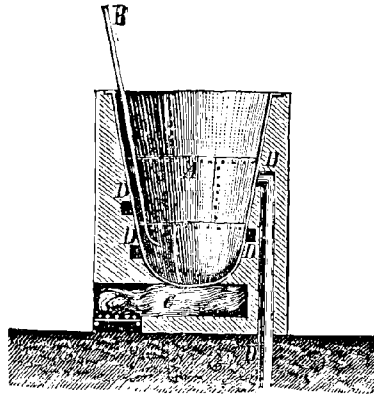
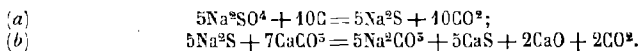


Fig. 114. — Dissolution à feu nu et purification du carbonate de sodium fourni par la première cristallisation.

reté. La grande richesse en eau de la soude cristallisée, qui augmente inutilement le prix du transport, s'oppose à ce qu'elle soit plus généralement employée. Malgré cela, l'usage de cette soude est en Angleterre beaucoup plus important qu'en France et en Allemagne, où, si l'on fait abstraction de ses applications pharmaceutiques, son emploi est exclusivement limité aux cas pour lesquels la présence de la soude caustique dans la soude pourrait être nuisible.

Théorie de la formation de la soude. — Les réactions chimiques, qui dans le procédé de *Leblanc* donnent lieu à la formation du carbonate de sodium, n'ont été mises nettement en évidence que par les nouvelles recherches de *Gossage* et de *Scheurer-Kestner*. Autrefois on admettait, d'après l'explication de *Dumas*, que dans la calcination d'un mélange de sulfate de sodium, de carbonate de calcium et de charbon, ce dernier réduisait avec formation d'oxyde de carbone le sulfate de sodium à l'état de sulfure de sodium, qui ensuite était décomposé par le carbonate de calcium avec formation de carbonate de sodium et d'oxysulfure de calcium, et dégagement d'une partie de l'acide carbonique : (a) $\text{Na}^2\text{SO}^4 + 4\text{C} = \text{Na}^2\text{S} + 4\text{CO}^2$; (b) $2\text{Na}^2\text{S} + 3\text{CaCO}^3 = 2\text{Na}^2\text{CO}^3 + \text{CaO} + 2\text{CaS} + \text{CO}^2$. D'après l'opinion de *Unger*, qui s'accorde dans ce qu'elle a d'essentiel avec celle de *E. Kopp* (1865), le carbonate de calcium, après que le sulfure s'est formé, perd son acide carbonique et il reste un mélange de chaux caustique, de sulfure de sodium et

de charbon, qui se transforme en oxysulfure de calcium et en soude caustique, et celle-ci, par absorption de l'acide carbonique résultant de la combustion du charbon, passe à l'état de carbonate de sodium. Cette dernière opinion est bien celle qui se rapproche le plus de la vérité; seulement, comme l'ont montré *Scheurer-Kestner, Dubrunfaut, J. Kolb et Th. Petersen* (1860-1869), il n'est pas nécessaire d'admettre l'existence d'un oxysulfure de calcium, pour expliquer l'inaction du sulfure de calcium sur le carbonate de sodium, puisque le sulfure de calcium est presque insoluble dans l'eau (12,500 parties d'eau à 42°,6 ne dissolvant qu'une partie de sulfure de calcium). Les résultats obtenus par *Pelouze* (1866) s'accordent aussi avec cette manière de voir. Pendant la formation de la soude dans les fours le carbone *ne se transforme qu'en acide carbonique* :



Cependant, comme durant l'opération et notamment vers la fin de celle-ci de l'oxyde de carbone se dégage du mélange en fusion et brûle avec une flamme bleue (dégagement qui continue même après que le produit a été retiré du four), cet oxyde de carbone, *bien qu'il soit un produit secondaire*, doit être compris dans l'équation. La formation de l'oxyde de carbone est néanmoins d'une grande importance, parce que l'apparition de ce corps permet de reconnaître le moment où la chaleur est suffisamment élevée et la réaction principale terminée. Les recherches de *Unger* ont montré, d'une manière certaine, que dans la réduction du sulfate par le charbon il ne se dégage que de l'acide carbonique et pas d'oxyde de carbone. Par conséquent l'oxyde de carbone ne se forme pas pendant la réduction du sulfate, mais il est le résultat de l'action du charbon sur le carbonate de calcium employé en excès. La réduction du carbonate de calcium ne se produit qu'à une température beaucoup plus élevée que celle de la réduction du sulfate; elle suit cette dernière, c'est-à-dire qu'elle a lieu après la réaction principale. A ce moment le carbonate de sodium est formé.

Il résulte de ce qui précède que dans la *formation de la soude*, il y a *trois phases* à considérer :

α. Réduction du sulfate avec dégagement d'acide carbonique ($\text{Na}^2\text{SO}^4 + 2\text{C} = \text{Na}^2\text{S} + 2\text{CO}^2$) ;

β. Double décomposition entre le sulfure de sodium formé et le carbonate de calcium ($\text{Na}^2\text{S} + \text{CaCO}^5 = \text{Na}^2\text{CO}^5 + \text{CaS}$) ;

γ. Réduction partielle (arrêtée par le refroidissement de la masse) du carbonate de calcium employé en excès par le charbon ($2\text{CaCO}^5 + 2\text{C} = 2\text{CaO} + 4\text{CO}$). Lors de la lixiviation la chaux caustique produite donne lieu à la formation de soude caustique.

Par conséquent, d'après la théorie, on ne devrait employer pour 100 parties de sulfate qu'environ 20 parties de charbon. Mais l'addition de l'excès de carbone (40 à 75 0/0), que l'on a l'habitude de faire, est avantageuse

sous un double rapport : en premier lieu, elle sert pour remplacer le charbon qui, par suite d'un mélange incomplet, n'a pas été transformé en oxyde dans le cours de l'opération; en second lieu, cette addition permet d'observer exactement le moment où la réduction est terminée, parce que le produit doit être soustrait à la chaleur du four, après que le dégagement de l'oxyde de carbone a commencé et avant qu'il ait cessé.

Utilisation des résidus de soude. — Comme on l'a déjà fait remarquer précédemment, le procédé de *Leblanc*, abstraction faite de la soude de kryolithe, de la soude à l'ammoniaque et de la soude qui se produit dans la préparation du salpêtre de conversion, fournit encore la presque totalité des quantités considérables de carbonate de sodium, de soude caustique et de bicarbonate de sodium qui sont actuellement employées. C'est sans doute en grande partie aux résidus (*charrées* ou *marcs de soude*), qui se produisent dans cette méthode de fabrication, que le procédé de *Leblanc* doit d'être préféré à tous les autres; en effet, ces résidus possèdent la précieuse propriété de pouvoir être séparés facilement et complètement par lixiviation de l'alcali contenu dans la soude brute, et cependant ils ont toujours été regardés comme le plus grand inconvénient de cette branche si importante de l'industrie chimique. La grande quantité de soufre, qui est introduite dans la fabrication, passe dans ces résidus, et d'après une communication de *A. Oppenheim*, la valeur du soufre accumulé dans les résidus solides provenant de la fabrique de soude de Dieuze (en Alsace-Lorraine) est évaluée à 3,750,000 francs. Chaque tonne d'alcali ne donne pas moins de 1 tonne 1/2 de résidu sec et les masses énormes produites de cette façon sont ordinairement amoncelées dans le voisinage des fabriques, où elles forment souvent des montagnes d'une hauteur considérable. Ces résidus dégagent, surtout dans les chaleurs de l'été, de grandes quantités d'hydrogène sulfuré, qui exerce sur les habitants du voisinage l'action la plus nuisible; d'ailleurs la pluie et les eaux qui arrivent au contact des résidus donnent naissance à de grandes quantités d'un liquide coloré en jaune plus ou moins intense et contenant du sulfure et du polysulfure de calcium, qui empoisonne l'eau de tous les puits et de tous les cours d'eau où il se rend. Ces inconvénients sont occasionnés par le soufre contenu dans les résidus; la proportion de ce corps ne s'élève pas à moins de 80 pour 100 de la quantité totale du soufre employé dans la fabrication de la soude, ce qui évidemment représente une très-grande perte. Toutes les tentatives et tous les efforts faits pour régénérer ce soufre d'une manière simple et peu coûteuse, et par conséquent pour faire disparaître l'action nuisible et même dangereuse de ces résidus pour la salubrité publique, n'ont été que récemment couronnés de succès, bien qu'un grand nombre de chimistes et d'industriels aient depuis 30 ou 40 ans dépensé pour cet objet beaucoup de temps et d'argent. Parmi ces hommes *W. Gossage* et *Guckelberger* (de Ringenkuhl, près Cassel) occupent le premier rang. De très-nombreuses méthodes pour l'extraction du soufre des résidus de soude ont été décrites et brevetées; cependant, à une époque encore

rapprochée, on n'avait pu parvenir à l'aide de ces méthodes à résoudre la difficulté pratique la plus importante de la question, c'est-à-dire le traitement de quantités si considérables de résidus sans grande dépense de travail et d'argent.

Les marcs ou charrées de soude (de la Silésie près Saarau) ont, à l'état sec (d'après *E. Richters*, 1869), la composition suivante :

	a.	b.	c.
Sulfure de calcium (CaS)	37,62	38,04	39,10 (Correspondant à 16 à 18 p. 100 de soufre.)
Sulfure de fer (FeS)	1,88	1,75	2,01
Hyposulfite de calcium	2,69	3,02	2,55
Carbonate de calcium	25,18	22,24	24,02
Sulfate de calcium	1,68	1,01	1,58
Chaux (CaO)	6,49	7,00	7,25
Alumine	2,11	2,02	2,00
Soude	2,52	2,10	1,86
Acide silicique (combiné)	4,24	4,03	4,62
Eau	2,52	3,29	1,51
Sable	7,74	6,82	7,21
Charbon	5,41	6,00	6,39
Magnésie	0,64	0,51	0,70
Sulfate de calcium	0,74	0,51	0,65
	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	99,26	98,17	101,06

C'est seulement depuis 1865 environ que le soufre est extrait des résidus de soude en exploitation régulière, et dans ce but on se sert de *trois* procédés différents, celui de *Guckelberger* (introduit dans la pratique par *L. Mond* avec une modification), celui de *Max Schaffner* (d'Aussig), et celui de *P. W. Hoffmann* (de Dieuze). Depuis cette époque, la régénération du soufre a fait des progrès si rapides que de nombreuses fabriques avaient envoyé à l'exposition internationale de Vienne, en 1873, des échantillons de soufre préparé avec les résidus de soude et qui avait été régénéré d'après les trois méthodes différentes. Toutes ces méthodes reposent sur le même principe : transformation du sulfure de calcium insoluble contenu dans les résidus en combinaisons solubles au moyen d'une oxydation par l'oxygène atmosphérique, lixiviation de la masse oxydée et précipitation (sous forme de polysulfure et d'hyposulfite) du soufre passé dans la lessive au moyen d'un acide fort, l'acide chlorhydrique qui, on le comprend, est au point de vue pratique le plus convenable à employer. Les réactions qui se produisent dans la régénération du soufre ont été étudiées avec soin par *C. Stahlschmidt* (d'Aix-la-Chapelle).

Régénération du soufre, d'après M. Schaffner. — Le procédé de *M. Schaffner* occupe le premier rang. Il comprend les opérations suivantes :

- a. Préparation de la lessive sulfurifère ;
- b. Décomposition de la lessive obtenue ;
- c. Préparation du soufre.

a. Pour la *préparation de la lessive sulfurifère*, on soumet à un procédé d'oxydation à l'air les charrées de soude, que dans ce but on met en grands

tas. Au bout de quelque temps les tas s'échauffent, des polysulfures commencent à se former et, l'oxydation continuant, des hyposulfites commencent aussi à se produire. La pratique apprend très-promptement à juger d'après la couleur combien de temps les tas doivent être abandonnés à eux-mêmes. Au bout de quelques semaines, les tas ont à l'intérieur une couleur vert-jaune et ils sont bons à lessiver ; ils sont défaits, les gros morceaux sont brisés, et l'on abandonne la masse pendant encore vingt-quatre heures au contact de l'air, où se complète l'oxydation. — La lixiviation s'effectue avec de l'eau froide, comme cela a lieu pour la soude brute, de telle sorte qu'à la fin on n'a affaire qu'à des lessives concentrées. Après cette lixiviation les charrées sont encore une fois oxydées et dans ce but on les porte dans des fosses ayant un mètre en profondeur et en largeur et qui se trouvent auprès des cuves à lixiviation. Cette oxydation dans des fosses, où la chaleur devenant libre pendant la décomposition est beaucoup mieux retenue que dans les tas à l'air libre, marche plus rapidement que la première. Sous l'influence de la lixiviation, la masse est devenue plus poreuse qu'elle ne l'était lors de la première oxydation ; par conséquent l'air a aussi un accès plus facile et, pour cette raison, il se forme à côté des polysulfures des quantités plus grandes d'hyposulfites. Au lieu d'introduire dans une fosse, pour les soumettre à une nouvelle oxydation, les résidus du premier lessivage, on peut aussi les laisser dans les vases à lixiviation et hâter artificiellement la deuxième oxydation, et dans ce but diriger, à l'aide d'un ventilateur, au-dessous du double fond des vases, les gaz d'une cheminée dans laquelle s'ouvrent des appareils de chauffage. De cette façon, on fait une économie de main-d'œuvre, parce qu'on n'a pas besoin de retirer les matières des bassins pour les y rapporter de nouveau. En même temps, ce mode d'oxydation est très-énergique ; l'opération est terminée en huit ou dix heures, et la masse est prête pour une nouvelle lixiviation. Suivant les qualités des résidus de soude, on peut répéter cette oxydation trois ou quatre fois. Les gaz de la fumée, qui se composent essentiellement de vapeur d'eau, d'air chaud en excès et d'acide carbonique, ont toutes les propriétés pour agir sur le sulfure de calcium de manière à le transformer en polysulfure et en hyposulfite. Cependant les gaz ne doivent pas être employés trop chauds. Les lessives que l'on obtient par la première oxydation se composent en majeure partie de polysulfures accompagnés d'hyposulfites ; dans les lessives de la deuxième oxydation l'hyposulfite prédomine, et les lessives de la troisième contiennent encore plus de ce dernier sel. Toutes les lessives se réunissent dans un réservoir commun. Le produit final de ces manipulations est par conséquent une lessive d'une richesse déterminée en polysulfures de calcium, contenant en outre une certaine quantité d'hyposulfites.

b. La décomposition de la lessive par l'acide chlorhydrique s'effectue dans des appareils fermés en fonte ou en pierre. La décomposition est basée sur ce fait, que l'hyposulfite de calcium, traité par l'acide chlorhydrique, dégage de l'acide sulfureux et donne lieu à un précipité de soufre ($\text{CaS}^2\text{O}^5 + 2\text{HCl}$ donnent $\text{CaCl}^2 + \text{SO}^2 + \text{S} + \text{H}^3\text{O}$), et qu'en outre l'acide sulfureux

transforme le polysulfure en hyposulfite de calcium avec séparation de soufre ($2\text{CaS}^x + 3\text{SO}^2 = 2\text{CaS}^2\text{O}^5 + \text{S}^x$). On détermine par la méthode volumétrique la richesse de la lessive sulfurifère en polysulfure et en hyposulfite, et l'on se base sur le résultat obtenu pour oxyder plus ou moins fortement le résidu de soude. L'appareil à précipitation usité dans la pratique est en fonte ou en pierre; la figure 115 représente l'appareil en fonte, tel qu'il est employé dans la plupart des fabriques. A et B contiennent la lessive destinée à être précipitée; *l* est le tuyau de conduite pour la lessive; au moyen d'un tube de caoutchouc qui s'y trouve fixé, celle-ci est amenée tantôt par *q* dans le vase A, tantôt par *q'* dans le vase B. T et T'' sont des tubes en terre cuite, qui servent pour verser l'acide chlorhydrique; *c* et *d* sont

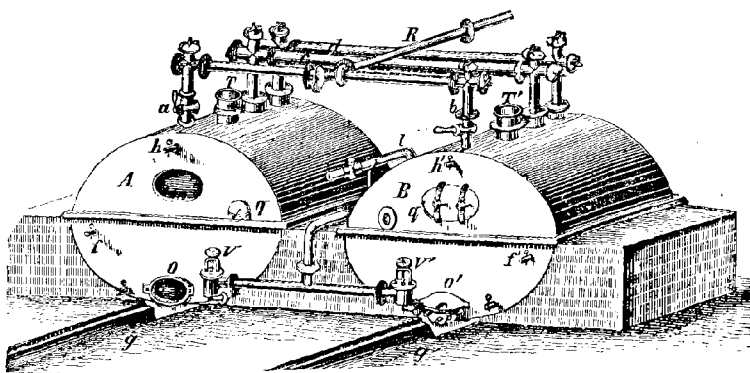


Fig. 115. — Appareil de Schaffner pour la précipitation du soufre.

des tubes à deux branches; *c* repose sur le couvercle de A, tandis que sa longue branche s'ouvre dans le liquide de B; en *d* c'est le contraire qui a lieu : la courte branche repose sur le couvercle de B, tandis que la longue branche plonge dans le liquide de A. Le robinet *a* est fermé, si les gaz doivent arriver par *c* dans le liquide de B; le robinet *b* est fermé et *a* ouvert, si les gaz doivent arriver par *d* dans le liquide de A. Le gaz qui peut se trouver en excès se dégage par le tube B. Lorsque la décomposition par l'acide chlorhydrique est terminée, on fait arriver de la vapeur par la soupape *v* ou *v'*, afin d'expulser les dernières traces de l'acide sulfureux absorbé par le liquide. Lorsque l'opération est achevée, le soufre s'écoule avec la lessive de chlorure de calcium par l'ouverture *o* ou *o'*. On retire d'abord le bouchon de bois *p*, et l'on fait écouler la plus grande partie de la lessive de chlorure de calcium. Afin de savoir si tout l'acide sulfureux est expulsé, on ouvre le robinet de bois *h* ou *h'* et l'on s'assure par l'odorat s'il se dégage encore de l'acide sulfureux. Les robinets *f* et *f'* servent pour savoir si l'appareil est rempli convenablement avec la lessive, et pour surveiller la marche de la décomposition. Tous les tubes sont munis d'un couvercle afin de pouvoir les nettoyer.

Le soufre ainsi obtenu est finement granuleux, il contient un peu de sul-

fate de calcium, dont la présence est due principalement à ce que l'acide chlorhydrique renferme de l'acide sulfurique; il coule avec la lessive de chlorure de calcium dans la rigole *g* ou *g'* et de là dans un bassin muni d'un double fond; la lessive traverse le double fond et le soufre qui reste sur celui-ci est lavé avec de l'eau, puis purifié par fusion.

c. La *préparation du soufre pur* s'effectue à l'aide d'un procédé simple qui fournit directement du soufre pur que l'on peut livrer au commerce comme *soufre raffiné*. Le soufre de l'appareil à précipitation est introduit dans une chaudière de fonte fermée avec autant d'eau qu'il est nécessaire pour donner à la masse la consistance d'une bouillie; on fait ensuite arriver de la vapeur ayant une tension de une atmosphère $\frac{3}{4}$ et l'on brasse. De cette façon le soufre fond au-dessous de l'eau, la lessive de chlorure de calcium qui adhère au soufre est absorbée par l'eau et le sulfate de calcium est mis en suspension dans le liquide sous forme d'une poudre cristalline fine. Le soufre fondu au-dessous de l'eau se rassemble dans la partie la plus basse de la chaudière; on peut alors l'en retirer et le mouler sous la forme que l'on désire. Lorsque tout le soufre s'est écoulé, l'eau contenant le sel calcaire s'écoule aussitôt, parce que le soufre et l'eau se séparent d'après leur poids spécifique. En même temps que le soufre on ajoute dans la chaudière une petite quantité d'un lait de chaux, afin de détruire l'action nuisible de l'acide qui peut encore adhérer au soufre. La chaux en excès donne naissance pendant la fusion à du sulfure de calcium et, si le soufre traité renferme de l'arsenic, le sulfure de calcium dissout le sulfure d'arsenic et celui-ci passe par conséquent dans l'eau qui surnage le soufre fondu. Les avantages de la fusion du soufre sous l'eau sont évidents: on n'a pas besoin de laver avec soin le soufre précipité et de le dessécher, la distillation est évitée et par la même opération le soufre est débarrassé de l'arsenic. Enfin l'emploi de la vapeur à haute tension pour opérer la fusion a encore cet avantage, que le soufre n'est chauffé que juste assez pour qu'il se trouve dans l'état le plus fluide, et sa température ne peut pas s'élever au delà de ce point, ce qui doit être très-avantageux par le moulage.

La figure 116 peut servir pour donner une idée de la chaudière de fusion, telle qu'elle est employée dans la pratique.

Dans un cylindre de tôle AA se trouve fixé au moyen de vis un cylindre de fonte B. L'appareil est incliné dans le sens de sa longueur, afin que le soufre fondu puisse se rassembler dans la partie la plus basse. Le soufre est placé dans le cylindre B avec la quantité d'eau nécessaire, et dans ce cylindre se trouve un arbre muni de bras destiné à brasser la masse. L'agitateur est mis en mouvement à l'aide d'une machine par l'intermédiaire de la roue dentée R. Aux deux extrémités de l'arbre agitateur se trouvent des boîtes étoupe. Le soufre est introduit par *m*, qui est un trou d'homme (comme dans une chaudière à vapeur). La vapeur, produite dans un générateur, arrive par *a* dans le cylindre de tôle, elle entoure par conséquent le cylindre de fonte, elle entre par *o* dans le cylindre intérieur, et lorsque la fusion es

terminée on la laisse échapper par *d* et par la soupape *v*. Le soufre fondu est retiré par un trou de vidange établi en *z*. *S* est une soupape de sûreté.

De cette manière on extrait sous forme de soufre chimiquement pur envi-

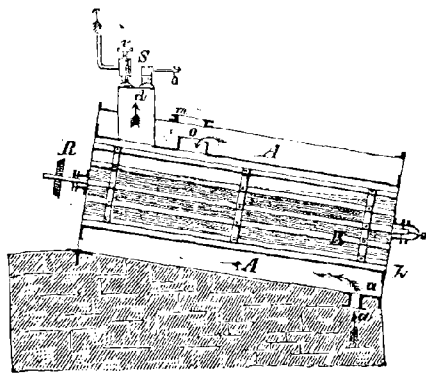


Fig. 116. — Appareil pour la fusion du soufre précipité

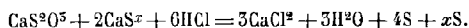
ron 50 à 60 pour 100 du soufre contenu dans les marcs de soude. Pour 50 kilogrammes de soufre on emploie 100 à 125 kilogrammes d'acide chlorhydrique.

Régénération du soufre d'après L. Mond. — En même temps que *M. Schaffner*, *Guckelberger* (de Ringenkuhl) tenta aussi d'utiliser les charrées de soude pour la fabrication de l'hyposulfite de sodium. Il suivit dans ce but la marche indiquée dans le procédé de *Losh*, et il remarqua aussitôt qu'on obtenait par oxydation et lixiviation des charrées de soude, des dissolutions qui contenaient non-seulement des hyposulfites et des sulfures, mais encore de grandes quantités de polysulfures, et qui donnaient, avec des acides, un abondant précipité de soufre. Comme *Schaffner*, *Guckelberger* trouva aussi que les charrées lessivées une fois fournissaient, par une nouvelle oxydation et une nouvelle lixiviation, des lessives desquelles du soufre pouvait encore être précipité. Les expériences furent exécutées à Ringenkuhl par *L. Mond*, sur la demande de *Guckelberger*. Relativement à la régénération du soufre, ces expériences n'avaient pas encore donné des résultats suffisamment avantageux pour la pratique, lorsque *Mond* quitta Ringenkuhl.

A partir de ce moment, *L. Mond* continua seul les expériences et dirigea tout d'abord son attention sur l'amélioration des méthodes d'oxydation des charrées; il s'efforça de hâter l'oxydation en exposant à un courant d'air ascendant les résidus placés dans des fourneaux munis d'un fond percé de trous et d'une cheminée; il ne put pas cependant, à l'aide de ce procédé, atteindre le but désiré, parce que l'état boueux des charrées rendait difficile la pénétration de l'air. La décomposition avait lieu beaucoup plus uniformément lorsqu'on exposait à l'action de l'air les résidus étendus en couches minces sur des aires. *Mond* fit breveter sa découverte en France en 1861. Lorsque plus tard il tenta d'utiliser ce brevet en Angleterre, il rencontra

les plus grandes difficultés, parce que les conditions qu'il trouva dans ce pays ne permettaient pas une dépense de temps, d'espace et de main-d'œuvre aussi grande que celle exigée par le procédé; mais il découvrit que les charrées anglaises étaient beaucoup plus poreuses que celles qu'il avait travaillées jusqu'alors; il revint à ses anciennes expériences, c'est-à-dire à l'oxydation des résidus au moyen d'un courant d'air artificiel. Il fut ainsi conduit à adopter le procédé suivant pour la régénération du soufre.

Les charrées restent dans les cuves à lixiviation, dont le nombre est triplé. L'espace qui se trouve entre les deux fonds communique à l'aide d'un tube avec un ventilateur, dont le travail peut être réglé au moyen d'un registre qui se trouve dans le tube. Aussitôt que la dernière lessive de soude a été évacuée, on insuffle de l'air. Les charrées s'échauffent beaucoup (jusqu'à 94 degrés) par suite de l'oxydation ainsi accélérée, elles dégagent des vapeurs d'eau, et l'on voit apparaître à leur surface des taches blanches brillantes. On reconnaît quand l'oxydation a atteint le degré nécessaire à la quantité des vapeurs d'eau qui se dégagent, au nombre des taches et à la température des matières. Les charrées sont encore couvertes avec de l'eau et soumises à une lixiviation méthodique. Les liquides obtenus par les différents lessivages sont rassemblés et ensuite transportés dans l'appareil à précipitation. Le soufre est précipité à l'aide de l'acide chlorhydrique dans un vase de bois fermé avec un couvercle, dans lequel se trouve un agitateur, et qui est muni de deux tubes, dont l'un sert pour donner issue aux gaz dégagés, et l'autre pour introduire de la vapeur d'eau. On fait entrer alternativement de l'acide chlorhydrique et de la lessive sulfurifère. La décomposition a lieu sans dégagement d'hydrogène sulfuré ou d'acide sulfureux, si l'on observe des proportions déterminées, fixées par la pratique dans chaque cas particulier. D'après *Mond*, il en serait ainsi lorsque la lessive sulfurifère renferme 2 molécules de polysulfures et 1 molécule d'hyposulfites; il suppose que la décomposition de ces combinaisons par l'acide chlorhydrique a lieu presque exclusivement d'après l'équation suivante :



La température du liquide dans l'appareil à précipitation ne doit pas s'abaisser au-dessous de 40°, ni s'élever au-dessus de 60°; dans le premier cas, le soufre précipité ne se dépose complètement qu'avec difficulté; dans le second, il se forme de grandes quantités de sulfate de calcium qui se mélangent avec le soufre. Les lessives décomposées devenues neutres sont amenées dans des bassins de clarification. Le soufre rassemblé au fond de ces lessives était autrefois desséché après lavage et fondu directement; mais maintenant il est encore purifié, d'après l'excellente méthode de *M. Schaffner*.

Régénération du soufre d'après P. W. Hofmann, P. Buquet et E. Kopp. — Dans la fabrique de soude de Dieuze (Alsace-Lorraine), on a imaginé, dans les années 1864 à 1866, un troisième procédé qui a pour but, outre la régénération du soufre des charrées de soude, la révivification du manganèse contenu

dans le résidu liquide et acide de la fabrication du chlore, et pour cette raison on pourrait le nommer procédé combiné de régénération du soufre et du manganèse. A Dieuze, les inconvénients qui résultent de la fabrication de la soude et du chlorure de chaux se faisaient sentir d'une manière particulièrement frappante. Les charrées de soude accumulées depuis plus de 30 ans formaient des amas hauts comme des montagnes. Tout près de la fabrique coule un petit ruisseau qui plus loin touche à la petite ville de Dieuze, et qui s'était chargé de toutes les combinaisons sulfurées enlevées aux charrées par les pluies, ainsi que des eaux manganiques acides. Sur une étendue de 6 à 8 kilomètres, l'eau du ruisseau était colorée en noir par du sulfure de fer précipité (provenant des eaux manganiques), et répandait dans les environs une odeur d'hydrogène sulfuré si intense, que les autorités ordonnèrent la fermeture de la fabrique, si ces inconvénients n'étaient pas immédiatement tout à fait supprimés.

Un des anciens directeurs de la fabrique, *P. W. Hofmann*, s'est chargé avec succès de la solution de ce problème. Pendant les longues et laborieuses recherches auxquelles il s'est livré, il a été aidé par *P. Buquet* et surtout par *E. Kopp*.

Les expériences fréquemment modifiées, effectuées à Dieuze, ont conduit finalement au procédé suivant, à l'aide duquel non-seulement on fait disparaître les inconvénients signalés précédemment, mais encore on extrait avantageusement des résidus les produits introduits dans la fabrication (soufre et ~~fer~~^{oxyde} de manganèse).

Comme dans les autres procédés de régénération du soufre, on produit tout d'abord des combinaisons sulfurées solubles par oxydation des charrées de soude. L'oxydation des charrées s'effectue en tas, seulement celles-ci sont préalablement mélangées avec du sulfure de fer, qui a été précipité des résidus de chlore neutralisés. De nombreuses expériences ont montré que l'addition du sulfure de fer hâte beaucoup l'oxydation. Après une exposition à l'action de l'air pendant 6 à 7 jours, les résidus mêlés sont lessivés; on obtient un liquide contenant surtout des polysulfures, et auquel on a donné le nom d'*eaux jaunes sulfurées*. Les charrées lessivées une fois sont encore oxydées deux fois de la même manière et traitées par l'eau; la seconde et la troisième oxydation n'exigent pas plus de 3 jours chacune. La solution résultant du lessivage des résidus réoxydés contient surtout de l'hyposulfite de calcium, c'est pourquoi on a choisi pour ce liquide le nom d'*eaux jaunes oxydées*.

Dans un bassin en pierres plates dont les joints sont bien bouchés avec du soufre ou de l'asphalte, on fait couler les liquides réunis des différents lessivages avec les résidus acides de la préparation du chlore, que l'on a laissés préalablement se clarifier par 24 heures de repos dans un bassin analogue. Dans ce bassin les lessives sulfurifères sont décomposées par l'acide chlorhydrique libre, ainsi que par le chlore non combiné et le perchlorure de fer contenus dans les résidus de chlore; la séparation du soufre commence immédiatement et cela sans dégagement d'hydrogène sulfuré, si

les *eaux jaunes oxydées et sulfurées* étaient en proportions convenables. En tout cas, pour prévenir les conséquences nuisibles d'un dégagement d'hydrogène sulfuré, on ne fait pas arriver les lessives sulfurifères immédiatement dans le bassin, on les conduit d'abord dans un appareil de plomb en forme de cône et muni à peu près à la moitié de sa hauteur de deux orifices : par ces orifices passent deux tubes, qui descendent jusqu'à une distance de quelques centimètres au-dessus de la base du cône. A un niveau un peu plus élevé se trouvent deux autres orifices, par lesquels le liquide peut couler dans le bassin. Par les deux tubes on fait écouler en même temps les résidus de chlore et la lessive sulfurifère, et en quantité telle que les orifices d'écoulement soient toujours complètement bouchés par le liquide. De cette façon, la première réaction commence à l'intérieur du cône, l'hydrogène sulfuré qui peut se former se rassemble dans la partie supérieure de ce vase et de là il est conduit par un tube adapté au sommet du cône dans un petit foyer où l'on maintient constamment un morceau de bois en combustion. Le gaz s'enflamme et l'acide sulfureux formé est conduit, à l'aide d'un tube qui débouche au-dessus du liquide, dans une cuve remplie aux deux tiers de sa hauteur avec des *eaux jaunes sulfurées* ; le contenu de cette cuve est maintenu dans un mouvement continu au moyen d'une roue à palettes. Les polysulfures de calcium des *eaux jaunes sulfurées* sont transformés par l'acide sulfureux en hyposulfite de calcium avec production d'un dépôt de soufre ; l'hyposulfite de calcium est décomposé par le sulfate ou le carbonate de sodium et employé pour la *préparation de l'hyposulfite de sodium*.

Le soufre qui se rassemble sur le faux fond du bassin est lavé et desséché ; on reconnaît facilement la marche normale de l'opération à la couleur du précipité de soufre qui se forme, ce dernier est coloré en noir par du sulfure de fer séparé en même temps, si les lessives sulfurifères prédominent.

Les résidus de chlore neutralisés, qu'on désigne sous le nom de *chlorures neutres*, sont pompés dans une citerne dont le fond est en argile battue et les parois latérales en planches recouvertes d'une couche de charrées de soude qui durcissent facilement à l'air. On introduit maintenant dans cette citerne des charrées fraîches, auxquelles on a mélangé un peu de chaux, jusqu'à ce que tout le fer contenu dans les chlorures neutres soit précipité. Dès que le liquide s'est un peu éclairci, on le fait passer dans un autre bassin, où se déposent rapidement les dernières traces du précipité encore suspendu. La masse qui reste dans le bassin, et qui se compose de sulfure de fer, est mélangée intimement avec le reste des charrées produites chaque jour et abandonnée en tas, comme il a été dit précédemment, à l'action oxydante de l'air.

Les chlorures neutres clarifiés et débarrassés de fer sont mélangés dans un bassin particulier avec des eaux jaunes sulfurées ; il se forme alors un précipité qui contient tout le manganèse des résidus de chlore avec une grande quantité de soufre libre. On laisse le précipité se déposer et, après

avoir décanté le liquide surnageant qui maintenant ne contient plus que du chlorure de calcium, on le porte sur un filtre de toile ; on lave avec de l'eau et on dessèche la masse qui reste sur des briques chauffées.

Le soufre régénéré, préalablement desséché, est brûlé directement pour acide sulfureux, ou fondu dans des chaudières, coulé dans des moules et livré au commerce sous forme de *soufre en canons*.

Le précipité manganique desséché se compose d'un mélange d'oxyde de manganèse et de soufre libre. On grille ce mélange et l'on dirige l'acide sulfureux fourni dans les chambres de plomb. Comme résidu on obtient un mélange de protoxyde de manganèse et de sulfate de manganèse, qui contient environ 40-45 pour 100 de ce dernier sel. Ce résidu peut être utilisé de la manière suivante : avec de l'eau on enlève le sulfate de manganèse et l'on obtient ainsi une masse qui se compose de protoxyde de manganèse pur et qui, étant exempte de fer, est employée avec avantage dans la *fabrication du verre pour décolorer le verre coloré en vert par du fer*. De la solution aqueuse on peut facilement extraire le sulfate de manganèse à l'état pur par évaporation. On mélange ce sel avec du nitrate de sodium et l'on chauffe le mélange dans des fours à brûler le soufre. Il se forme du sulfate de sodium et du nitrate de manganèse ; ce dernier se décompose immédiatement en oxydes d'un degré élevé et en acide hypoazotique. L'acide hypoazotique est conduit, avec l'acide sulfureux fourni dans les fours à brûler le soufre, dans les chambres de plomb et produit la transformation de l'acide sulfureux en acide sulfurique. Si l'on traite par l'eau la masse calcinée, le sulfate de sodium entre en dissolution et il reste des oxydes de manganèse insolubles contenant environ 55 pour 100 de peroxyde de manganèse. Ceux-ci sont employés à la place du manganèse naturel pour la fabrication du chlorure de chaux. Avec la solution de sulfate de sodium on prépare du *sel de Glauber* ou bien on l'emploie pour la décomposition de la solution neutre de chlorure de calcium. On obtient ainsi, surtout si l'on agite, un sulfate de calcium finement fibreux, qui peut être employé dans la fabrication du papier à la place du kaolin.

On a aussi mélangé directement avec de l'azotate de sodium et calciné les résidus manganiques grillés. *E. Richters* a fait à la Silésie (à Saarau en Silésie) des expériences sur les conditions dans lesquelles on obtient les meilleurs rendements en oxydes élevés du manganèse et en oxydes utilisables de l'azote. Ces expériences ont montré que si l'on opère la décomposition à une basse température, on obtient bien des oxydes de manganèse très-riches, mais seulement de petites quantités d'oxyde d'azote, d'acide azoteux et d'acide hypoazotique et inversement ; il résulte de là qu'aussitôt que l'on veut préparer simultanément les deux classes de combinaisons, il faut renoncer aux rendements approximatifs indiqués par la théorie.

Si nous considérons au point de vue économique les méthodes de régénération du soufre qui viennent d'être décrites, nous ferons remarquer que les grandes quantités de chlorure de calcium qui se forment toujours représentent une perte considérable en acide chlorhydrique ; toutes les expériences

qui l'ont été tentées pour retirer cet acide du chlorure de calcium ont jusqu'à présent échoué. Le soufre passé sous forme de sulfate de calcium dans les résidus occasionne encore une autre perte appréciable, et on ne peut guère espérer pouvoir la neutraliser. Il est vrai qu'on a tenté, et paraît-il avec quelque succès, d'employer les résidus de la régénération du soufre pour la fabrication du ciment. Dans ce but, on les soumet à une simple cuisson. Des échantillons d'un produit préparé de cette manière avaient été exposés à Vienne, en 1873, par *L. Mond*. Par sa composition et ses propriétés, il ressemble beaucoup au *ciment de Schott*, que l'on obtenait d'abord en faisant agir des vapeurs de soufre sur de la chaux, et qui, ainsi que *F. Schott* (de Brunswick) l'a montré récemment, peut aussi être préparé par calcination d'un mélange de chaux et de plâtre. Le ciment fabriqué avec les résidus précédents présente généralement d'abondantes efflorescences de sulfate de sodium, circonstance qui toutefois ne peut pas s'opposer à son emploi pour les fondations, etc.

L'avantage qu'il peut y avoir à employer un procédé de régénération plutôt qu'un autre, dépend essentiellement de la nature des charrées qu'il s'agit de traiter, ainsi que du prix plus ou moins élevé de la main-d'œuvre et du soufre naturel ou des pyrites. Les charrées boueuses ne peuvent pas être oxydées immédiatement avec avantage d'après le procédé de *L. Mond*, il se forme des canaux dans la masse, l'oxydation reste incomplète; l'oxydation en tas doit donc dans ce cas être préférée.

Le procédé de *P. W. Hofmann* semble au premier abord extrêmement compliqué; les résultats qu'il donne sont cependant tout à fait satisfaisants. D'un autre côté ce procédé a l'avantage d'utiliser avec profit l'acide chlorhydrique libre, ordinairement perdu, qui se trouve dans les résidus acides de la fabrication du chlore, ce qui constitue une grande économie de cette combinaison. Cela est d'autant plus important que dans beaucoup de fabriques tout l'acide chlorhydrique produit est livré avec avantage directement au commerce, circonstance qui a fréquemment empêché la régénération du soufre des charrées de soude.

Le fabricant intelligent choisira toujours dans les différents procédés celui qui lui convient spécialement, ou bien il apportera à l'une ou à l'autre de ces méthodes des modifications en rapport avec les conditions particulières de sa fabrique. La peine que coûte le nettoyage des cuves à lixiviation de la soude, lorsqu'on y a oxydé les charrées, a engagé beaucoup de fabricants à établir des systèmes séparés de caisses pour le lessivage de la soude et pour le traitement ultérieur des charrées.

Théorie de la régénération du soufre.— Les réactions chimiques qui se produisent dans les différents procédés de régénération du soufre sont assez simples et très-faciles à comprendre. Mais relativement à l'oxydation elle-même et à la nature des polysulfures qui se trouvent dans les lessives sulfurifères, les opinions des différents chimistes ont présenté pendant longtemps de notables différences. D'après *P. W. Hofmann* et *E. Kopp*, le monosulfure de calcium contenu dans les charrées de soude serait d'abord trans-

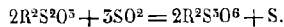
formé par l'oxygène de l'air en chaux caustique et bisulfure de calcium. La première de ces combinaisons serait convertie par l'acide carbonique de l'atmosphère en carbonate de calcium, et le bisulfure immédiatement en hyposulfite de calcium. Sous l'influence de l'élévation de température qui se produit pendant l'oxydation, ce dernier serait aussitôt dédoublé en soufre et sulfite de calcium, lequel par oxydation ultérieure passerait à l'état de sulfate de calcium. Le soufre devenu libre se combinerait avec le sulfure de calcium présent (CaS et CaS^2) pour donner naissance aux polysulfures CaS^4 et CaS^5 . Lors du lessivage des charrées, l'eau dissoudra surtout de l'hyposulfite de calcium avec de petites quantités de sulfite de calcium, presque insoluble, de tri et de tétrasulfure de calcium; *L. Mond*, au contraire, conclut de ses expériences que, indépendamment de l'hyposulfite de calcium, on trouve surtout du bisulfure et de l'hydrosulfure de calcium.

C. Stahlschmidt (d'Aix-la-Chapelle) avance dans un mémoire publié en 1872, qu'en réalité les choses ne sont pas encore comme il vient d'être dit, et que, outre les combinaisons du calcium, il y a aussi dans les lessives sulfurifères des combinaisons du sodium en quantité qui méritent d'être signalées. Il s'appuie d'abord sur les résultats d'une analyse effectuée par *E. Schöne* (1862) et d'après laquelle les sulfures de calcium tels que CaS^4 et CaS^5 ne peuvent pas exister en dissolution, et il montre ensuite qu'une combinaison d'oxyde et de tétrasulfure de calcium déjà observée par *Schöne*, et composée d'après la formule $4\text{CaO}, \text{CaS}^4 + 18\text{H}^2\text{O}$, peut être extraite en grande quantité des solutions obtenues par lessivage des charrées oxydées si l'on mélange ces liquides avec de l'alcool. L'acide chlorhydrique dégage de cette combinaison, en donnant lieu à un dépôt de soufre, de l'hydrogène bisulfuré, que *A. W. Hofmann* (1868) a étudié le premier avec soin.

Outre la combinaison d'oxyde et de tétrasulfure de calcium, les lessives sulfurifères contiennent, suivant *C. Stahlschmidt*, surtout du pentasulfure de calcium ainsi que des sulfites et hyposulfites de calcium et de sodium, avec de petites quantités de sulfate de calcium dissous et de sulfhydrates des métaux qui viennent d'être nommés. La présence dans les lessives de grandes quantités de sulfite de calcium difficilement soluble, que *C. Stahlschmidt* a découvert par précipitation à l'aide de l'alcool, est expliquée par ce chimiste par cette hypothèse que le sulfite de calcium existe dans les lessives en combinaison chimique avec d'autres sulfures métalliques; il fait remarquer à cette occasion que déjà *F. Kuhlmann* a trouvé dans des vieux tas de charrées de soude une combinaison de la formule $\text{CaSO}^3 + 2\text{CaS} + 6\text{H}^2\text{O}$.

Bien que les proportions relatives des différentes combinaisons ne soient pas les mêmes dans les différentes lessives, puisque la composition elle-même des charrées de soude, desquelles elles sont extraites, diffère considérablement dans les diverses fabriques, comme l'a montré *E. Richters*, ce sont cependant ces combinaisons qu'il faut avoir en vue, pour l'explication des réactions chimiques qui se passent pendant la précipitation du soufre de la lessive par l'acide chlorhydrique ou sulfureux. D'après *C. Stahlschmidt*

les réactions suivantes se succèdent lorsqu'on mélange peu à peu et avec précaution les lessives sulfurifères avec de l'acide chlorhydrique. L'acide chlorhydrique décompose tout d'abord les polysulfures, avec séparation de soufre et formation d'hydrogène sulfuré, lequel convertit en hyposulfites les sulfites présents. Si l'on ajoute de nouvelles quantités d'acide chlorhydrique, une partie de l'hyposulfite dissous dégage, avec séparation de soufre, de l'acide sulfureux libre, qui agit sur l'hyposulfite non décomposé en transformant celui-ci en trithionate, d'après une réaction connue depuis longtemps, laquelle a été indiquée pour la première fois par *Plessy* pour les métaux alcalins et qui a lieu d'après l'équation suivante :



Aussitôt que l'acide chlorhydrique se trouve en excès, apparaît de l'acide sulfureux libre, et en même temps le trithionate formé précédemment, surtout si l'on chauffe, se dédouble en acide sulfureux et sulfate de calcium. L'acide sulfureux agit exactement comme l'acide chlorhydrique ; seulement on obtient, au lieu de chlorure de calcium, du sulfite de calcium ; aux dépens de cette dernière combinaison et de l'hydrogène sulfuré mis en liberté, il se forme de l'hyposulfite de calcium. Dès que l'acide sulfureux est en excès, il peut se former du trithionate, qui, lorsqu'on ajoute de nouveau de l'acide chlorhydrique, se dédouble en sulfate de calcium et acide sulfureux.

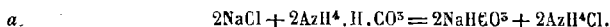
Comme les réactions indiquées ne se suivent jamais régulièrement, il est évident que si l'on ajoute tout à coup une grande quantité d'acide chlorhydrique à un mélange d'hyposulfites et de polysulfures, et si en même temps on agite le liquide fortement, de l'acide sulfureux et de l'hydrogène sulfuré prennent aussi naissance simultanément et peuvent éventuellement se décomposer en eau et soufre libre, avec formation d'une petite quantité d'acide pentathionique. Ce dernier, sous l'influence du chauffage et en présence d'acide chlorhydrique libre, se dédoublera à son tour en acide sulfureux et en acide sulfurique, avec séparation de soufre, c'est-à-dire qu'il donnera lieu à la formation de nouvelles quantités de sulfate de calcium.

Les décompositions indiquées méritent (d'après *A. Geyger*) la plus grande attention ; elles montrent que la précipitation du soufre d'après *L. Mond*, *Guckelberger* et *P. W. Hofmann*, a lieu de la manière la plus complète, si dans la lessive déjà mélangée avec de l'acide chlorhydrique, il y a une quantité d'acide sulfureux libre exactement suffisante pour que dans la lessive fraîche ajoutée toutes les combinaisons sulfurées et sulfuratées soient transformées en hyposulfites. Ces hyposulfites, l'opération ayant une marche normale, devraient être exactement décomposés en acide sulfureux libre et en soufre par une nouvelle quantité d'acide chlorhydrique, et l'acide sulfureux devrait maintenant servir exclusivement pour la transformation du sulfure en hyposulfite, et ainsi de suite.

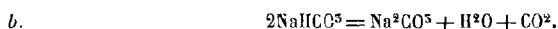
Comme le liquide que l'on rejette doit être neutre, on perdra toujours avec ce liquide une petite quantité de soufre sous forme d'hyposulfite de

calcium dissous. Les opinions qui viennent d'être exposées sont appuyées par les expériences des praticiens. Ceux-ci laissent toujours dans la cuve une partie du liquide décomposé, ajoutent de nouvelles quantités d'acide chlorhydrique et ensuite de lessives sulfurifères, et de cette façon ils évitent tout dégagement d'hydrogène sulfuré ou d'acide sulfureux¹.

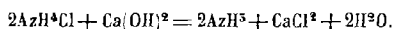
Fabrication de la soude par l'ammoniaque. — La transformation directe du sel marin en soude a été tentée de diverses manières, sans que le problème ait été résolu d'une manière tout à fait satisfaisante. Cependant on doit ajouter qu'il est possible de faire encore beaucoup dans cette direction. La méthode qui a le plus de chances de succès est le *procédé à l'ammoniaque*, dont on a beaucoup parlé depuis l'Exposition internationale de Vienne en 1875. Si l'on mélange ensemble du bicarbonate d'ammonium en solution concentrée et de l'eau salée saturée, ou encore mieux si l'on mélange de l'eau salée avec du bicarbonate d'ammonium finement pulvérisé et si on laisse reposer le mélange après l'avoir agité plusieurs fois, le bicarbonate de sodium difficilement soluble se sépare sous forme d'une poudre cristalline et le liquide qui surnage est une solution aqueuse de chlorure d'ammonium :



Comme le bicarbonate de sodium se transforme au rouge faible en monocarbonate :



on a basé sur ces réactions un procédé de fabrication de la soude, dans lequel, on le comprend, on régénère par la chaux (ou la magnésie) l'ammoniaque, qui est employée pour la précipitation de nouvelles quantités de sel marin :



Dyar et Hemming, en Angleterre, ont préparé dès 1858 la soude en grand avec le sel marin et le bicarbonate d'ammonium ; mais on ne sait pas quel résultat ils ont obtenu au point de vue économique. — Le procédé de *Schlössing* et *Rolland*, pour lequel ces chimistes prirent, en 1855, une patente en Angleterre, contient quelques perfectionnements, bien qu'au fond il soit semblable au précédent. Ce procédé consiste à faire agir l'acide carbonique sur une solution de sel marin, saturée de gaz ammoniac².

Depuis 1867, le *procédé à l'ammoniaque* a été beaucoup perfectionné par

¹ La partie analytique de la question de la régénération du soufre est traitée complètement dans *Fr. Mohr*, Traité d'analyse chimique à l'aide de liqueurs titrées, 2^e édition française traduite par *C. Förthomme*, p. 491. Paris, 1875.

² [En 1855, *Schlössing* et *Rolland* montèrent une usine à Puteaux pour l'exploitation de leur procédé ; mais la fabrication fut entravée par l'impôt sur le sel, et l'usine fut abandonnée en 1858.]

E. Solvay, qui, maintenant (1876), occupe dans sa fabrique de Couillet (Belgique) 100 à 110 ouvriers et prépare chaque année 8 millions de kilogrammes de soude⁴. En Allemagne, *M. Gerstenhöfer* (de Freiberg) et *Honigmann* (d'Aix-la-Chapelle) sont les chimistes qui ont le plus contribué au perfectionnement et à la diffusion du procédé à l'ammoniaque.

[Il existe maintenant (1877), indépendamment de l'usine de Couillet, plusieurs autres fabriques de soude par l'ammoniaque ; il y en a en Russie (à Kasan), en Angleterre (à Preston et à Liverpool), en Allemagne, en Hongrie (comitat de Marmarosch), en Suisse, en Danemark (à Aalborg), et récemment *Solvay* vient de fonder près de Nancy (à Varangéville-Dombasle) un grand établissement où l'on peut fabriquer annuellement 30 millions de kilogrammes de soude.

Une soude raffinée, envoyée par *Solvay* à l'Exposition de Vienne en 1875, offrait la composition suivante :

Carbonate de sodium	96,23
Chlorure de sodium	0,64
Carbonate de magnésium	traces
Sulfate de sodium	0,02
Eau	3,11
	100,00

Comme *Schlösing* et *Rolland*, *Solvay* emploie une solution de sel marin saturée d'ammoniaque sur laquelle il fait agir l'acide carbonique, et dans ce but il se sert de trois appareils distincts : dans le premier se prépare la solution concentrée de sel marin ; dans le second s'effectue la saturation de cette solution par l'ammoniaque ; enfin dans le troisième a lieu la saturation par l'acide carbonique.

Le premier appareil consiste en un réservoir en tôle divisé en un certain nombre de compartiments par des cloisons verticales. Ces compartiments communiquent ensemble, de telle sorte que l'eau que l'on verse dans le premier finit par arriver dans le dernier, après avoir traversé tous les autres en zigzag. Le réservoir étant rempli de sel, on fait entrer l'eau par un tuyau arrivant près du fond dans le premier compartiment. En traversant les divers compartiments du réservoir, l'eau se transforme en une solution saturée de sel ; mais comme on aurait ainsi une liqueur un peu trop concentrée, on laisse couler constamment dans le dernier compartiment un filet d'eau qui abaisse le degré aréométrique de la solution de 25° à 25° ou 24° Baumé. De ce dernier compartiment, qui est plus grand que les autres et contient un filtre destiné à retenir les impuretés, la solution salée passe dans l'appareil à ammoniaque ou *saturateur*. Celui-ci, placé en contre-bas du réservoir à dissolution, consiste en un récipient cylindrique en tôle galvanisée ou en

⁴ [De la soude préparée par *Solvay* dans son usine de Couillet, d'après le procédé à l'ammoniaque, figurait à l'Exposition de Paris en 1867. — Cinq fabriques avaient envoyé à l'Exposition de Philadelphie, en 1876, des échantillons de soude à l'ammoniaque : les fabriques de Couillet et de Varangéville-Dombasle, celles de Northwich (Angleterre), de Sandbach (Angleterre) et de Grevenberg (près d'Aix-la-Chapelle)].

plomb, soutenu par un revêtement de bois. La solution y est amenée par en bas, à l'aide d'un tuyau partant du fond du premier réservoir. Le récipient

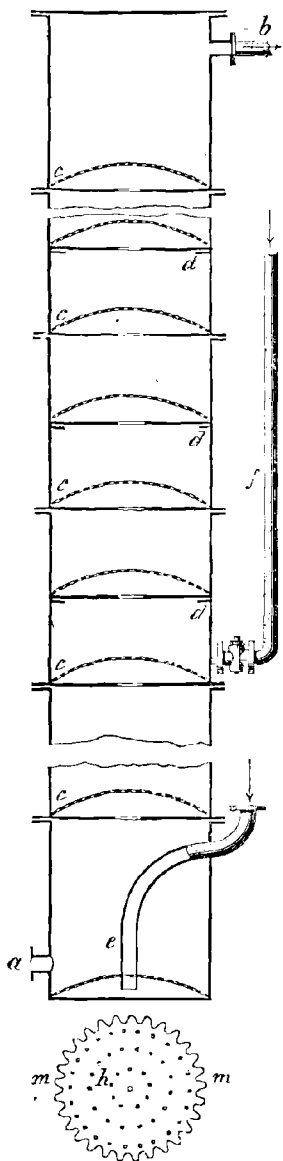


Fig. 117. — Absorbant de Solvay.

cyllindrique porte un double fond percé de trous destinés à diviser en petites bulles le courant de gaz ammoniac qu'on fait également arriver par la partie inférieure.

En se saturant d'ammoniaque, la solution saline augmente de volume et sa densité s'abaisse à 15° ou 16° Baumé. Le récipient porte, à une hauteur calculée à cet effet, un trop-plein qui détermine l'écoulement de la solution, lorsque celle-ci a atteint la densité de 16° Baumé par suite de la dilatation. Au sortir de cet appareil, la solution, qui s'est notablement échauffée, passe dans un rafraichissoir et de là dans l'absorbant, où doit se faire la réaction de l'acide carbonique (cet acide est préparé soit par calcination de la chaux, soit en décomposant un carbonate par l'acide chlorhydrique). L'absorbant (fig. 117) est un cylindre de 10 à 16 mètres de hauteur, dans lequel sont disposées de distance en distance des cloisons convexes *c, c...*, percées de petits trous et munies de dents sur leurs bords (une de ces cloisons est représentée isolément en *h* avec ses dents *mm*); au-dessous de chacune de ces cloisons s'en trouve une autre *d, d, d...* qui est plane et percée seulement d'une ouverture centrale. La solution salée saturée d'ammoniaque arrive dans cet appareil vers le milieu de la hauteur par le tube *f*, et le gaz acide carbonique pénètre par la partie inférieure par le tube *e*, où il est envoyé par une pompe foulante sous pression de 1 1/2 à 2 atmosphères. En se détendant, ce gaz absorbe assez de chaleur pour empêcher l'élévation de température qui résulterait de sa combinaison avec l'ammoniaque. Lorsque les petits trous des calottes sphériques sont obstrués, on vide l'appareil et on le lave à l'eau et à la vapeur. La solution saturée d'acide carbonique et tenant le bicarbonate de sodium en suspension est évacuée par *a* toutes les demi-heures par portions succes-

sives ; elle est ensuite envoyée dans un filtre à vide ou dans un appareil centrifuge fermé, afin d'éviter les déperditions d'ammoniaque ; le bicarbonate

séparé est lavé rapidement avec un peu d'eau. Si l'on veut vendre le bicarbonate de sodium comme tel, on le dessèche dans un courant d'air à 50°; mais ordinairement on le convertit en carbonate neutre par torréfaction dans un courant de gaz chaud ou de vapeur. Lorsqu'on se sert de gaz provenant d'un four à chaux, on introduit dans l'absorbeur, avec l'acide carbonique, de grandes quantités de gaz inertes qui entraînent une proportion notable d'ammoniaque qu'il ne faut pas laisser perdre; pour recueillir ce dernier gaz, on dirige le courant gazeux sortant de l'absorbeur en *b* dans une tour à coke où circule un courant d'eau; cette eau chargée d'ammoniaque sert ensuite à préparer la solution du sel marin.

La transformation du bicarbonate de sodium en carbonate neutre (en soude)

s'effectue dans l'appareil suivant. Dans le cylindre vertical *d* (fig. 118) se trouve, à distance convenable l'une de l'autre, des plaques rondes *b, b*, percées d'ouvertures au centre et à la circonférence; une tige verticale *a, a* traverse le couvercle et le fond du cylindre, et supporte les bras *c, c*, chargés de racles qui amènent la matière alternativement vers le centre de l'un des plateaux et vers la périphérie du suivant, de sorte que la substance déposée sur le plateau inférieur finit par arriver sur le fond du cylindre. Les plateaux sont creux et chauffés par un courant de gaz chauds ou de vapeurs arrivant par les tubes *ee*. Le bicarbonate est introduit dans le cylindre au moyen d'une sorte de moulin *g*, dont les bras *h* se meuvent très-lentement. La masse desséchée, rassemblée en *f* au fond du cylindre, est en poudre fine et prête à livrer au commerce. Les gaz dégagés pendant la dessiccation s'échappent par le tube *i* et sont amenés au moyen d'une pompe à air dans la tour à coke mentionnée plus haut, où ils abandonnent l'ammoniaque dont ils sont chargés, et l'acide carbonique ainsi purifié est renvoyé dans l'absorbeur.

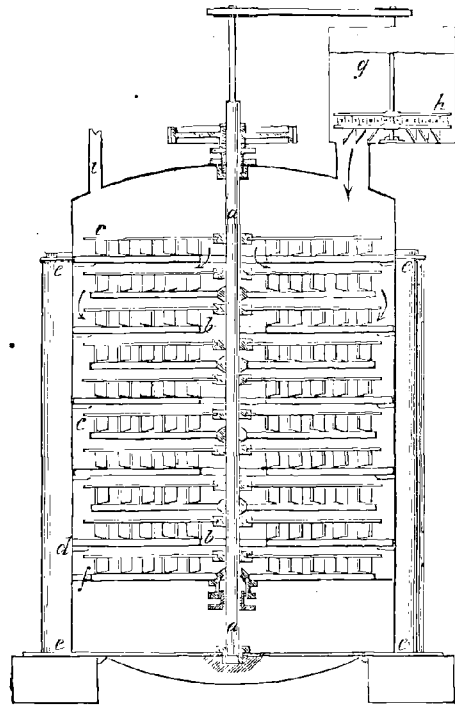


Fig. 118. — Appareil pour la transformation du bicarbonate de sodium en carbonate neutre.

La transformation du bicarbonate de sodium en carbonate neutre peut aussi être effectuée dans une chaudière en fonte fermée par un couvercle;

ce dernier porte à son centre une boîte à étoupes traversée par un arbre vertical muni de bras portant des racles; ces racles agitent le bicarbonate pendant que la chaudière est chauffée à la température voulue au moyen d'un foyer placé au-dessous. Les gaz et les vapeurs qui se dégagent s'échappent par un tuyau dont le couvercle est muni, et sont, comme ceux de l'appareil précédent, conduits dans la tour à coke.

La solution dans laquelle s'est déposé le bicarbonate de sodium ne renferme que du sel ammoniac et un peu de bicarbonate, car, d'après *Solvay*, la décomposition du chlorure de sodium est complète dans les absorbeurs. Pour en retirer l'ammoniaque, afin de la faire rentrer dans le cercle des opérations, on la traite par la chaux ou la magnésie. Lorsqu'on emploie la magnésie (ce qui a lieu dans les pays où l'acide chlorhydrique a une certaine valeur), on obtient du chlorure de magnésium qui, soumis à la calcination, donne de l'acide chlorhydrique et de la magnésie, et celle-ci, après avoir été lavée, peut de nouveau servir au dégagement de l'ammoniaque.]

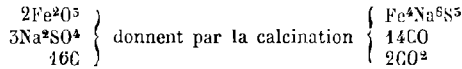
Les avantages de la nouvelle méthode, comparée au procédé *Leblanc*, sont évidents. Ils se résument dans la possibilité de transformer directement le chlorure de sodium en soude, et dans ce fait que, dans l'eau salée saturée, le sodium seul est précipité, et non les autres métaux des sels de l'eau mère; en outre, le produit est absolument exempt de combinaisons sulfurées; la soude obtenue est à un degré élevé; les appareils et les ustensiles sont simples (pas de fours à pyrites, de chambres de plomb, de fours à sulfate, pas de charrées de soude); il y a une grande économie de combustible et de main-d'œuvre, et, ce qui est une circonstance inappréciable au point de vue hygiénique, il ne se forme ni produits secondaires ni résidus de nature à incommoder les voisins de la fabrique. Les difficultés qu'il reste encore à surmonter sont: 1° la perte d'ammoniaque; par conséquent tous les appareils desquels se dégage de l'ammoniaque caustique ou carbonatée doivent être munis de récipients contenant un acide étendu; 2° l'acide carbonique doit être produit aussi pur et à aussi bon marché que possible; 3° l'acide carbonique doit être mis en contact avec le mélange de solution salée et d'ammoniaque dans les conditions les plus favorables pour l'absorption, sous pression et à une température aussi basse que possible; 4° le bicarbonate de sodium précipité doit être complètement séparé de l'eau mère dans des appareils centrifuges et par lavage avec des solutions froides de bicarbonate de sodium.

Grousilliers a proposé en 1875 l'emploi de l'alcool pour la précipitation du bicarbonate de sodium; on ne sait pas encore si cette modification donne en grand des résultats avantageux (voy. p.274)¹.

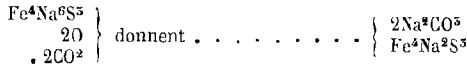
Autres méthodes de fabrication de la soude. — Outre le procédé *Leblanc* et le procédé par l'ammoniaque, les méthodes suivantes méritent aussi d'être mentionnées.

¹ [Voy. pour la description des appareils nécessaires pour la mise en pratique de ce procédé: *Relevé mensuel des brevets d'invention*, novembre 1875.]

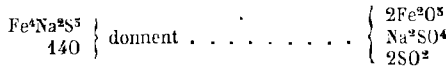
Procédé de E. Kopp. — D'après le procédé de *E. Kopp*, basé sur les expériences de *Maleherbe* (1777) et autrefois connu sous le nom de procédé d'*Alban*, qui est tout à fait digne d'attention, on mélange du sulfate de sodium, de l'oxyde de fer et du charbon, et l'on fond le tout dans un four à soude ordinaire :



La soude brute ferrifère absorbe au contact de l'air, outre de l'eau, de l'oxygène et de l'acide carbonique, et se transforme en carbonate de sodium et en résidu insoluble de sulfure de fer contenant du sodium $\text{Fe}^4\text{Na}^2\text{S}^5$:

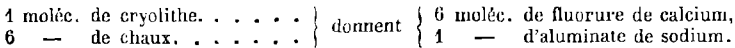


La lixiviation s'effectue avec de l'eau à 30 ou 40°. Si la température de l'air n'est pas trop élevée, les lessives fortes fournissent généralement sans concentration préalable, au bout de 24 ou 48 heures, une belle et abondante cristallisation de gros cristaux incolores de soude. Le résidu insoluble est desséché et grillé; l'acide sulfureux qui se dégage est immédiatement transformé dans les chambres de plomb en acide sulfurique, qui sert à son tour pour la conversion du sel marin en sulfate, de telle sorte que c'est toujours le même soufre que l'on emploie :



Le sulfate est séparé par lixiviation des résidus du grillage. On ne peut pas nier que le procédé de *Kopp*, qui a été aussi recommandé par *Stromeyer* et *Waldeck*, offre certains avantages sur la méthode de *Leblanc*.

Soude de cryolithe. — On obtient maintenant de grandes quantités de soude dans le traitement de la *cryolithe* ($\text{Al}^3\text{Fl}^6, 6\text{NaFl}$), en désagrégeant ce minéral à l'aide de la chaux sous l'influence de la chaleur :



La dernière combinaison est soluble dans l'eau et elle est décomposée par l'acide carbonique : il se précipite de l'alumine, qui est transformée en *alun* (voy. ce corps), et du carbonate de sodium reste en dissolution. 100 kilogrammes de cryolithe donnent :

- 44 kilogr. de soude caustique sèche,
- 75 — de soude calcinée,
- 205 — de carbonate de sodium cristallisé,
- 119,5 — de bicarbonate de sodium.

En désagrégant la *bauxite* (voy. *Alun*) avec du sulfate de sodium et du charbon, on obtient de la même manière de la soude et de l'alumine¹.

Soude préparée à l'aide de l'azotate de sodium. — En transformant l'*azotate de sodium* en salpêtre à l'aide du carbonate de potassium (voy. p. 310), on obtient maintenant de grandes quantités de soude d'un degré élevé. Le sodium de l'azotate de sodium peut, par les moyens suivants, être transformé en soude carbonatée (ou en soude caustique) :

a. En chauffant au rouge l'azotate de sodium avec du charbon ;

b. En chauffant l'azotate de sodium avec de la silice et en décomposant le silicate de sodium par le charbon ;

c. En chauffant au rouge l'azotate de sodium avec du peroxyde de manganèse ;

d. En décomposant l'azotate de sodium :

α. Avec du carbonate de potassium ;

β. Avec de la potasse caustique ;

Dans ce dernier cas, il se forme de la soude caustique à côté de l'azotate de potassium.

[*Soude au silicate.* — D'après le procédé indiqué récemment (1874) par la *Société de Saint-Gobain, Chauny et Cirey*, on prépare d'abord du silicate de sodium soluble en chauffant ensemble dans un creuset du sulfate de sodium (71 parties), du sable blanc de Fontainebleau (80 parties) et du charbon en poudre (8 à 9 parties) ; il se dégage de l'oxyde de carbone, du soufre et de l'acide sulfureux, et il se forme de la soude caustique qui se combine avec la silice. Pour préparer de la soude carbonatée avec le silicate de sodium ainsi obtenu, on traite ce dernier par l'eau bouillante, et on fait passer dans la liqueur un courant d'acide carbonique, qui précipite la silice et donne naissance à du carbonate de sodium. En traitant le silicate délayé dans de l'eau par un lait de chaux, on obtient, au contraire, de la soude caustique, qui reste en dissolution, tandis qu'il se précipite du silicate de calcium.]

[*Potasse factice.* — Afin de faire accepter la soude artificielle des blanchisseurs, qui pendant longtemps ne voulaient pas s'en servir, *Ador* eut l'idée, il y a environ quarante-cinq ans, de donner à la soude l'aspect extérieur et la causticité de la potasse fondue d'Amérique, très-estimée pour le blanchissage du linge ; ce produit, connu dans le commerce sous le nom de *potasse factice* ou de *potasse rouge d'Amérique*, se prépare encore aujourd'hui et d'après les procédés indiqués par l'inventeur. La soude est d'abord rendue caustique au moyen de la chaux ; sa solution est évaporée dans des vases de fonte, puis additionnée d'une petite quantité de sel marin, de façon à abaisser le degré alcalimétrique à 56 ou

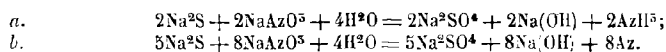
¹ En 1867, cinq fabriques de l'Allemagne, en traitant 7,500,000 kilogr. de cryolithe, ont obtenu environ 5,500,000 kilogr. de soude calcinée. La *Pensylvania Salt manufacturing Company* traite annuellement (1875) dans sa fabrique de Natrona, près Pittsburg (Amérique du Nord), environ 15,000,000 de kilogr. de cryolithe. [Depuis que les Etats-Unis se sont assurés le monopole de la cryolithe du Groënland, qui est traitée dans la fabrique de Natrona, la fabrication de la soude ne se fait plus guère en Europe qu'à Oerrund, près de Copenhague, où l'on traite encore aujourd'hui (1874) 2,000,000 de kilogr. de cryolithe.]

60°. Lorsque la masse est en fusion ignée, on y ajoute environ 1,5 pour 100 de sulfate de cuivre avec un peu d'azotate de potassium ou de sodium; puis on la brasse avec un morceau de bois de hêtre; sous l'influence des gaz hydrocarbonés dégagés par le bois, l'oxyde du sel de cuivre, qui s'est tout d'abord précipité, est ramené à l'état de protoxyde, dont la couleur rouge communie à la masse la teinte de la potasse d'Amérique. Le produit est ensuite coulé dans des marmites de fonte. La potasse factice, qui se compose en réalité uniquement de soude caustique et de sels de soude, est compacte, très-dure, d'une couleur rouge plus ou moins foncée, très-déliquescente et d'une saveur caustique.]

Soude caustique. — Depuis 1851, on prépare la soude caustique (hydrate de soude, NaOH), dans les fabriques de soude, soit sous forme de lessive extrêmement concentrée, soit, mais plus fréquemment, sous forme d'hydrate de soude fondu (contenant dans 100 parties 77,5 parties de soude et 22,5 parties d'eau), et on la livre au commerce sous le nom de *Pierre de soude* ou de *Pierre de savon*. Pendant longtemps la soude caustique a été préparée d'après une ancienne méthode qui consistait à traiter par la chaux caustique des solutions de soude pas trop concentrées : $\text{Na}^2\text{CO}^3 + \text{Ca}(\text{OH})^2 = \text{CaCO}^3 + 2\text{NaOH}$. Le carbonate de calcium qui se forme en grande quantité dans cette décomposition sert, mélangé avec du plâtre, pour la préparation de la *craie à écrire*. Afin d'économiser du combustible, lors de l'évaporation de liquides si étendus, on imite maintenant dans beaucoup de fabriques l'exemple donné par Dale, qui se sert de la solution de soude étendue pour alimenter sa chaudière à vapeur, et qui, sans inconvénient, y concentre la lessive jusqu'à ce qu'elle ait un poids spécifique de 1,24 à 1,25. La lessive est ensuite évaporée dans des chaudières de fonte jusqu'à une densité de 1,9, degré de concentration auquel elle se solidifie par le refroidissement.

Le procédé dont on se sert maintenant en grand pour la préparation de la soude caustique est le suivant. L'emploi de la chaux pour la transformation du carbonate de sodium en soude caustique est depuis longtemps abandonné; il vaut mieux préparer cet alcali en fabricant le carbonate de sodium. Dans ce but, on augmente un peu la quantité de houille que l'on ajoute au mélange de sulfate de sodium et de carbonate de calcium, et on lessive immédiatement avec de l'eau à 50° la soude brute obtenue. Après avoir laissé la lessive se clarifier, on la concentre rapidement jusqu'à une densité de 1,5, degré auquel le carbonate de sodium, le sulfate de sodium et le sel marin se précipitent, et le liquide prend une couleur rouge-brique (on le désigne sous le nom de *lessive rouge*), qui est due à une combinaison particulière de sulfure de sodium et de sulfure de fer. La lessive est ensuite chauffée dans de grandes chaudières de fonte; lorsqu'elle a atteint une haute température, on la mélange peu à peu avec de l'azotate de sodium (3 à 4 kilogr. de ce sel par 100 kilogr. de soude caustique). A mesure que l'eau se dégage, l'azotate de sodium réagit sur le sulfure de sodium et le cyanure de sodium qui ne manque jamais, et il se produit un dégagement

abondant d'ammoniaque et d'azote. Une partie de cette ammoniaque provient de la décomposition des cyanures; une autre partie, qui est la plus grande, est le résultat de l'oxydation des sulfures métalliques, réaction dans laquelle l'eau est décomposée et l'acide azotique transformé en ammoniaque par l'hydrogène devenu libre. Lorsque la masse évaporée a atteint la température rouge sombre, on remarque à la surface du *graphite*¹ finement divisé, provenant de la décomposition du cyanogène. La marche de l'oxydation du sulfure de sodium par l'azotate de sodium peut être représentée par les deux équations suivantes :



D'après *Pauli*, la manière dont se passe la réaction dépend, en très-grande partie, de la température à laquelle la lessive est chauffée. Entre 138 et 145° l'azotate de sodium se transforme simplement en sulfate de sodium; à 155°, de l'ammoniaque se dégage du liquide en ébullition tumultueuse. La quantité de l'ammoniaque ainsi mise en liberté est si considérable, qu'il y aurait avantage à en opérer la condensation; donc il faudrait mettre la chaudière servant à l'évaporation en communication avec une tour à coke ordinaire. En continuant la concentration de la lessive de manière à ce que la température s'élève au-dessus de 155°, le dégagement de l'ammoniaque cesse, et il se produit un dégagement abondant d'azote. Pour économiser le nitrate de sodium (1 tonne de soude caustique exige toujours de 45 à 50 kilogr. de nitrate de sodium), on oxyde la lessive de laquelle le carbonate de sodium a été précipité par cristallisation, et dans ce but, dans quelques fabriques, on la fait couler à travers une tour à coke, dans laquelle on dirige un courant d'air; le sulfure de fer, qui était maintenu en dissolution par le sulfure de sodium, se précipite. Dans d'autres fabriques, on fait passer pendant six ou huit heures dans la lessive bouillante, au moyen d'une pompe à air, un courant d'air atmosphérique. Le sulfure de sodium est ainsi oxydé et le liquide décoloré.

Suivant *Ralston* et *W. Helbig* (de Heinrichshalle, près Géra), il est beaucoup plus avantageux de faire arriver l'air, non pas dans la lessive, mais seulement dans la masse en fusion lorsqu'elle est portée au rouge. La consommation du nitrate de sodium est de cette façon considérablement diminuée.

Nouvelles méthodes de préparation de la soude caustique. Depuis quelques années, on prépare aussi la soude caustique en décomposant une solution de sulfate de sodium par la baryte caustique, et l'on obtient comme produit accessoire du blanc de baryte. La strontiane caustique a été dernièrement proposée par *Ungerer*, pour remplacer la baryte. La soude caustique est en outre obtenue dans le traitement de la cryolithe pour sulfate d'alu-

¹ *J. Stingl* a trouvé (1875) dans un pareil graphite de la fabrique de produits chimiques d'Aussig, 79,70 pour 100 de carbone et 21,04 pour 100 de cendre (composée d'oxyde de fer et d'acide silicique).

minium (voy. *Alun*), ou bien par chauffage au rouge de l'azotate de sodium avec du peroxyde de manganèse ou du fer métallique (d'après *E. Polacci* : $6\text{NaAzO}_5 + 10\text{Fe} = 3\text{K}^2\text{O} + 5\text{Fe}^2\text{O}^3 + 6\text{Az}$), ainsi que par décomposition du fluosiliciure de sodium ou du fluorure de sodium par la chaux caustique. On purifie la soude caustique en la fondant pendant douze heures dans un creuset de fer, où tous les sels, toute la silice et toute l'alumine se précipitent à l'état insoluble. Lorsqu'il s'agit d'avoir de la soude d'une grande pureté, on la prépare *par voie synthétique* en faisant agir le sodium sur l'eau (en observant les précautions nécessaires dans ce cas).

D'après les recherches de *Dalton*, la densité et la richesse centésimale en hydrate de soude, $\text{Na}(\text{OH})$, des lessives de soude présentent les relations suivantes :

DENSITÉS	RICHESSES CENTÉSIMALES
2,00	77,8
1,85	65,6
1,72	53,8
1,65	46,6
1,56	41,2
1,50	36,8
1,47	34,0
1,44	31,0
1,40	29,0
1,36	26,0
1,32	23,0
1,29	19,0
1,25	16,0
1,18	13,0
1,12	9,0
1,06	4,7

Les principales applications de la soude caustique sont les suivantes : fabrication des savons, traitement et purification des produits de la distillation sèche du lignite, de la tourbe, etc., préparation de la paraffine, de l'huile sidérale et de l'acide phénique, purification du pétrole, préparation du silicate de sodium, etc.

Bicarbonate de sodium. — Le bicarbonate de sodium¹ NaHCO_3 ou $\text{CO}_3 \begin{matrix} \text{ONa} \\ \text{OH} \end{matrix}$ (se composant pour 100 parties de 36,9 parties de soude, de 10,75 parties d'eau et de 52,37 parties d'acide carbonique) se prépare en dirigeant du gaz acide carbonique lavé à travers une dissolution de carbonate de sodium. Si la dissolution est concentrée, le bicarbonate se sépare sous forme d'une poudre cristalline, si elle est étendue, on obtient de gros cristaux. Cependant comme le gaz acide carbonique n'est absorbé que lentement par la dissolution, il est préférable de faire agir l'acide carbonique sur du carbonate de sodium cristallisé ou en partie effleuri. On prend un mélange intime de 1 partie de carbonate de sodium cristallisé et de 4 parties du sel effleuri,

¹ [Le bicarbonate de sodium se trouve en dissolution dans certaines eaux minérales, dans celles de Vichy notamment, d'où le nom de *sel de Vichy*, sous lequel il est quelquefois désigné.]

ou bien encore un mélange des deux sels à poids égaux, et on produit la saturation de ce mélange en le mettant simplement dans des capsules plates placées à côté de moût de vin, de bière ou d'eau-de-vie en fermentation. Dans la préparation du gaz à l'eau destiné à l'éclairage (que l'on obtient avec du coke chauffé au rouge et de la vapeur d'eau), la séparation du gaz de l'acide carbonique qui en altère la pureté peut très-bien être combinée avec la préparation du bicarbonate de sodium. Dans les localités où de l'acide carbonique se dégage de la terre, la préparation de ce sel est beaucoup simplifiée. [A Vichy et à Hauterive on prépare le bicarbonate de sodium avec l'acide carbonique qui se dégage des eaux minérales, et dans ce but on entoure une des sources d'une sorte de puits en maçonnerie, dans lequel on introduit une cloche en fonte B (fig. 119). L'acide carbonique s'accumule dans le

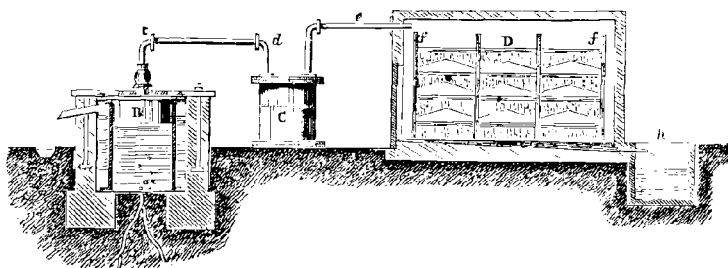


Fig. 119. — Appareil de Vichy pour la préparation du bicarbonate de sodium.

haut de la cloche, passe par le tube *c d*, et se dirige vers un laveur C, où il traverse une couche d'eau; de là un tuyau *e* conduit le gaz dans une chambre D, où se trouvent des toiles claires tendues sur des châssis *ff* et chargées de carbonate de sodium].

Par l'action du gaz acide carbonique sur le carbonate de sodium cristallisé, il se produit d'abord du sesquicarbonate (correspondant à l'urao et au trona), et ce n'est qu'aux dépens de celui-ci que le bicarbonate prend naissance. Les neuf atomes d'eau qui deviennent libres pour chaque atome de carbonate de sodium cristallisé, dissolvent une partie de ce dernier et se rassemblent dans un réservoir (comme celui qui est représenté en *h*, figure 119, dans l'appareil de Vichy). Cette dissolution sert dans les opérations ultérieures pour humecter les cristaux qui doivent être traités. On prépare aussi quelquefois le gaz acide carbonique en faisant agir l'acide sulfurique sur le carbonate de calcium, ou, lorsque les circonstances le permettent, l'acide chlorhydrique sur le marbre, la dolomie ou la magnésite. Le bicarbonate ainsi obtenu est desséché à environ 40° dans un courant de gaz acide carbonique. On a en outre proposé de préparer le bicarbonate en enlevant au monocarbonate de sodium la moitié de son sodium au moyen d'un acide, l'autre moitié se combine alors avec l'acide carbonique pour former du bicarbonate. Dans ce but, on dissout 28 parties 1/2 de carbonate de sodium cristallisé dans un poids double d'eau chaude et l'on introduit la dissolution

dans un grand ballon. Ensuite on fait couler dans le liquide 4 parties et 9/10 d'acide sulfurique anglais au moyen d'un tube à entonnoir qui descend jusqu'au fond du ballon : pendant cette opération, le liquide ne doit pas être remué. Après un repos de quelques jours, le bicarbonate se sépare sous forme de cristaux, qu'on lave avec de l'eau et qu'on dessèche. — En précipitant une solution concentrée de sel marin avec du bicarbonate d'ammonium, on obtient immédiatement un précipité de bicarbonate de sodium, tandis que le liquide surnageant contient du chlorure d'ammonium (voy. le *Procédé Solvay* pour la préparation de la soude à l'ammoniaque, page 424).

[Dans les fabriques où l'on se sert de la *dolomie* (carbonate double de calcium et de magnésium, $\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3$) pour dégager l'acide carbonique destiné à la préparation du bicarbonate de sodium, on décompose généralement ce minéral par l'acide sulfurique, et l'on obtient comme résidu un mélange de sulfate de calcium et *sulfate de magnésium*; ce dernier sel, séparé du premier, est livré au commerce, ou bien une partie est décomposée par le carbonate de sodium et ainsi transformée en *carbonate de magnésium* insoluble, qui est vendu sous forme de pains rectangulaires d'une légèreté très-grande; enfin, en soumettant à la calcination le carbonate de magnésium, ce dernier perd son acide carbonique et laisse comme résidu de l'*oxyde de magnésium* ou *magnésie*, qui est employée en médecine sous le nom de *magnésie calcinée* ou *magnésie blanche*].

Le bicarbonate de sodium cristallise en tables monoclines, il a une réaction faiblement alcaline et perd de l'acide carbonique dès la température de 70°, ainsi que lorsqu'on fait bouillir sa dissolution, et il passe à l'état de monocarbonate. Dans l'air sec il se transforme peu à peu en sesquicarbonate. On l'emploie pour dégager de l'acide carbonique dans la préparation des boissons mousseuses, pour détruire l'acidité de la bière, pour la préparation du pain sans fermentation (avec de l'acide chlorhydrique ou du phosphate acide de calcium), pour précipiter l'alumine de la dissolution d'aluminate de sodium (dans l'industrie de la cryolithe et de la bauxite), ainsi que dans la préparation d'un bain pour la dorure et le platinage. Enfin, il a été proposé récemment pour le décreusage de la soie et le dégraissage de la laine. Il attaquerait moins la soie et la laine que le savon et l'ammoniaque. Un gramme de ce sel, complètement décomposé par un acide, donne environ 270 centimètres cubes de gaz acide carbonique, correspondant à 0°r,52.

Production de la soude. — La *quantité de la soude produite* actuellement (1875) en Europe est approximativement représentée par les chiffres suivants :

Grande-Bretagne.	400,000,000 kilogr.
France.	100,000,000 —
Empire d'Allemagne.	40,000,000 —
Autriche.	20,000,000 —
Autres pays.	50,000,000 —
	<hr/>
	610,000,000 kilogr.

L'exportation de la soude de l'Angleterre s'est élevée en

1860, à	102,479,100 kilogr.
1870.	186,053,100 —
1871.	208,833,500 —
1872.	222,902,250 —
1873.	250,160,800 —

Sur cette dernière quantité, 41,441,400 kilogr. ont été importés en Allemagne. — L'importation de la soude carbonatée et de la soude caustique, de l'Angleterre aux États-Unis d'Amérique, s'est élevée aux chiffres suivants :

	SOUDE CARBONATÉE	SOUDE CAUSTIQUE
1871.	85,774,450 kilogr.	15.944,450 kilogr.
1872.	90,014,150 —	14.722,450 —

EXTRACTION DE L'IODE ET DU BROME

EXTRACTION DE L'IODE.

L'*iodo*, découvert par *Courtois* en 1811, se trouve dans l'eau de la mer et de là il passe dans les plantes à iode, les algues marines, par le traitement desquelles est préparée la plus grande partie de l'iode employé dans l'industrie. L'iode se rencontre aussi en grande quantité dans le salpêtre brut du Chili, ainsi que dans quelques eaux salées, dans celles des salines de Sulza (Saxe-Weimar) et d'Antioquia par exemple. La présence de l'iode dans le règne minéral dans les phosphorites d'Amberg (Bavière) et de Diez (sur la Lahn), ainsi que dans ceux des départements du Lot et de Tarn-et-Garonne, acquerra peut-être avec le temps une certaine importance pour l'extraction de l'iode⁴. Le siège principal de la fabrication de l'iode est à Glasgow en Écosse, où se trouvent douze fabriques; en outre, il existe deux fabriques en Irlande et deux autres en France (à Brest et à Cherbourg).

Extraction de l'iode du kelp. — Pour extraire l'iode des algues marines (voyez page 291), on incinère celles-ci et l'on traite la cendre obtenue (*kelp* ou *soude de varechs*) de la manière suivante : le kelp cassé en petits morceaux est lessivé avec de l'eau, qui en dissout 60 à 70 pour 100 et laisse un résidu de 30 à 40 pour 100. La lessive (dont le poids spécifique est égal à 1,18 ou 1,205) contient des chlorures, des sulfates et des carbonates alcalins.

⁴ *Kuhlmann*, de Lille, prépare déjà de l'iode comme produit secondaire de la fabrication des superphosphates avec les phosphorites français. [Dans la fabrique de superphosphates de *Michelet*, à la Villette, les appareils sont disposés de façon que l'on puisse recueillir l'iode et l'acide iodhydrique qui se trouvent dans certains phosphates traités dans cette usine; voyez plus loin *Fabrication du superphosphate de calcium*]. Comme l'a découvert *Fr. Sandberger* (1873), les phosphorites (ou staffelites) de la Lahn proviennent de l'apatite de la diabase; l'iode, qu'on ne peut pas trouver dans la roche primitive, se concentre dans ces phosphorites. D'après *Thiercelin* (1874), les phosphorites contiennent 500 gr. d'iode par 1,000 kilogr.

lins, de l'iodure et du bromure de potassium, du sulfure de potassium et des hyposulfites alcalins. En évaporant et en laissant refroidir la lessive, on en extrait successivement le sulfate de potassium, le chlorure de potassium et le sel marin. L'eau mère est mêlée avec de l'acide sulfurique étendu dans des vases ouverts à bords peu élevés; un vif dégagement d'acide carbonique et d'hydrogène sulfuré se produit, accompagné de la formation d'une épaisse écume de soufre, que l'on recueille, que l'on dessèche et qu'on livre au commerce. Lorsque les gaz se sont dégagés, on ajoute au liquide une nouvelle quantité d'acide sulfurique et du peroxyde de manganèse (procédé de *Wollaston*, suivi en Écosse), et l'on introduit le mélange dans un grand vase distillatoire en plomb C (fig. 120), disposé dans le fourneau F;

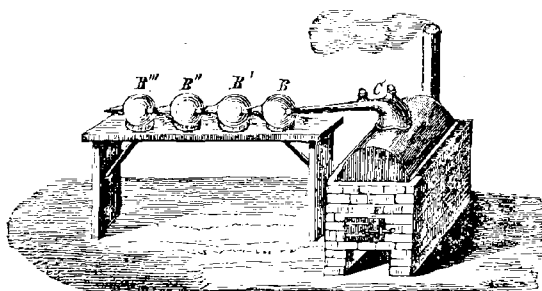


Fig. 120. — Appareil pour la distillation de l'iodé.

L'iodé qui se dégage se dépose dans les récipients en terre cuite B, B', B'', B''', sous forme d'une masse cristalline solide. Dans la grande fabrique de *Patterson*, à Glasgow, on emploie pour la distillation de l'iodé une chaudière hémisphérique en fonte d'environ 1^m,50 de diamètre, sur laquelle se trouve un couvercle de plomb avec deux chapiteaux de grès, qui conduisent la vapeur d'iodé dans deux systèmes de récipients en terre cuite (composés chacun de 4 ou 5 pièces).

[Dans les usines de Cherbourg, de Granville, du Conquet (près Brest) et de Vannes, on emploie le procédé indiqué par *Barruel* et perfectionné par *Cournerie* (de Cherbourg). On commence par faire bouillir les eaux mères dans une chaudière en fonte avec un peu d'acide sulfurique, afin de décomposer les sulfures, les sulfites, les hyposulfites et les carbonates; il se dégage de l'hydrogène sulfuré et du soufre se dépose. On laisse la liqueur se refroidir et se clarifier, puis on la décante; on y ajoute ensuite une quantité d'eau suffisante pour que sa densité descende à 25° Baumé, on l'introduit dans des bombonnes en grès et on y fait passer un courant de chlore, afin de décomposer l'iodure de potassium et de mettre l'iodé en liberté ($\text{Cl} + \text{KI} = \text{CKl} + \text{I}$). La destruction des composés sulfurés des eaux mères peut aussi être effectuée de la manière suivante: après avoir saturé exactement ces liquides par l'acide sulfurique, on y ajoute 10 pour 100 de leur poids de bioxyde de manganèse et l'on calcine au rouge-brun jusqu'à l'ap-

parition de vapeurs d'iode. On redissout dans l'eau la masse calcinée, on décante le liquide clair, on l'étend avec de l'eau jusqu'à 25° Baumé, et comme précédemment on décompose par le chlore.]

D'après une nouvelle méthode, on distille les iodures des métaux alcalins avec une dissolution de perchloreure de fer pour les séparer de leur iode; dans ce cas tout l'iode passe à la distillation ($2\text{NaI} + \text{FeCl}_3 = 2\text{I} + 2\text{NaCl} + 2\text{FeCl}_2$). L'iode est très-peu soluble dans l'eau et il se précipite au fond du liquide sous forme d'une poudre noire. Dans la séparation par le chlore, il faut employer la quantité de chlore qui est exactement nécessaire pour la décomposition des iodures alcalins; si la quantité du chlore est trop petite, il ne se sépare pas d'iode; dans le cas contraire, il se forme du chlorure d'iode et du brome libre, qui tous les deux se dégagent sous forme de vapeurs. L'iode précipité est séparé du liquide surnageant, puis mis à égoutter dans un vase d'argile percé de trous et desséché complètement sur du papier buvard reposant sur une couche épaisse de cendres bien sèches et tassées. Dans toutes ces opérations, on doit se servir d'ustensiles en grès, les métaux étant attaqués par l'iode.

L'iode obtenu par l'une ou l'autre des méthodes précédentes est purifié

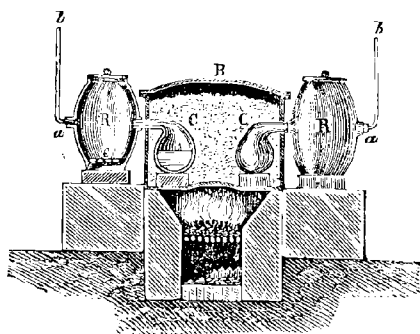


Fig. 121. — Appareil pour la sublimation de l'iode.

par *sublimation*. Pour cette opération, on se sert de l'appareil représenté par la figure 121; cet appareil se compose de cornues de grès C, C placées dans un bain de sable B, qui est chauffé au moyen d'un foyer situé au-dessous. Dans chacune de ces cornues on introduit environ 20 kilogr. d'iode, on les recouvre complètement avec du sable, afin que de l'iode ne se condense pas sur les parties supérieures et ne bouche pas le col des cornues, qui est en communication

avec les récipients R, R, dans lesquels l'iode se dépose à l'état cristallin. Les tubes *ab, ab*, qui se trouvent sur le côté des récipients, donnent issue aux vapeurs aqueuses qui se dégagent pendant la sublimation; *e* est un faux fond troué par lequel s'égoutte l'eau condensée. 1 tonne de kelp ou de soude de varechs donne environ 4 kilogr. 07 d'iode.

Extraction de l'iode du charbon de varechs. — D'après la méthode proposée en 1862 par *E. C. Stanford* pour l'extraction de l'iode (voy. page 294), laquelle est employée sur une grande échelle par la *British Seaweed Company* à Dalmuir près de Glasgow, les varechs ne sont pas incinérés, mais soumis à une distillation avec de la vapeur surchauffée; à cette température la volatilisation de l'iode ne peut avoir lieu, et les produits goudronneux qui se dégagent, ainsi que les gaz combustibles qui les accompagnent, peu-

vent être utilisés. Le *charbon de varechs*¹ ainsi obtenu est, après son refroidissement, lessivé avec de l'eau et la dissolution des sels est traitée suivant le procédé que l'on connaît pour iode, chlorure de potassium, etc. Les produits volatils sont du gaz d'éclairage, de l'acide acétique, de l'ammoniaque, de l'huile minérale et de la paraffine. D'après la modification de la méthode précédente, proposée en 1866 par *Moride*, de Nantes, la solution obtenue par lixiviation du charbon de varechs est évaporée dans des chaudières chauffées à la vapeur et l'on extrait du liquide du sulfate de potassium, du chlorure de potassium, etc. Après avoir mélangé l'eau mère avec du chlore ou de l'acide hypoazotique, on en extrait l'iode avec de la benzine (et non du benzol) dans un appareil qui est disposé de telle sorte que la benzine cède immédiatement l'iode à de la soude ou à de la potasse, après quoi elle exerce de nouveau son action dissolvante sur l'iode. Le liquide iodifère est traité pour iode à la manière ordinaire.

Extraction de l'iode du salpêtre du Pérou. — Le *salpêtre brut du Pérou* (qui suivant l'opinion émise par *Nöllner* se serait formé aux dépens d'algues marines *iodifères*) contient constamment de 0,059 à 0,75 pour 100 d'iode, dont la plus grande portion se trouve à l'état d'iodate de sodium et une petite quantité sous forme d'iodure de sodium et d'iodure de magnésium. Les eaux mères que l'on obtient dans le raffinage du salpêtre brut du Pérou ou dans sa transformation en azotate de potassium sont traitées pour iode, et, dans ce but, on y fait passer un courant d'acide sulfureux, jusqu'à ce que l'iode séparé commence à se redissoudre. On préfère maintenant l'acide azoteux à l'acide sulfureux. L'iode séparé est desséché comme à l'ordinaire et purifié par sublimation. L'iode qui se trouve encore contenu dans le liquide sous forme d'iodures métalliques est précipité à l'aide du chlore². Un litre d'eau mère provenant du raffinage du salpêtre du Pérou contient (d'après les analyses de *G. Langbein*, 1872) 2^{gr}, 3 — 4^{gr}, 8 d'iode. Depuis quelque temps, l'iode est précipité des eaux mères à l'aide de bisulfite de sodium et de sulfate de cuivre et livré au commerce sous forme d'iodure de cuivre, dont on peut extraire l'iode en le chauffant avec du peroxyde de manganèse, en présence d'acide sulfurique. L'exportation de l'iodure de cuivre s'est élevée en

1873 à . . . 15,000 kilogr.

1874 à environ 50,000 — (correspondant à 30,000 kilogr. d'iode)

Propriétés et usages de l'iode. — L'iode ($I = 127$; poids spécifique

¹ [Afin d'éviter les dépenses considérables qu'entraîne le transport des varechs des lieux où on les récolte jusqu'aux établissements où doit s'effectuer leur carbonisation, *Moride* a imaginé une espèce de *four mobile*, qu'on peut installer facilement sur tous les points où se trouvent rassemblées de grandes masses de varechs. Depuis 1864, les habitants des côtes de la Vendée et de la Bretagne préparent chaque année dans ces fours de 60,000 à 100,000 hectolitres de charbon de varechs, qui est vendu en moyenne 60 cent. à 1 fr. l'hectolitre. Le charbon de varechs est un excellent désinfectant et un puissant absorbant; une fois lessivé, il constitue aussi un excellent décolorant des matières végétales.]

² L'iode est fabriqué au Pérou, sous la direction du docteur *G. Langbein*, dans les usines de la maison de Brême, *Gildemeister et C^{ie}*, établies à San Pedro (canton de Cocina).

= 4,94) se présente sous la forme d'un corps gris-noir, cristallin, d'un brillant métallique et analogue au graphite; lorsqu'on le chauffe, il se transforme en vapeurs, qui (d'après *Stas*) sont bleues à l'état saturé, et violettes lorsqu'elles sont étendues. Il fond à 115° et entre en ébullition au-dessus de 200°. L'iode se dissout un peu dans l'eau, facilement dans l'alcool et dans l'éther, dans l'acide iodhydrique, dans l'iodure de potassium, dans le sulfure de carbone, le chloroforme, la benzine, dans une solution aqueuse d'acide sulfureux et dans une solution d'hyposulfite de sodium. Une solution d'iode mise en contact avec de l'amidon colore celui-ci en violet. La falsification de l'iode avec de la poudre de charbon ou du graphite peut être découverte par sublimation ou en traitant la substance avec de l'alcool ou de l'hyposulfite de sodium, dans lequel l'iode doit être complètement soluble. On cherche aussi fréquemment à augmenter le poids de l'iode en y ajoutant de l'eau.

D'après les indications de *Wanklyn* (1872), le bon iode du commerce contient environ :

Iode.	88,61
Chlore.	0,52
Cendre	0,72
Eau.	10,15
	<hr/>
	100,00

Les espèces inférieures renferment :

Iode.	76,21
Chlore.	0,88
Cendre	1,11
Eau.	21,80
	<hr/>
	100,00

L'iode de la *Marine Salt Company of Ireland* contiendrait, d'après une analyse de *G. Teschemacher* et *Denham Smith* (1873), 99,5 pour 100 d'iode et seulement 0,7 pour 100 d'eau.

On emploie l'iode en grande quantité dans la photographie, pour la préparation de l'iodure de mercure, de l'iodure de potassium et d'autres préparations d'iode¹. D'après une patente de *Shermann* (1870), l'iode peut être employé pour la purification du fer et de l'acier; le soufre et le phosphore contenus dans le fer s'unissent avec l'iode en donnant des combinaisons qui se volatilisent pendant la fusion. Depuis quelques années, on s'en sert aussi pour la fabrication de certaines couleurs de goudron, telles que, par exemple, le violet et le vert à l'iode, ainsi que pour la préparation de la cyanine bleue, qui est constituée par la combinaison iodique d'un composé basique qui se forme aux dépens d'une base volatile, la lépidine (un produit de la décomposition de la cinchonine). En 1869, il a été consommé pour la fa-

¹ L'indication suivante peut donner une idée du grand usage que l'on fait de l'iode en photographie : une seule fabrique de Berlin prépare annuellement 15,000 kilogr. d'iodure de potassium (pour lesquels on emploie plus de 40,000 kilogr. d'iode).

brication des couleurs environ 45,000 kilogrammes d'iode ainsi répartis :

Allemagne du Nord.	32,500 kilogr.
France, Angleterre et Suisse	12,500 —

Depuis cette époque, la consommation de l'iode pour la préparation des couleurs à l'iode a dû presque doubler, bien qu'elle ait diminué considérablement depuis l'introduction toute récente du violet de méthylaniline à la place du violet à l'iode.

La production de l'iode s'est élevée, en 1874, à 202,000 kilogr., qui se répartissent de la manière suivante :

Écosse et Irlande.	121,000 kilogr.
France.	51,000 —
Iode extrait du salpêtre du Pérou.	30,000 —

[Iodure de potassium. — La préparation de l'iodure de potassium se fait dans les usines qui traitent le kelp ou la soude de varechs. A cet effet, on traite l'iode en poudre précipité par le chlore et bien lavé par une solution de potasse caustique, jusqu'à ce que la liqueur d'abord colorée en rouge devienne tout d'un coup incolore. On évapore à sec et dans un creuset en fonte on calcine au rouge sombre le résidu solide, qui se compose d'un mélange d'iodure et d'iodate de potassium; ce dernier est ainsi transformé en iodure. On dissout dans l'eau la masse fondue, on filtre, on concentre à 60 degrés Baumé et on laisse cristalliser. Au bout de quelques jours, on obtient de beaux cristaux blancs, cubiques, très-transparents, qu'on laisse égoutter sur des entonnoirs et qu'on dessèche dans une étuve au moyen d'un courant d'air chaud élevé graduellement à 120 ou 150°. Sous l'influence de cette dessiccation, les cristaux perdent leur transparence et deviennent d'un blanc mat].

EXTRACTION DU BROME.

Le brome, découvert par *Balard* en 1826, se trouve en petite quantité dans l'eau de la mer; 1 litre de cette eau renferme 0^{gr},061 de brome. Mais les eaux mères de plusieurs salines telles que, par exemple, celles de Schönebeck (près de Magdebourg), du district d'Onondaga dans l'État de New-York, des États de Pensylvanie, de l'Ohio et de la Virginie occidentale, ainsi que les eaux mères provenant du traitement des sels de potasse de Stassfurt et de Léopoldshall (particulièrement de la carnallite, de la tachydrite et de la kainite), sont assez riches en brome, pour que l'extraction de ce corps paraisse rémunératrice. [Les eaux mères des sodes de varechs, comme celles des marais salants, renferment également du brome, que l'on extrait avec avantage].

Extraction du brome. — Pour éviter autant qu'il est possible que la pureté du brome soit altérée par du chlore, on mélange d'abord l'eau mère d'un poids spécifique de 1,52 et contenant 0,15 à 0,55 pour 100 de brome,

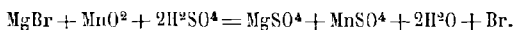
avec de l'acide sulfurique étendu, qui met en liberté de l'acide bromhydrique et de l'acide chlorhydrique; sous l'influence de l'acide sulfurique, la température du liquide s'élève jusqu'à 120° et l'acide chlorhydrique plus volatil que l'acide bromhydrique est séparé de celui-ci, qui reste dans le liquide. Par le refroidissement de ce dernier il se dépose encore des sulfates. Le liquide acide séparé des cristaux est distillé avec du peroxyde de manganèse et de l'acide sulfurique. On emploie comme récipient deux flacons de *Woulf*, dont le premier reste vide tandis que le deuxième contient une lessive de soude. Dans le premier se condensent de l'eau, un peu de brome, du bromoforme et du bromure de carbone, tandis que les vapeurs de brome se rendent dans le deuxième flacon, où elles se dissolvent en donnant naissance à du bromure et à du bromate de sodium. La lessive est évaporée à sec, le résidu est chauffé au rouge (afin de transformer le bromate de sodium en bromure) et distillé avec du peroxyde de manganèse et de l'acide sulfurique; on obtient ainsi du brome pur, que l'on recueille et que l'on conserve sous de l'acide sulfurique concentré. L'emploi des vases en grès dans la fabrication du brome a été introduit par *E. Stieren* (de Pittsburgh).

D'après un autre procédé indiqué par *Leisler* (et patenté en 1866 en Angleterre), on sépare le brome du liquide magnésifère (par exemple de l'eau mère provenant du traitement de la kainite, de la carnallite et de la tachydrite ou de l'eau de la mer Morte)⁴, au moyen du bichromate de potassium et d'un acide, avec le concours de la chaleur, et l'on dirige le brome ainsi volatilisé dans un condensateur renfermant du fer métallique; il se forme du bromure de fer, à l'aide duquel on peut ensuite préparer avec facilité du brome pur ou une combinaison de brome. L'appareil employé par *Leisler* est un alambic dont la partie inférieure est en fer, tandis que la supérieure, le chapiteau, est en plomb ou en grès; cette dernière partie de l'appareil, qui est très-grande, a la forme d'un dôme ou d'une voûte, et est munie d'un tube abducteur courbé en plomb ou en grès. Ce tube conduit dans un récipient de terre ayant à peu près la forme d'un flacon de *Woulf*, mais qui est disposé de manière à ce qu'on puisse en faire sortir le liquide qu'il renferme. L'alambic est rempli avec le liquide à traiter jusqu'au bord supérieur de la partie inférieure, et il est ensuite chauffé à l'aide d'un fourneau ordinaire disposé au-dessous. Pendant que le liquide s'échauffe, on y ajoute une dissolution saturée froide de bichromate de potassium, ensuite on mélange bien le tout. Avant que le liquide ait atteint la température de 66°, on y ajoute 1 pour 100 en volume d'acide chlorhydrique, qui a été préalablement étendu avec trois ou quatre fois son volume d'eau, et l'on brasse de nouveau avec soin, de manière à ce que le tout soit bien mélangé. On met le chapiteau en place, et après avoir rempli le condensateur avec de la tournure de fer, dont les fragments en forme de spirale doivent être volumi-

⁴ D'après une analyse de *Lartlet*, 1 litre d'eau de la mer Morte recueillie à 500 mètres de profondeur contient 7r,093 (= 0,7 pour 100) de brome; *R.-F. Marchand* (1849) n'y a trouvé que 0,2178 pour 100 de brome.

neux et aussi légers que possible, on fait communiquer entre eux le tube abducteur, le récipient et le condensateur, et on lute tous les joints. Le feu doit être réglé de telle sorte que le contenu de l'alambic soit en ébullition tranquille et continue, et qu'un courant de vapeur bien régulier s'échappe du condensateur, jusqu'à ce qu'il ne passe plus de brome. Le brome qui a distillé avec la vapeur se combine avec le fer contenu dans le condensateur ; le bromure de fer ainsi formé se dissout dans la petite quantité d'eau condensée dans cette portion de l'appareil, et celle-ci s'écoule dans un vase placé au-dessous. Aussitôt que le dégagement de brome a cessé, on ouvre l'alambic et l'on en retire le résidu liquide à l'aide d'un siphon ; on charge de nouveau l'appareil, on ajoute une nouvelle quantité de bichromate de potassium et d'acide chlorhydrique et l'on recommence la distillation. Le fer n'a besoin d'être renouvelé qu'après plusieurs opérations, parce que la quantité consommée chaque fois n'est que peu considérable. Le bromure de fer obtenu est transformé d'après le procédé ordinaire en bromure de potassium ou en une autre combinaison de brome. Pour préparer le brome, le bromure de fer est chauffé dans des cornues appropriées avec du bichromate de potassium et un acide, et le brome qui passe à la distillation est condensé et recueilli. Pour faciliter le premier dégagement du brome, on peut introduire dans l'alambic des fragments de pierre réfractaire, de quartz ou d'autres substances analogues ; ou bien on fait passer à travers le liquide contenu dans l'appareil de l'air ou de la vapeur afin de hâter le passage des vapeurs dans le condensateur. Le procédé de *Leister* ne paraît pas avoir été employé, parce que, en Allemagne du moins, il est trop dispendieux.

[Pour extraire le brome des *eaux mères des soudes de varechs*, dont on a précipité l'iode par le chlore, on procède en France⁴ de la manière suivante : On introduit dans des bombonnes en grès les eaux mères, préalablement concentrées, et on les mélange avec du peroxyde de manganèse et de l'acide sulfurique ; on chauffe au bain de sable, et il se dégage des vapeurs de brome que l'on conduit dans un récipient refroidi contenant de l'acide sulfurique, sous lequel se rassemble le brome condensé. Le brome qui se trouve dans les eaux mères, sous forme de bromure de magnésium, est mis en liberté d'après l'équation suivante :



D'après *Cournerie*, de Cherbourg, une tonne de soude de varechs fournit 400 grammes de brome.

Dans le Midi, les *eaux mères des marais salants* dont on a extrait tous les sels potassiques, sodiques et magnésiens, sont traitées d'après le procédé suivant, en vue de l'extraction du brome : après avoir chauffé ces eaux à 125°, on les fait écouler dans un grand vase en pierre siliceuse, fermé par un couvercle en pierre semblable, dans lequel sont pratiqués deux trous,

⁴ [Les eaux mères du kelp d'Écosse renferment trop peu de brome pour qu'il y ait intérêt à l'extraire.]

dont l'un reçoit un tube de verre ou de porcelaine plongeant dans le liquide, et l'autre un tube de verre recourbé traversant un réfrigérant de Liebig. Par le premier tube on verse de l'acide sulfurique à 54° B., et de l'oxyde de manganèse, et en même temps on fait arriver dans l'appareil un jet de vapeur à haute tension. Le brome se dégage en vapeurs qui se condensent dans le réfrigérant, et lorsqu'en ajoutant de nouveau du manganèse et de l'acide sulfurique il ne se produit plus de vapeurs rouges, on vide le vase de pierre à l'aide d'un robinet qu'il porte à sa partie inférieure ; puis on recommence une nouvelle opération. Les eaux mères des marais salants que l'on emploie pour l'extraction du brome renferment 5 à 6 kilogrammes de ce métalloïde par mètre cube.]

La méthode employée à Stassfurt pour la *fabrication du brome*, dans l'usine de *A. Frank*, le fondateur de l'industrie du brome en Allemagne (1865), a été décrite récemment (1875) par *A. W. Hofmann*, dans son rapport sur les produits chimiques à l'Exposition de Vienne, en 1875.

La distillation de la lessive bromifère avec du peroxyde de manganèse et de l'acide sulfurique s'effectue dans de grands vases en grès cubiques, d'une seule pièce, qui sont entourés de tiges de fer, pour le cas où ils viendraient à éclater. En moyenne, ces vases ont une capacité de 3 mètres cubes ; un peu au-dessus du fond est une plaque percée de trous, également en grès, sur laquelle on dépose le peroxyde de manganèse en morceaux gros comme des noix. La cuve de grès est fermée par une lourde plaque de même matière, qui peut être soulevée à l'aide d'une corde passée sur une poulie et munie d'un contre-poids. Sur cette plaque s'adapte un tube de grès épais destiné à introduire de la vapeur d'eau ; elle est en outre munie d'un trou d'homme, ainsi que d'une ouverture pour verser la lessive bromifère et l'acide sulfurique étendu ; elle a également une autre ouverture par laquelle peuvent se dégager les vapeurs de brome mises en liberté. On ne rencontre que peu de pierres qui soient propres pour la construction de ce vase distillatoire. Dans les premiers temps de la fabrication du brome à Stassfurt, on avait beaucoup de mal à se procurer les pierres convenables. Presque toutes celles que l'on essaya d'employer laissèrent suinter la solution de chlorure de manganèse, et durent être enduites de goudron, afin de faire disparaître cet inconvénient. Mais il s'en produisit un autre : par suite de la transformation des hydrocarbures du goudron en produits de substitution, on perdit de grandes quantités de brome, et la pureté du brome lui-même était altérée. On évalue la perte pour chaque nouveau goudronnage à environ 50 kilogrammes de brome. On a découvert récemment dans le voisinage de la Porta Westphalica une pierre qui n'a pas besoin de préparation préliminaire coûteuse, et peut être employée directement. Néanmoins, à cause du prix élevé de ces cuves de pierre, on essaye depuis quelque temps de construire des vases distillatoires avec de grandes plaques d'ardoises assemblées avec des bandes de fer et des vis. Ces expériences n'ont pas encore conduit à des résultats favorables.

Les lessives bromifères se trouvent dans un grand réservoir placé au-

dessus des vases à distillation, et dans lesquels elles sont échauffées au moyen d'un serpentin à vapeur. Le niveau de la lessive est indiqué par un flotteur, auquel est attachée une corde, qui glisse sur une poulie et porte à l'autre extrémité un poids se mouvant sur une échelle ; de cette façon l'ouvrier n'a qu'à observer le point où se trouve le poids lorsqu'il s'agit de charger le vase distillatoire. Le couvercle de pierre ferme par son propre poids, mais on peut le charger encore plus en y déposant des corps lourds ; les joints sont du reste bouchés avec de l'argile plastique. Comme on l'a déjà dit, le couvercle est soulevé au moyen d'un contre-poids, mais seulement lorsque l'appareil doit être rempli à nouveau avec du peroxyde de manganèse. La charge est d'environ 200 kilogrammes, quantité qui suffit pour toute une série d'opérations. Tous les manganèses ne conviennent pas pour cet objet, le minéral d'une dureté moyenne est le plus convenable. L'introduction de la lessive bromifère et de l'acide sulfurique a lieu par l'une des ouvertures pratiquées dans le couvercle, que l'on ferme immédiatement avec une balle d'argile, chargée d'un poids de fonte. Aussitôt que l'appareil est convenablement disposé, on fait arriver la vapeur d'eau, et immédiatement de grandes quantités de vapeurs de brome se dégagent par le tube de plomb adapté dans la deuxième ouverture de la plaque de pierre, lequel conduit dans un serpentin entouré d'eau froide, où se condense le brome. Le serpentin primitif en plomb est remplacé depuis longtemps par un appareil en grès. On employa d'abord les excellents, mais coûteux serpentins de la fabrique anglaise *Lambeth Potteries* ; on se sert maintenant d'appareils allemands, et ceux qui sont fournis par la maison *Jeunash*, de Bernbourg, sont surtout très-estimés. L'extrémité inférieure du serpentin de grès s'ouvre par l'intermédiaire d'une allonge en verre recourbée, dans la tubulure moyenne d'un grand flacon de Woulf à trois cols de huit litres environ de capacité, dans lequel se rassemblent le brome et l'eau de brome. Dans l'une des tubulures latérales est fixé un siphon de verre que l'on peut fermer et à l'aide duquel on peut vider l'eau de brome dans une cruche de grès ; de l'autre tubulure part un tube de verre recourbé qui descend jusqu'au fond d'un vase en fonte de forme conique, lequel est rempli d'eau et de tournure de fer. Les vapeurs de brome qui ne se sont pas condensées dans le flacon sont fixées par le fer. Le bromure de fer impur et contenant du chlore ainsi formé est, avec l'eau de brome décantée, versé dans le vase distillatoire dans l'opération suivante.

Au commencement de la distillation il ne se dégage presque que du brome ; dans les dernières périodes il s'y joint d'abord du chlorure de brome et enfin, lorsqu'il n'y a plus de brome dans l'appareil, c'est du chlore pur qui se dégage. Ces trois phases différentes de l'opération peuvent être facilement distinguées par la couleur du gaz qui traverse l'allonge de verre. Cependant dans la fabrication régulière on pousse la distillation tout au plus jusqu'au moment où il commence à se dégager du chlorure de brome. Dans les usines à brome, l'ouvrier reçoit, outre son salaire, une prime sur la quantité de brome obtenue ; il est donc dans son intérêt de faire un nombre d'opéra-

tions aussi grand que possible, et comme il a à sa disposition une quantité suffisante de lessive bromifère, il interrompt l'opération aussitôt que la distillation du brome est arrêtée; la quantité de l'acide sulfurique qu'on fait couler dans l'appareil est calculée de façon qu'elle soit exactement suffisante pour mettre en liberté tout le brome contenu dans une charge. Il résulte de là que le brome obtenu ne devrait pour ainsi dire pas contenir de chlore. Mais dans la pratique on trouve que, même dans les premières périodes de la distillation, il se dégage du chlorure de brome, ce qui évidemment doit être attribué au mélange imparfait des agents en contact. Vers la fin de l'opération il se produit une quantité considérable d'acide (d'acide chlorhydrique), qui donne lieu dans le vase en fer à un dégagement si abondant d'hydrogène que la masse contenue dans le vase mousse fortement. Afin d'éviter une perte par débordement, on a soudé à quelques centimètres au-dessous du bord supérieur du vase en fer un large rebord bombé, dans lequel se rassemble le liquide qui déborde, pour, s'écouler ensuite par un ajutage latéral dans une cruche de grès.

Une opération, qui exige environ deux heures, fournit 2 kilogrammes à 2 kilogrammes et demi de brome. Les deux laboratoires à brome de Stassfurt et de Leopoldshall sont disposés de façon à pouvoir produire 500 kilogrammes de brome en 24 heures, mais jusqu'à présent on n'a jamais fabriqué une quantité aussi considérable.

Les dispositifs employés pour la *ventilation* des usines à brome offrent un intérêt tout particulier. Le moment critique est celui où l'on retire des cuves de pierre les eaux manganiques, parce que ces liquides dégagent encore d'abondantes quantités de vapeurs de brome et de chlore. Mais on effectue cette opération sans que les ouvriers en soient le moins du monde incommodés. Le long des vases distillatoires se trouve un canal en maçonnerie, dans lequel la grande cheminée de la fabrique produit un courant d'air énergique dans une direction opposée à celle de l'écoulement des eaux manganiques. Le canal est disposé de façon que les trous de vidange des cuves de pierre s'ouvrent dans le canal lui-même. Devant chaque cuve se trouve, dans la partie supérieure du canal, un registre que l'on retire, lorsque le tampon doit être enlevé. Le tirage est si puissant, que, même lorsqu'on ne referme pas immédiatement le registre, l'ouvrier n'est pas du tout incommodé par les vapeurs qui se dégagent des eaux manganiques. Les usines répandent une odeur de brome bien évidente, mais cette odeur est beaucoup plus faible que celle qui se dégage dans nos laboratoires scientifiques lorsqu'on traite des substances organiques par le brome.

Ainsi qu'on l'a déjà dit, le brome brut contient toujours un peu de chlore même lorsque, comme cela a lieu à Stassfurt, on laisse le flacon de Woulf s'échauffer un peu vers la fin de l'opération, afin de chasser le chlorure de brome volatil sur la tournure de fer. C'est pourquoi il est nécessaire de le soumettre à une rectification. C'est ce que l'on fait dans des cornues en verre, d'une capacité d'environ 15 litres, dont les cols sont mastiqués dans des récipients de verre refroidis par un courant d'eau. Chaque corne est

placée dans un bain de sable particulier, afin que, si un de ces vases vient à se briser — et de pareils accidents ne peuvent pas être évités — le dommage qui en résulte soit aussi restreint que possible. Il n'y a qu'une faible fraction de l'eau passée à la distillation qui renferme du chlore ; on la met de côté pour la verser dans les cuves de pierre. La rectification exige environ 24 heures. L'atmosphère du local où s'effectue la rectification présente une odeur beaucoup plus forte que celle des laboratoires à distillation, parce que les courants d'air doivent être évités avec soin. Mais l'ouvrier ne pénètre dans ce local que périodiquement. D'ailleurs il existe des dispositions particulières qui lui permettent de verser le brome des flacons de Woulf dans les cornues, ainsi que des récipients dans les vases où il doit être expédié, sans qu'il soit atteint par les vapeurs de brome, qui se dégagent abondamment pendant ces opérations. Le transvasement se fait dans des boîtes en bois à travers lesquelles la grande cheminée de la fabrique fait passer un courant d'air énergique. Les ouvriers acquièrent promptement dans ces manipulations une habitude et une sûreté telles qu'ils se contentent d'appliquer un morceau de drap humide sur leurs organes respiratoires et qu'ils dédaignent souvent de se servir des moyens de ventilation qui leur sont offerts.

A Stassfurt, le brome est expédié dans des flacons de verre épais qui en renferment 2 kilogrammes, 500. Les bouchons bien usés à l'émeri sont scellés avec de la cire à cacheter, puis lutés avec un mastic d'argile et entourés de papier parchemin ; 4 ou 12 de ces flacons sont emballés dans une caisse.

Propriétés et usages du brome. — Le brome est le seul métalloïde liquide à la température ordinaire. Il se présente sous l'aspect d'un liquide qui est coloré en brun-rouge foncé lorsqu'on le considère en masse, et en rouge-hyacinthe lorsqu'il est vu en couches minces ; son odeur est forte, désagréable et analogue à celle du chlore. Lorsqu'on le respire, il agit comme le chlore, mais plus faiblement. Le brome est moins soluble dans l'eau que le chlore : sa solution aqueuse est rouge-jaune et comme l'eau de chlore elle se décompose à la lumière, décomposition qui a pour résultat de mettre de l'oxygène en liberté et de donner naissance à de l'acide bromhydrique. 100 parties d'eau de brome contiennent, à 15°, 3,226 parties de brome. Le brome forme avec l'eau à 0° un hydrate solide cristallisé. Le brome se dissout facilement dans l'éther, l'alcool, le chloroforme, l'hydrogène sulfuré et l'acide bromhydrique. Il se dissout dans la solution aqueuse de l'acide sulfureux en se transformant en acide bromhydrique ($\text{SO}^2 + \text{H}^2\text{O} + 2\text{Br} = \text{SO}^3 + 2\text{BrH}$) ; il bout à +65°, en donnant naissance à des vapeurs rouge foncé. A 24°,5, le brome se solidifie (d'après *H. Baumhauer*) en une masse cristalline brun-rouge. En présence de matières colorées le brome se comporte comme le chlore ; les substances organiques sont brunies par le brome.

Le brome est, comme on sait, employé comme l'iode (sous forme de bromure de potassium, d'ammonium et de cadmium et d'hypobromite de potassium) dans la photographie et la thérapeutique, et depuis quelque temps on en emploie aussi de grandes quantités (sous forme de bromure d'éthyle.

de bromure d'amyle et de bromure de méthyle) pour la fabrication de certaines couleurs de goudron (par exemple pour le bleu Hofmann et pour l'alizarine artificielle préparée avec l'anthracène)¹. — Comme désinfectant c'est aussi un corps important. Dans la préparation du ferricyanure de potassium le chlore peut, d'après *E. Reichardt* (1869), être remplacé avec succès par le brome ($2K^+FeCy^6 + Br^2 = 2BrK + K^+Fe^3Cy^{12}$); on peut aussi s'en servir pour la transformation du manganate de potassium en permanganate ($2K^2MnO^4 + Br^2 = 2BrK + KMnO^4$); dans les deux cas on obtient du bromure de potassium comme produit secondaire.

La *production du brome* peut s'élever actuellement (1875) à 122,500 kilogr., ainsi répartis :

Stassfurt.	50,000 kilogr.
France.	5,000 —
Ecosse.	15,000 —
Amérique du Nord.	52,500 —

[**Bromure de potassium.** — En remplaçant, dans le procédé indiqué pour la préparation de l'iode de potassium, l'iode par le brome, on obtient le bromure de potassium. On prépare aussi de grandes quantités de ce sel en traitant par le carbonate de potassium le bromure de fer qui se produit dans la méthode d'extraction du brome suivie à Stassfurt (voy. page 445).]

S O U F R E

État naturel. — Le *soufre*, qui, avec la houille, le sel gemme et le fer, constitue une des bases de l'industrie chimique actuelle, se rencontre fréquemment à l'état natif (*soufre volcanique*) dans le gypse et dans les dépôts d'argile et de marne qui accompagnent ce minéral, dans les terrains secondaires et tertiaires, rarement en dépôts et en filons, dans les terrains schisteux et de transition, et en outre à la surface et au milieu des couches de lignite et de houille. Le soufre se trouve surtout sous forme de dépôts superficiels provenant d'émanations volcaniques, comme, par exemple, dans les *solfatares* de Pouzzoles (près de Naples), de Vulcano (îles Lipari), de la Guadeloupe et de l'Islande. Sous forme de filons et de dépôts profonds², il se rencontre avec une profusion sans exemple en Sicile, où presque toute l'Europe vient s'approvisionner de soufre; on le trouve aussi dans le Caucase, dans la Croatie (à Radoboj), en Galicie (à Szwošwice), en Pologne (à Czar-kow), en Espagne (province de Murcie), dans la Tunisie, et en Égypte sur les

¹ *T. L. Phipson* prétend (1875) avoir trouvé dans le brome du commerce 0,5 à 1,0 pour 100 de cyanogène. Le brome analysé par lui, en supposant son indication exacte, avait été extrait du kelp.

² [Les gisements ou mines de soufre proprement dites sont désignés en Italie sous le nom de *solfares*, et celles-ci ont une importance beaucoup plus grande que les solfatares, qui sont aujourd'hui à peu près abandonnées.]

côtes de la mer Rouge, notamment sur celles du golfe de Suez, dans les îles Ioniennes (principalement à Corfou), sur les bords du *Clear-lake* ou *Borax-lake* dans l'État de Nevada¹, et sur le Popocatepetl (dans l'État mexicain de Puebla), où chaque année on recueille plus de 100,000 kilogr. de soufre. [On connaît en France deux mines de soufre : l'une aux environs d'Apt, dans le département de Vaucluse, et l'autre près de Florac, dans la Lozère; elles ne sont pas exploitées.] Les sources sulfureuses (par exemple, l'eau d'Aix-la-Chapelle) laissent aussi déposer du soufre. Ce métalloïde se rencontre en outre combiné aux métaux sous forme de fer sulfuré (FeS^2 avec 53,5 pour 100 de soufre et quelquefois un peu de thallium dans la pyrite jaune et dans la pyrite blanche ou marcassite), de cuivre sulfuré, de galène, de blende, d'argent antimonié sulfuré, etc., et combiné avec l'oxygène sous forme d'acide sulfurique dans l'anhydrite, le gypse, la kiésérite, la baryte sulfatée, la célestine, etc.². La présence du soufre dans la nature à l'état d'hydrogène sulfuré et d'acide sulfureux n'a aucune importance pour l'industrie. La tentative heureuse faite par l'industrie moderne pour régénérer le soufre de certains résidus de fabrication (par exemple de la préparation de la potasse et de la soude) offre, au contraire, une importance considérable.

[L'Italie continentale possède des mines de soufre ou *solfares* dans la Romagne, à Latera (province de Viterbe) et à Scrofano. En Sicile³, le nombre des solfars atteint aujourd'hui 250, disséminées dans les provinces de Caltanissetta, de Girgenti, de Catane et de Palerme. Le minerai que l'on exploite est un calcaire nouveau injecté de soufre; la profondeur des mines varie de 40 à 100 mètres; on y descend par des galeries inclinées que l'on creuse en suivant les filons, et que l'on soutient au moyen de piliers abandonnés. Les mineurs ou *picconieri* abattent les blocs de soufre au moyen du pic, et l'enlevage a lieu à dos d'enfants.]

¹ Le soufre de Nevada ne se rencontre pas dans le commerce sous forme de canons, mais coulé dans des caisses de bois du poids de 100 kilogr.

² La richesse en soufre des minéraux sulfurifères est la suivante :

Fer sulfuré (FeS^2)	53,5	p. 100
Cuivre pyriteux ($\text{Fe}^2\text{Cu}^6\text{S}^6$)	34,9	—
Fer sulfuré magnétique (Fe^2S^3 , ou, d'après <i>Th. Petersen</i> , FeS)	59,5	—
Galène (PbS)	13,45	—
Blende (ZnS)	33,0	—
Kiésérite ($\text{MgSO}^4 + \text{H}^2\text{O}$)	23,5	—
Anhydrite (CaSO^4)	23,5	—
Gypse ($\text{CaSO}^4 + 2\text{H}^2\text{O}$)	18,6	—
Houille (charbon à gaz notamment)	1,0	—

La quantité de houille qui est employée annuellement à Londres pour la préparation du gaz d'éclairage contient 10,000,000 de kilogr. de soufre correspondant à 50,625,000 kilogr. d'acide sulfurique. 100 kilogr. de sulfate de sodium anhydre (NaSO^4) contiennent 22,500 de soufre. L'emploi de cette combinaison dans la *fabrication du verre*, d'après le procédé usité actuellement (mais irrationnel), fait perdre une quantité de soufre égale à 225,000 kilogr. pour chaque million de kilogr. de sel consommé.

³ [Voyez *E. Radau*, l'industrie du soufre en Sicile, in *Moniteur scientifique*, septembre 1874, p. 816.]

Extraction du soufre volcanique de son minerai. — L'extraction du soufre volcanique s'effectue par *fusion* ou par *distillation*, suivant la nature de son minerai et la richesse de celui-ci. Lorsque le minerai est riche, la fusion est pratiquée dans des chaudières de fonte B (fig. 122), qui sont chauffées doucement au moyen d'un feu de charbon placé sur la grille A. Pendant la fusion, la masse est brassée avec une tige de fer. Lorsque le soufre qui s'y trouve contenu est fondu, on retire la roche avec la cuiller C, et ensuite on verse le soufre dans un baquet humecté avec de l'eau ou dans une chaudière de tôle D. Après le refroidissement, la masse de soufre est cassée en morceaux, puis emballée dans des tonneaux et livrée au commerce. Les roches épuisées, de même que les roches sulfurières pauvres, sont fondues en tas ou dans des *fourneaux à cuve* (fig. 125), et dans ce cas une partie du soufre lui-même sert de combustible. Dans l'ouvrage de ce fourneau, on enflamme une petite quantité de soufre impur, et

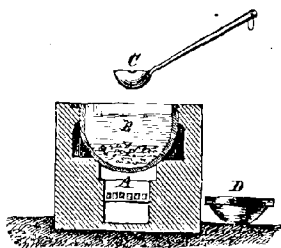


Fig. 122. — Extraction du soufre par fusion en chaudière.

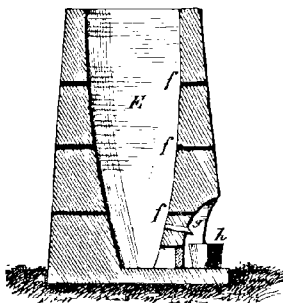


Fig. 125. — Fourneau à cuve pour l'extraction du soufre.

l'on remplit peu à peu la cuve E avec de gros fragments de soufre terreaux, qui ne tardent pas à s'enflammer à la surface et laissent échapper du soufre fondu. Les ouvertures *f, f, f* fournissent l'air nécessaire à la combustion d'une partie du soufre. Le soufre fondu, qui se rassemble dans la portion inférieure de la cuve, est recueilli par le canal *g* dans des vases de bois ou de tôle *h*.

La fusion du soufre en *meules* est beaucoup plus avantageuse que celle dans les fourneaux à cuve. [Le procédé des meules ou *calcaroni* est maintenant généralement usité en Sicile. Sur un plan incliné on empile, sous forme d'un cône aplati, un amas de minerai de quelques centaines de mètres cubes, que l'on maintient par des murs en moellons et que l'on recouvre de poussière du même minerai, puis avec de la matière terreuse sèche formant la *chemise*, et d'une épaisseur seulement suffisante pour empêcher les fuites de gaz sulfureux. Les gros blocs se placent de préférence au centre, les menus morceaux à la circonférence; sur la sole même du *calcarone*, on forme avec des blocs à peu près stériles une espèce de voûte, qui aboutit au trou de coulée (appelé *la morte*), situé à la partie la plus basse du mur, et provisoirement fermé

par une faible cloison en maçonnerie. Par cette disposition on empêche la température de s'élever outre mesure près de l'orifice qui doit donner passage au soufre liquide. Quand tout le minerai est entassé on allume le *calcarone* en jetant des tisons de paille soufrée dans les cheminées verticales ménagées à cet effet; après avoir laissé brûler pendant quelques heures, on ferme toutes les issues, et l'on abandonne le *calcarone* à lui-même. Dès qu'on a constaté (par de petites ouvertures bouchées avec de l'argile), ordinairement au bout de six à dix jours, que la *morte* est pleine de soufre liquide; on commence à démolir la cloison, et le soufre qui s'écoule est recueilli dans des formes en bois de peuplier (*gavite*) pour le façonner en pains (*balate*) de 50 à 60 kilogr. La durée de l'opération varie de 1 à 5 mois, suivant la capacité du *calcarone*, la nature du minerai et la saison.]

L'extraction du soufre par *distillation* dans un véritable appareil distillatoire est beaucoup plus rationnelle que les méthodes précédentes. [Autre-

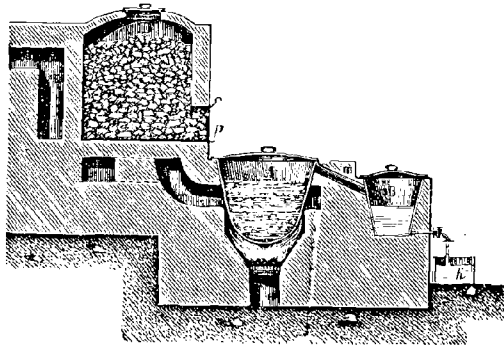


Fig. 124. — Extraction du soufre par distillation.

fois, on se servait du dispositif suivant, qui maintenant n'est plus guère en usage que pour le traitement des sables de la solfatare de Pouzzoles. Dans un fourneau de galère sont disposées deux séries de pots en terre réfractaire, que l'on ferme par un couvercle après les avoir remplis de matière sulfureuse, et que l'on chauffe ensuite avec un peu de bois. Un tuyau assez large fait communiquer chaque pot avec un autre pot placé à l'extérieur du fourneau et dans lequel viennent se condenser les vapeurs de soufre. Le soufre liquide qui s'écoule par un tuyau adapté à la partie inférieure des condensateurs, est reçu dans des cuves en bois. On se sert aussi, mais plus rarement, pour opérer la distillation du soufre, de l'appareil représenté par la figure 124.] A est une chaudière de fonte qui, après avoir été remplie avec la matière brute, est fermée avec un couvercle de fer. Le mode de chauffage et la voie que doivent suivre les gaz de la combustion autour de la chaudière et de la chambre D (où la matière brute est chauffée avant son introduction dans la chaudière) sont suffisamment expliqués par le dessin. Les vapeurs de soufre se dégagent par le tube de fer *m* dans le condensateur B,

duquel le soufre liquide s'écoule dans le vase *k*. En ouvrant la porte à coulisse *p*, on fait arriver la matière brute, contenue dans la chambre D, dans la chaudière distillatoire préalablement vidée.

Depuis quelques années on extrait le soufre de ses minerais à l'aide de la vapeur d'eau à 150°, d'après les procédés proposés par *J. Gill* et *E. et P. Thomas*⁴, par conséquent en se basant sur le principe appliqué par *M. Schaffner* à la purification du soufre brut régénéré des résidus de soude.

Nous ne mentionnerons qu'incidemment la tentative faite il y a quelque temps (1867) pour retirer le soufre de ses minerais par *extraction* avec du *sulfure de carbone* (procédé de *H. Condy Bollmann*) ou avec l'*essence de goudron de houille* à 0,88. D'après les expériences effectuées en 1868 à Bagnoli, près de Naples, l'application en grand de ce procédé présenterait (suivant *L. Parodi*) de très-grandes difficultés.

Le soufre obtenu par fusion est le *soufre brut*; *Mène*, analysant des échantillons de soufre de Sicile, a obtenu les résultats suivants :

	1	2	3	4	5
Soufre (soluble dans CS ²) . . .	90,1	96,2	91,3	90,0	88,7
Substance charbonneuse. . . .	1,0	0,5	0,7	1,1	1,0
Soufre (insoluble dans CS ²). . .	2,0	—	1,5	1,1	1,7
Sable siliceux	2,5	1,5	5,5	2,8	0,5
Carbonate de calcium (quelque- fois de la célestine).	4,1	1,8	2,5	3,0	2,8
Perte	0,5	—	0,7	1,0	0,3

Les parties inférieures du pain de soufre brut contiennent souvent jusqu'à 25 pour 100 de matières étrangères.

Raffinage du soufre. — Afin de débarrasser le soufre brut des matières terreuses, on le soumet au *raffinage* et on le livre au commerce soit sous forme de *soufre en canons*, soit sous forme d'une poudre fine ou *fleurs de soufre*.

Le raffinage du soufre s'effectue encore maintenant surtout en France, principalement dans les environs de Marseille. En Sicile il n'existe que deux ou trois raffineries (à Catane et à Porto Empedochi), qui ne travaillent que de petites quantités et pas d'une manière continue.

Appareil de Lamy. — L'appareil employé pour le raffinage du soufre a été inventé par *Michel*, de Marseille, et perfectionné par *Lamy*; il se compose essentiellement d'un ou deux cylindres de fonte B (fig. 125), qui tiennent lieu de cornues, et d'une grande chambre G, qui sert de récipient. Le premier cylindre B est chauffé par le foyer situé au-dessous. La flamme contourne le cylindre et se dégage avec les gaz de la combustion par la cheminée E, après avoir abandonné par le carneau G une partie de sa chaleur à la chaudière D, dans laquelle le soufre éprouve une purification prélimi-

⁴ [Le procédé *Thomas*, notablement simplifié, est appliqué depuis 1868 dans un certain nombre de mines par la *Société privilégiée pour la fusion du soufre en Italie*; voyez *Radau*, loc. cit.]

naire, pour s'écouler ensuite par le tube F dans le cylindre B. Les cylindres débouchent dans la chambre voûtée qui est construite en briques. A une extrémité de la chambre se trouve une ouverture (non représentée dans la figure), qui en dedans est fermée par une porte de tôle recouverte de plomb, et en dehors par des briques. A la partie inférieure se trouve un trou rond pratiqué dans une plaque de fonte et qui peut être fermé ou ouvert au moyen de la tige II. Le soufre qui s'écoule par II tombe dans la chaudière L,

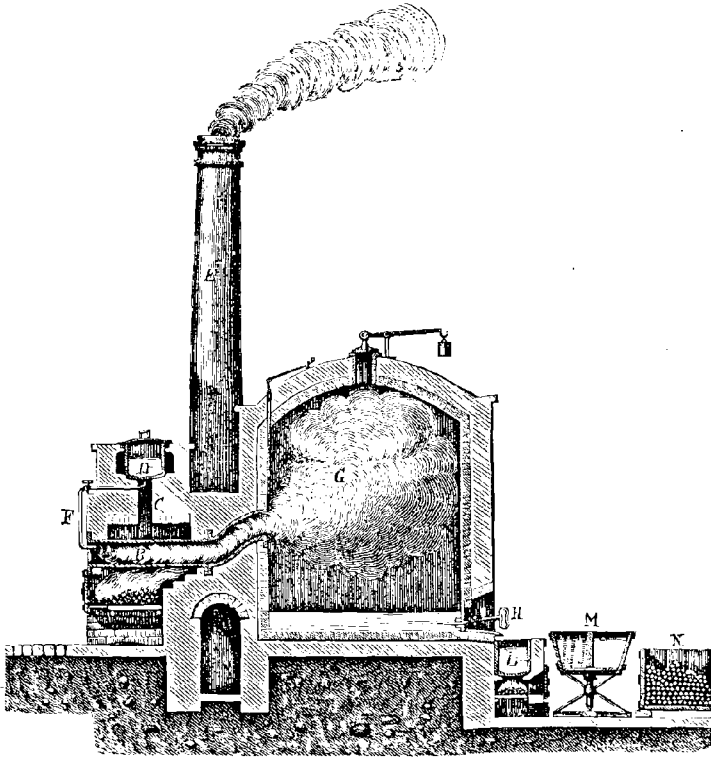


Fig. 125. — Appareil de Lamy pour le raffinage du soufre.

à côté de laquelle se trouve un baquet tournant M divisé en compartiments, dans lequel sont placés les moules en bois légèrement coniques, qui servent à mouler le soufre en canons; les canons de soufre sont rangés en N.

Soufre en canons. — Si l'on doit préparer du *soufre en canons*, on procède de la manière suivante : on charge chaque cylindre avec du soufre brut, on lute les obturateurs et l'on chauffe l'un des cylindres; dès que la distillation est à moitié achevée, on commence à chauffer le deuxième cylindre. Les gaz de la combustion des deux foyers élèvent la température de la chaudière D de manière que le soufre fonde et se purifie, aussi bien par le dépôt des substances étrangères pesantes que par la volatilisation de l'eau qu'il ren-

ferme et par l'ascension des corps légers à sa surface. Aussitôt que la distillation dans le premier cylindre est achevée, on charge celui-ci de nouveau en y faisant couler par le tube F le contenu de la chaudière D. Chaque distillation dure 4 heures; avec les deux cylindres on obtient en 24 heures, en six opérations, 1,800 kilogr. de soufre. Comme la température de la chambre reste toujours au-dessus de 112°, le soufre se maintient liquide. Dès que la couche de soufre est devenue suffisamment épaisse, on fait écouler le liquide dans la petite chaudière L, d'où on le puise pour le verser dans les moules. On emploie maintenant pour le moulage du soufre un appareil construit par *L. Reis* (de la raffinerie *Koch et Reis*, à Dam, près Antwerpen); à l'aide de cet appareil, les moules, fixés sur une roue mobile horizontalement, peuvent être amenés facilement et rapidement au-dessous du soufre qui s'écoule de la chambre.

Fleurs de soufre. — Si l'on veut préparer des *fleurs de soufre*, le procédé est le même, seulement la température de la chambre ne doit pas dépasser 110°, parce que sans cela le soufre fond. Afin d'obtenir cette température plus basse, on n'exécute dans l'espace de vingt-quatre heures que deux distillations à 150 kilogr. Aussitôt que la couche de fleurs de soufre qui se trouve au fond de la chambre a atteint une certaine hauteur, on ouvre la porte mentionnée précédemment et l'on retire les fleurs de soufre avec une pelle.

L'appareil de *Lamy* a été beaucoup perfectionné (1854) par *Dujardin*. Dans l'appareil de *Dujardin*, la distillation s'effectue dans une cornue lenticulaire chauffée par un foyer placé latéralement et que l'on charge avec 600 à 700 kilogr. de soufre fondu dans une autre chaudière établie au-dessus de la cornue. On fait par jour six opérations s'il s'agit d'obtenir du soufre en canons et une seulement lorsqu'on veut préparer de la fleur de soufre.

Dans la distillation du soufre il se produit une perte de 11 à 20 pour 100 provenant en grande partie de la combustion de ce métalloïde. Le résidu noir-gris qui se trouve dans la chaudière porte le nom de *scories de soufre*. Les fleurs de soufre que l'on rencontre dans le commerce contiennent toujours de l'acide sulfureux et de l'acide sulfurique, dont la plus grande partie peut être enlevée par des lavages à l'eau.

Autres matières employées pour l'extraction du soufre. — Le soufre brut volcanique n'est pas la seule matière employée pour l'extraction du soufre; on extrait maintenant de grandes quantités de ce métalloïde de la manière suivante :

1. *Préparation du soufre avec le fer sulfuré* (pyrite), FeS^2 . — Ce minéral renferme dans 100 parties (abstraction faite de l'arsenic qui ne manque jamais), 46,7 parties de fer et 53,3 parties de soufre; par conséquent sa composition est telle, que si on lui enlève juste la moitié de son soufre, il reste du fer et du soufre combinés entre eux en proportion suffisante pour que par l'oxydation de cette combinaison il se forme du sulfate de fer. Le fer sulfuré peut donc perdre 26,65 parties de soufre, sans pour cela devenir impropre à la préparation du sulfate de fer. Cependant si l'on voulait expulser à l'aide

de la chaleur la moitié du soufre contenu dans le fer sulfuré, il faudrait employer une température à laquelle le protosulfure de fer résultant de la décomposition entrerait en fusion, pénétrerait dans les cylindres d'argile employés pour la distillation et altérerait ceux-ci. C'est pourquoi on se contente de ne séparer que de 13 à 14 pour 100 du soufre du fer sulfuré, et l'on obtient alors un résidu pulvérulent qui n'attaque pas les vases distillatoires. Le fer sulfuré contient toujours de l'arsenic. D'après les analyses de *H. A. Smith* (1871), les pyrites d'Espagne contiennent 46 à 47 pour 100 d'arsenic, les pyrites belges 0,9 pour 100, les pyrites de Westphalie 1,8 pour 100 et celles de Norvège 1,6 à 1,7 pour 100.

Le procédé usité pour la préparation du soufre par *distillation* du fer sulfuré est le suivant : on chauffe le fer sulfuré dans des tubes coniques en terre réfractaire A, A, qui, comme le montre la figure 126, sont disposés en pente au-dessus d'un foyer. L'orifice inférieur est fermé avec un disque en terre cuite percé de trous comme un crible; ce disque empêche le fer sulfuré de tomber, mais permet au soufre en fusion de sortir soit à l'état liquide, soit à l'état de vapeurs. A cette extrémité se trouve un tube d'argile *b*, par lequel le soufre arrive dans un récipient C contenant de l'eau. Les tubes coniques sont chargés avec du fer sulfuré en fragments grossiers, puis fermés avec des plaques en terre cuite lutées et ensuite chauffés. Le *soufre brut* qui se trouve dans le récipient est de couleur vert-gris et il est purifié en partie par fusion; le soufre ainsi obtenu est livré au commerce en fragments sous le nom de *soufre fondu*. Afin de le débarrasser du sulfure d'arsenic qui altère sa pureté, on le soumet à la distillation. Le résidu de la purification du soufre brut est le *soufre cabalin*, qui est employé dans la médecine vétérinaire. Le soufre extrait du sulfure de fer doit sa couleur jaune-orange plus fréquemment au thallium qui s'y trouve mélangé qu'à l'arsenic. *W. Crookes* a trouvé dans un fer sulfuré d'Espagne jusqu'à 0,29 pour 100 de thallium.

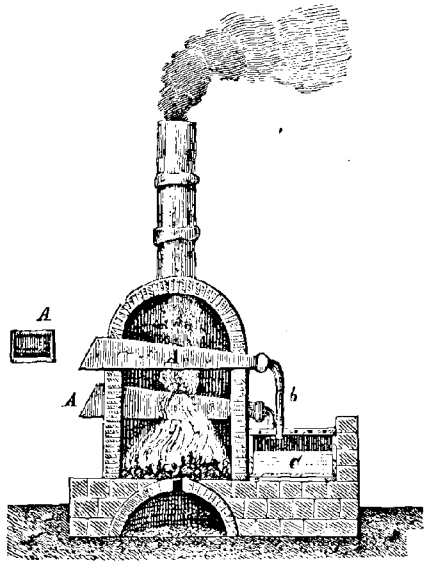


Fig. 126. — Appareil pour l'extraction du soufre par distillation du fer sulfuré.

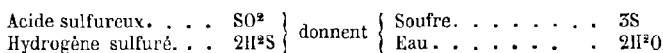
2. *Préparation du soufre par grillage du cuivre sulfuré.* — Le soufre peut aussi être extrait des pyrites par *grillage*. Dans ce cas le soufre est un produit accessoire de l'extraction du cuivre. Dans le Hartz inférieur on préparait autrefois avec des minerais de cuivre sulfurés (ordinairement la pyrite

de cuivre) le soufre dit *vierge*, qui était sous forme de gouttes semblables à des stalactites, parce qu'on le faisait couler par une ouverture pratiquée sur le côté du tas. Maintenant encore on extrait le soufre par grillage du cuivre sulfuré à Agordo (Vénétie), à Wicklow en Irlande et à Mühlbach (Salzbourg), où on a produit en 1868 environ 100,000 kilogram. de soufre brut.

3. *Soufre produit accessoire de la fabrication du gaz de houille.* — Dans la purification du gaz de houille on emploie pour la désulfuration un mélange d'oxyde de fer avec des corps poreux (par exemple de la sciure de bois) — le mélange de *Laming* — dans lequel il s'accumule une quantité de soufre pouvant s'élever à 40 pour 100 ($\text{Fe}^2\text{O}^3 + \text{H}^2\text{S} = 2\text{FeO} + \text{H}^2\text{O} + \text{S}$). D'après la méthode brevetée de *Fr. Hills*, on grille le mélange dans un four particulier pour produire de l'acide sulfureux destiné à la préparation de l'acide sulfurique et de l'oxyde de fer, qui est employé de nouveau à la désulfuration du gaz. 1 tonne du mélange donne 1 tonne $\frac{1}{4}$ d'acide sulfurique anglais. La quantité de la houille qui est employée annuellement à Londres pour la préparation du gaz d'éclairage, contient 10,000,000 de kilogrammes de soufre correspondant à 50,605,000 kilogrammes d'acide sulfurique anglais.

4. *Extraction du soufre des résidus de soude.* — Les résidus provenant de la lixiviation de la soude brute obtenue par le procédé *Leblanc*, résidus qui se composent essentiellement de sulfure de calcium, fournissent maintenant de grandes quantités de soufre régénéré, lorsqu'on les soumet aux procédés de régénération (voy. page 411) imaginés par *M. Schaffner*, *Guckelberger* (et *L. Mond*) et *P. W. Hofmann*. Les résidus qui se produisent dans la fabrication de la potasse minérale (au moyen du sulfate de potassium, de la kainite et de la carnallite) sont également transformés en soufre (à Kalk près de Cologne et à Stassfurt)¹.

5. *Préparation du soufre avec l'acide sulfureux et l'acide sulfhydrique.* — *Dumas* a observé que, lorsqu'on brûle $\frac{1}{3}$ de gaz hydrogène sulfuré et qu'on dirige dans une chambre maintenue humide l'acide sulfureux produit avec $\frac{2}{3}$ d'hydrogène sulfuré, on peut obtenir presque tout le soufre.



Cette réaction, dans laquelle du reste presque la moitié du soufre se perd par suite de la formation d'acide pentathionique (qui cependant peut être transformé avec avantage en acide hyposulfureux), sert maintenant fréquemment de base pour extraire le soufre du gypse, du sulfate de baryum, des

¹ La régénération du soufre des résidus de soude a déjà acquis une grande importance; ainsi, par exemple, la Compagnie autrichienne pour la production chimique et métallurgique d'Aussig (directeur *Max Schaffner*) livre annuellement au commerce 450,000 kilogram. de soufre en canons (provenant des résidus de soude). La *Rhenania*, dirigée par *Hasenclever*, à Aix-la-Chapelle, produit aussi de grandes quantités de soufre régénéré, et il en est de même à *Manheim*, à la *Silesia*, près de *Saarau*, en *Silésie*, à *Ringenkuhl*, à *Henfeld*, près de *Munich*, à *Heinrichall*, près de *Géra*, à *Griesham*, près de *Frankfort-sur-Mein*, et à *Lünebourg*, ainsi que dans quelques fabriques de soude anglaises, qui toutes suivent l'excellent procédé de *L. Mond*.

résidus de la fabrication de la soude. Le procédé usité dans tous les cas est le suivant : on transforme par le chauffage au rouge avec du charbon, le sulfate de baryum par exemple, en sulfure de baryum ; on arrose celui-ci avec de l'acide chlorhydrique, pour obtenir d'une part du chlorure de baryum et d'autre part de l'hydrogène sulfuré, que l'on brûle en partie, et alors on transforme en soufre, d'après la réaction précédente, l'hydrogène sulfuré non brûlé, ou bien que l'on dirige immédiatement dans de l'eau, où l'on amène en même temps de l'acide sulfureux obtenu par le grillage d'une pyrite¹. Par une réaction analogue on obtient aussi du soufre comme *produit accessoire* important dans le *traitement du kelp* pour sels potassiques et iode. Dans la fabrique d'iode de *Paterson* à Glasgow, la quantité du soufre (végétal) *extraît du kelp* s'élève à 100,000 kilogrammes. D'après *E. Kopp*, on peut encore obtenir économiquement du soufre en brûlant incomplètement l'hydrogène sulfuré ($H^2S + O = H^2O + S$).

6. *Préparation du soufre par l'acide sulfureux et le charbon.* — Si l'on dirige un courant d'acide sulfureux sur des charbons ardents, ceux-ci brûlent en se transformant en acide carbonique et le soufre se sépare. On obtient de cette manière lors du grillage de la blende, par exemple à Borbeck (près d'Essen), des quantités notables de soufre.

7. *Extraction du soufre de l'hydrogène sulfuré.* — Le gaz hydrogène sulfuré se décompose en ses éléments lorsqu'on le fait passer dans des tubes chauffés au rouge.

Propriétés et usages du soufre. — Le soufre possède dans son état ordinaire une couleur jaune, qui à 100° devient plus foncée et disparaît presque entièrement à — 50° ; il peut être facilement pulvérisé, il a un poids spécifique qui varie de 1,98 à 2,06 ; à 113-113°,5 il fond en un liquide jaune très-fluide, à 160° il commence à devenir plus épais et jaune-orange, à 220° il devient visqueux et rougeâtre, entre 240 et 260° il est très-visqueux et brun-rouge, au-dessus de 340° il redevient un peu plus fluide, jusqu'à ce que, sans perdre sa couleur foncée, il commence à entrer en ébullition à 448°,4 (d'après *Regnault*) et qu'il se transforme en vapeurs brun-rouge foncé. Si on refroidit subitement du soufre chauffé à 250° en le plongeant dans l'eau, on obtient un soufre mou et plastique qui dans cet état peut servir pour prendre l'empreinte de médailles et surtout d'objets gravés. Comme au bout de quelques jours il reprend sa dureté primitive, les empreintes qu'il fournit peuvent servir de matrices pour la confection de moules très-exacts. Son poids spécifique est (d'après *G. Pisati*) égal à 2,074. Lorsqu'on chauffe le soufre au contact de l'air, il brûle en se transformant en acide sulfureux. Il est insoluble dans l'eau, il ne se dissout qu'en petite quantité dans l'alcool absolu et dans l'éther, il est beaucoup plus facilement soluble dans les huiles grasses chaudes et dans les huiles volatiles (en donnant naissance à

¹ La possibilité d'extraire aussi le soufre de l'hydrogène sulfuré en dirigeant ce gaz dans du perchlorure de fer a déjà été prise en considération par l'industrie et recommandée (1862) par *Gossage*.

des *baumes de soufre*)¹ et il se dissout facilement dans le sulfure de carbone, l'essence de goudron de houille, la benzine et le chlorure de soufre². Il se dissout en outre lorsqu'on le fait bouillir avec une lessive de soude ou de potasse, avec des dissolutions de sulfure de potassium ou de calcium, avec des dissolutions de sulfosels (par exemple la combinaison Sb^2S^3, Na^2S , qui alors se transforme en Sb^2S^5, Na^2S) et enfin avec des sulfites alcalins, qui sont par ce fait convertis en hyposulfites.

On emploie le soufre pour la fabrication de l'acide sulfurique, pour la préparation de la poudre à tirer, des mélanges pyrotechniques et des mèches soufrées, pour le soufrage du houblon, du vin et de la vigne (dans la maladie du raisin)³, pour la préparation de l'acide sulfureux, des sulfites et des hyposulfites, du sulfure de carbone, du cinabre, de l'or mussif et d'autres sulfures métalliques, pour la préparation de l'outremer, pour sceller le fer dans la pierre, pour vulcaniser et durcir le caoutchouc et la gutta-percha, etc.

Comme on l'a fait remarquer plus haut, la plupart du soufre provient de la Sicile. L'exportation totale du soufre de ce pays s'est élevée aux chiffres suivants :

1853.	90,000,000 kilogr.	1864.	487,500,000 kilogr.
1854.	105,000,000 —	1865.	477,500,000 —
1855.	400,000,000 —	1866.	491,400,000 —
1856.	125,000,000 —	1867.	486,200,000 —
1857.	120,000,000 —	1868.	4202,600,000 —
1858.	450,000,000 —	1869.	4231,000,000 —
1859.	445,000,000 —	1870.	4217,530,000 —
1860.	425,000,000 —	1871.	4251,700,000 —
1861.	440,000,000 —	1872.	4243,100,000 —
1862.	460,000,000 —	1873.	4251,000,000 —
1865.	475,000,000 —	1874.	4248,250,000 —

dont la valeur est estimée 45 millions 1/2 de francs.

¹ D'après *Pohl* (1870), l'huile de lin dissout les quantités suivantes de soufre :

à 25°	0,650 p. 100
à 60°	1,852 —
à 95°	7,587 —
à 150°	4,937 —
à 160°	9,429 —

² D'après *Cossa*, de Turin (1868), 100 parties des liquides suivants dissolvent les quantités suivantes de soufre :

100 parties de sulfure de carbone à 15°	dissolvent	37,15 parties de soufre.
— à 58°	—	94,57 —
— à 48°	5 —	146,21 —
— de benzine à 26°	—	0,96 —
— à 71°	—	4,57 —
— d'éther à 25°	5 —	0,97 —
— de chloroforme à 22°	—	4,30 —
— d'aniline à 150°	—	85,27 —

D'après *Pelouze* (1869) :

100 parties d'huile de goudron d'une densité de 0,82 à 150° dissolvent 43 parties de soufre.

³ L'indication suivante fournie par *W. Sartorius von Walterhausen* (*Journal für Landwirtschaft von W. Hénneberg*, 1865, t. VIII, p. 62) montre combien est grande la quantité du soufre employé pour le soufrage de la vigne : dans une année, 42,500,000 kilogr. environ de soufre de Sicile (par conséquent à peu près 20 ou 25 pour 100 de la production totale) ont été consommés dans ce but tant en Sicile qu'en Italie, en France et en Espagne.

La *production du soufre* en Europe s'est élevée, en 1875, à environ 570 millions de kilogrammes ainsi répartis :

Italie	561,600,000 kilogr.
Espagne.	4,000,000 —
Autriche.	5,250,000 —
Empire d'Allemagne.	925,000 —
Belgique.	450,000 —
Autres États.	550,000 —
	<hr/>
	370,675,000 kilogr.

Dans ce calcul, le soufre régénéré (dont la quantité produite en Allemagne ne s'élève pas beaucoup au-dessus de 5,000,000 de kilogrammes) n'est pas, on le comprend, pris en considération.

ACIDE SULFUREUX ET ACIDE HYPOSULFUREUX

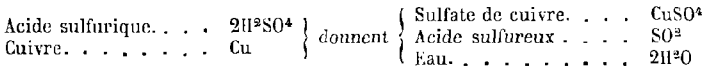
Acide sulfureux. — L'*acide sulfureux* (SO^2 ou hydraté H^2SO^2) peut être préparé :

- a. Par oxydation du soufre ;
- b. Par réduction de l'acide sulfurique ;
- c. Par combinaison des deux procédés a et b.

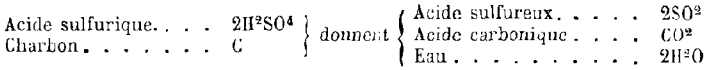
La préparation de l'acide sulfureux *par oxydation du soufre* a lieu : α par combustion du soufre (soufre en canons ou fleurs de soufre) au contact de l'air, β par grillage du fer sulfuré ou du cuivre sulfuré, ou du mélange de *Laming* des fabriques de gaz, γ par chauffage du peroxyde de manganèse avec de la poudre de soufre. La préparation de l'acide sulfureux *par grillage des sulfures métalliques* (fer sulfuré, cuivre pyriteux, blende, mattes cuivreuses, mattes de plomb, etc.) dans un but métallurgique est certainement la plus avantageuse et celle qui est pratiquée le plus en grand, notamment (depuis l'emploi du four de *Gerstenhöfer* et de ceux construits plus récemment — 1871 — dans le même but par *R. Hasenclaver* et *W. Helbig* et par *Walter*) pour la fabrication de l'acide sulfurique. Dans tous les cas il se forme, outre l'acide sulfureux, de petites quantités d'acide sulfurique (*v. Schrötter*). Lorsque l'acide sulfureux doit être employé pour la conservation des aliments et des matières brutes destinées à la fabrication de ceux-ci, lorsqu'il doit servir, par exemple, pour le soufrage du houblon, du vin, etc., ce mode de préparation ne peut pas être appliqué, parce que l'acide sulfureux ainsi produit est toujours mélangé avec de l'acide arsénieux. La mixture de *Laming* des fabriques de gaz, qui est un mélange de peroxyde de fer avec d'autres corps dans lequel lors de la purification du gaz il s'accumule jusqu'à 40 pour 100 de soufre, est régénérée par un grillage ; pendant cette opération il se forme des quantités colossales d'acide sulfureux, qui est souvent employé à la fabrication de l'acide sulfurique. La préparation de l'acide sulfureux *par chauffage d'un oxyde métallique avec du soufre* ne peut être effectuée utilement que

dans certaines conditions. On emploie du peroxyde de manganèse ou de l'oxyde de cuivre ; le premier donne à l'état d'acide sulfureux, suivant les proportions dans lesquelles les matières sont mélangées, la moitié seulement ou tout le soufre employé. On prépare aussi quelquefois l'acide sulfureux en chauffant le sulfate de fer avec du soufre ($\text{FeSO}_4 + 2\text{S} = \text{FeS} + 2\text{SO}_2$). Le sulfate de zinc donne, lorsqu'on le chauffe, de l'acide sulfureux et de l'oxygène ($\text{ZnSO}_4 = \text{SO}_2 + \text{O} + \text{ZnO}$). La kiésérite ($\text{MgSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$), mélangée avec du charbon et chauffée, abandonne tout son acide sulfurique à l'état d'acide sulfureux.

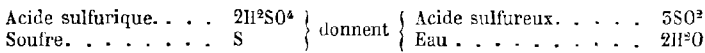
L'acide sulfureux est fréquemment préparé par *réduction de l'acide sulfurique*, mais dans la plupart des cas il n'est qu'un produit secondaire. On réduit l'acide sulfurique en le chauffant avec certains métaux, comme le cuivre, le mercure ou l'argent :



Il se forme aussi une petite quantité de sulfure de cuivre. Dans le cas où il n'y a pas d'inconvénient à ce que la pureté de l'acide sulfureux soit altérée par de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone, on réduit l'acide sulfurique par de la poussière de charbon, des copeaux ou de la sciure de bois, etc.



Comme dans cette opération l'acide sulfurique et le bois finissent par se transformer entièrement en acide sulfureux, acide carbonique et eau, le dégagement gazeux peut avoir lieu sans interruption, si de temps en temps on ajoute tantôt de nouveau bois, tantôt de nouvel acide sulfurique. Les vapeurs d'acide sulfurique se transforment, lorsqu'elles sont surchauffées, en acide sulfureux et en oxygène ($\text{H}^2\text{SO}_4 = \text{SO}_2 + \text{O} + \text{H}^2\text{O}$). La *réduction de l'acide sulfurique par le soufre* doit être considérée comme un procédé combiné de la préparation de l'acide sulfureux par oxydation et par réduction :



Cependant la réaction est très-vive et difficile à régler, parce que le soufre fond à une température qui est beaucoup plus basse que celle à laquelle la réaction se produit. En outre, il passe fréquemment avec l'acide sulfureux de la vapeur de soufre, qui se solidifie dans les tubes abducteurs et les bouche.

[Pour préparer l'acide sulfureux par réduction de l'acide sulfurique à l'aide du cuivre, du charbon, etc., on se sert souvent de l'appareil repré-

senté par la figure 127, dans lequel A est un ballon de verre ou de grès contenant de l'acide sulfurique concentré et le corps réducteur; sous l'influence de la chaleur, l'acide sulfureux se dégage et passe, à l'aide d'un tube de plomb, dans plusieurs bombonnes, B, C, C', contenant de l'eau ou des solutions alcalines, suivant que l'on veut préparer une solution d'acide sulfureux ou des sulfites alcalins. Lorsque les liquides sont saturés d'acide sulfureux ou les soutire à l'aide de robinets. La première bombonne B peut servir à épurer le gaz, si on a soin de la laisser vide.]

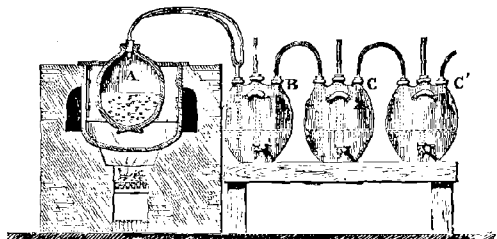


Fig. 127.— Appareil pour la préparation de l'acide sulfureux

A la température ordinaire l'acide sulfureux est un gaz incolore, d'une odeur piquante et d'un poids spécifique de 2,21. Il se dissout dans l'eau en proportions considérables (1 volume d'eau absorbe, à 18°, 44 volumes du gaz). Dans l'esprit-de-vin il se dissout en plus grande quantité que dans l'eau. Les solutions aqueuses de l'acide sulfureux ont, à + 15°, les poids spécifiques suivants :

SO ² p. 100	POIDS SPÉCIFIQUES
0,5	1,0028
1,0	1,0056
2,0	1,0145
4,0	1,0221
5,0	1,0275
6,0	1,0528
7,0	1,0597
8,0	1,0426
9,0	1,0474
10,0	1,0520

En présence de l'eau, tous les degrés élevés d'oxydation de l'azote décomposent l'acide sulfureux et le transforment en acide sulfurique, tandis qu'eux-mêmes sont réduits en bioxyde d'azote. Le chlore change également l'acide sulfureux humide en acide sulfurique; l'iode se comporte de la même manière. Lorsqu'on le met en contact avec de l'hydrogène sulfuré, du soufre se sépare.

Les applications industrielles de l'acide sulfureux (soit à l'état gazeux, soit sous forme de sulfites, soit en solution dans l'eau, l'alcool ou la glycérine⁴) sont aussi importantes que variées : cet acide sert pour la fabrication de l'acide sulfurique, dans la fabrication du papier comme antichlore, pour la fabrication des préparations de garance de *E. Kopp*, pour la préparation de l'hyposulfite de sodium et depuis quelque temps pour la fabrication du

⁴ Une solution saturée d'acide sulfureux dans la glycérine (que l'on rencontre depuis quelque temps dans le commerce sous le nom d'*ascoline*) est une forme très-convenable sous laquelle l'acide sulfureux peut être employé comme moyen de conservation (du vin, de la bière, du lait, de la viande) et de désinfection.

sulfate d'ammonium avec l'urine (le sulfite d'ammonium qui prend naissance se transforme peu à peu au contact de l'air en sulfate); pour la désagrégation des schistes alumineux destinés à la fabrication de l'alun (patente de *Lamotte*); pour l'extraction du cuivre de certains minerais; pour la conservation des fruits confits, du vin¹, du houblon, des légumes comprimés, de la viande, du sirop de dextrine, des jus sucrés dans la fabrication du sucre de betterave et de canne; pour la préparation des moûts de pommes de terre et de maïs destinés à la fabrication de l'alcool, comme désinfectant, pour le blanchiment des substances animales (soie, laine, éponges, plumes, colle, cordes de boyaux, colle de poisson), qui ne sont pas décolorées par le chlore, mais colorées en jaune, des objets d'osier, des tissus de paille, de la gomme arabique, etc. Le blanchiment par l'acide sulfureux se produit de deux manières essentiellement différentes : dans la plupart des cas, la couleur est simplement masquée, mais dans quelques cas peu nombreux, il se produit une destruction véritable de la matière colorante. Les pigments de la plupart des fleurs, des fruits, etc., bleus et rouges forment avec l'acide sulfureux des combinaisons incolores, mais la couleur n'est pas détruite. Une rose blanchie par l'acide sulfureux reprend sa couleur rouge primitive lorsqu'on l'humecte avec de l'acide sulfurique étendu. Les matières colorantes des fleurs jaunes se comportent d'une manière indifférente en présence de l'acide sulfureux et ne sont pas blanchies par cet acide. Plusieurs couleurs, comme le bleu d'indigo, le carmin et la matière colorante jaune de la soie, ne sont pas immédiatement blanchies par l'acide sulfureux, mais le blanchiment a lieu plus tard, parce que sous l'influence de la lumière, l'oxygène mélangé avec l'acide, c'est-à-dire à l'état d'ozone, produit la destruction des couleurs indiquées. Dans ces derniers temps on a aussi utilisé la propriété que possède l'acide sulfureux de s'emparer de l'oxygène pour *éteindre le feu*.

Sulfite de calcium. — Le *sulfite de calcium* (sulfite neutre de calcium) $\text{CaSO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (contenant 41 pour 100 d'acide sulfureux) est digne d'attirer l'attention, parce que dans cette combinaison l'acide sulfureux peut être livré au commerce sous une forme, qui permet de le conserver, de le transporter facilement et qui est en même temps peu coûteuse. Lorsqu'on veut l'employer, on met en liberté l'acide sulfureux avec de l'acide sulfurique ou de l'acide chlorhydrique. — Le *sulfite de baryum* doit peut-être être préféré au sulfite de calcium.

Bisulfite de sodium. — Le *bisulfite de sodium* ou leucogène NaHSO_3 , est très-employé depuis quelque temps, à la place de l'hyposulfite de sodium, comme antichlore des matières blanchies au chlore (papier, paille, chiffons, fils et tissus de chanvre, de lin, de coton et de soie), ainsi que pour le blanchiment et le lavage de la laine. On s'en sert également pour la conservation de la bière, du vin, de la viande, des jaunes d'œufs employés dans la mégis-

¹ D'après les expériences de *G. Jüdel* (1874), il suffit d'un air contenant un quart de son volume d'acide sulfureux pour détruire en très-peu de temps la vitalité des champignons de la fermentation (voyez *Fermentation*, t. II).

serie. On l'obtient en sursaturant à chaud une solution de carbonate de sodium par l'acide sulfureux et laissant cristalliser le liquide dans un lieu froid.

Hyposulfite de sodium. — *L'hyposulfite de sodium* (dithionate de sodium) $S^2Na^2O^5 + 5H^2O$, qui depuis quelque temps est employé à des usages variés, dans la photographie, dans la métallurgie (d'après *Patara*) pour dissoudre le chlorure d'argent des minerais d'argent grillés avec le sel marin et (d'après *Stromeyer*) dans l'extraction hydrométallurgique du cuivre, dans l'impression des indiennes comme mordant, comme antichlore dans la fabrication du papier, etc., peut être préparé de différentes manières. D'après *Anthon*, on mélange 4 parties de sulfate de sodium calciné avec 1 partie ou 1 partie $\frac{1}{4}$ de poudre de charbon de bois, on humecte le mélange et on l'expose pendant six à huit heures à la chaleur rouge dans un creuset ou dans un vase de fer. On divise la masse, on l'humecte avec de l'eau et on l'expose en couches minces à l'action de l'acide sulfureux. On fait évaporer et cristalliser la solution aqueuse filtrée. D'après la méthode de *E. Kopp* (qui a été perfectionnée par *M. Schaffner*, d'Aussig) on prépare d'abord de l'hyposulfite de calcium en faisant agir l'acide sulfureux sur le sulfure de calcium résidu de la lixiviation de la soude brute (voyez page 412), et l'on décompose le sel calcaire ainsi obtenu par une dissolution de sulfate de sodium; du sulfate de calcium se précipite et de l'hyposulfite de sodium reste en dissolution. Depuis quelque temps on transforme en hyposulfite de sodium, par ébullition avec une lessive de soude, l'acide pentathionique (S^5O^5, H^2O), qui se forme en grande quantité lorsqu'on fait agir l'hydrogène sulfuré sur l'acide sulfureux pour préparer du soufre (voyez page 456) ($2S^5O^5, H^2O + 3H^2O = 5S^2O^5, H^2O$).

L'hyposulfite de sodium possède une propriété très-importante au point de vue industriel : il forme avec l'oxyde d'argent un sel double facilement soluble (hyposulfite d'argent et de sodium) et il dissout par conséquent avec facilité les combinaisons d'argent insolubles, telles que l'iodure et le chlorure, d'où son emploi dans le daguerréotype et la photographie et pour l'extraction hydrométallurgique de l'argent. L'hyposulfite de sodium dissout l'iode en grande quantité; c'est sur cette propriété que repose son emploi dans la chlorométrie et surtout dans les procédés iodométriques, dont quelques-uns offrent aussi de l'importance au point de vue industriel. Une dissolution d'hyposulfite de sodium mélangé avec du sulfite de sodium dissout la malachite et l'azurite sous forme d'hyposulfite de protoxyde de cuivre et de sodium; cette propriété a été appliquée par *Stromeyer* à l'extraction hydrométallurgique du cuivre. Enfin on se sert aussi de l'hyposulfite de sodium pour la préparation des cinabres de mercure et d'antimoine, du vert d'aniline ou vert à l'aldéhyde (éméraldine). L'hyposulfite de plomb est employé maintenant avec succès dans la préparation de la pâte d'allumettes sans phosphore. La combinaison de cuivre a été aussi proposée pour le même usage. On emploie de grandes quantités d'hyposulfite de sodium à la place de la soude pour le blanchissage du linge. La propriété que possède l'hyposulfite de sodium de fondre dans son eau de cristallisation à une température

relativement peu élevée et, après le refroidissement, de se solidifier de nouveau, a été utilisée par *H. Fleck* pour fermer les tubes de verre chargés de corps explosibles que l'on emploie dans le sautage des mines sous l'eau. L'indication suivante montre combien est grande la quantité de l'hyposulfite de sodium consommé : une fabrique de produits chimiques (la Rhénania, près d'Aix-la-Chapelle) prépare annuellement 100,000 kilogr. de ce sel. La fabrique dirigée par *Schaffner*, à Aüssig, produit maintenant jusqu'à 500,000 kilogr.

FABRICATION DE L'ACIDE SULFURIQUE

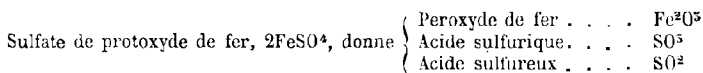
(L'acide sulfurique H^2SO^4 avec le poids atomique 196 se compose pour 100 parties de 81,5 parties d'acide sulfurique anhydre et de 18,5 parties d'eau. Poids atomique industriel = 106.)

On distingue dans la fabrication et dans le commerce deux sortes d'acide sulfurique :

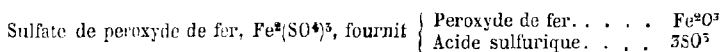
A. *L'acide sulfurique fumant* ou *de Nordhausen* (huile de vitriol), que l'on obtient en distillant le sulfate de protoxyde de fer, ou le bisulfate de sodium, ou le sulfate de peroxyde de fer, ou bien en décomposant le sel de Glauber par l'acide borique pour la fabrication du borax ;

B. *L'acide sulfurique anglais* ou *ordinaire*, que l'on prépare en oxydant l'acide sulfureux par l'acide azotique, ou bien, quoique très-rarement, que l'on sépare des sulfates naturels, comme le gypse, par exemple.

A. **Acide sulfurique fumant.** — Tous les sulfates, à l'exception des sulfates alcalins et alcalino-terreux, sont décomposés au rouge. Par conséquent tous les sulfates, excepté ceux que l'on vient de nommer, pourraient être employés à la fabrication de l'acide sulfurique fumant. A cause de son bas prix on donne la préférence au sulfate de protoxyde de fer pour la préparation de l'huile de vitriol. Ce sel se décompose au rouge en peroxyde de fer, acide sulfurique et acide sulfureux :



On obtiendrait de l'acide sulfurique anhydre par la calcination du sulfate de protoxyde de fer, s'il était possible de déshydrater celui-ci complètement. Il reste toujours de l'eau et l'on obtient pour cette raison l'*acide sulfurique dit fumant*, qui est un mélange à proportions variables d'acide sulfurique anhydre et d'acide sulfurique anglais (H^2SO^4), et auquel on donne aussi le nom d'*acide pyrosulfurique* $H^2S^3O^7$. Dans les fabriques de Bohême on se sert pour la préparation de l'huile de vitriol de sulfate ferreux très-impur que l'on obtient par évaporation des eaux mères de la préparation de la coupe-rose verte, et qui renferme principalement du sulfate de peroxyde de fer. La décomposition de ce sel a lieu de la manière suivante :



La préparation de l'acide sulfurique fumant s'effectue de la manière suivante : la solution de sulfate de fer ou eau mère de vitriol, qui, outre le sulfate ferreux, contient déjà une grande quantité de sel ferrique, est évaporée à sec et déshydratée le plus possible dans des chaudières. La masse saline sèche et fondue (*Pierre de vitriol*) est ensuite traitée dans le fourneau à calciner (fig. 128) ; ce dernier est un fourneau de galère, dans lequel le chauffage s'effectue sur deux séries de cornues en terre réfractaire A, A dont les cols sont disposés dans la maçonnerie de telle sorte que les orifices des récipients B, B puissent y être introduits commodément et lutés. Lorsque les cornues (chacune d'elles renferme 1^{lit},250 de la masse) ont

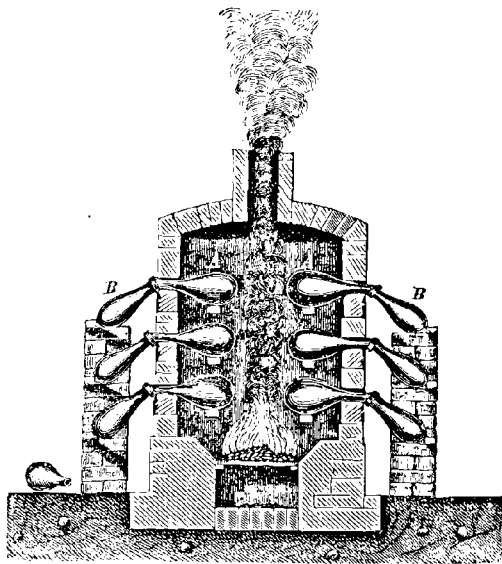


Fig. 128. — Fourneau de galère pour la préparation de l'acide sulfurique fumant.

été chargées, on commence à chauffer ; l'acide sulfureux contenant de l'acide sulfurique hydraté qui passe d'abord n'est pas ordinairement recueilli. Mais lorsque des nuages blancs d'acide sulfurique anhydre commencent à se montrer, on place les récipients, qui renferment environ 30 grammes d'eau, et l'on commence la distillation après avoir luté les joints avec un mastic. Au bout de 24 ou 36 heures la distillation est terminée. Les cornues sont remplies de nouveau, et lorsque la distillation commence on remet en place les mêmes récipients avec l'acide déjà distillé. Après quatre distillations, l'huile de vitriol a le degré de concentration voulu. Le résidu contenu dans les cornues est du peroxyde de fer rouge renfermant encore un peu d'acide sulfurique (colcothar, caput mortuum vitrioli, rouge de Paris). La quantité de l'acide sulfurique ainsi obtenu est égale à 45 ou 50 pour 100 du poids du sulfate de fer déshydraté¹. A la place de la pierre de vitriol, qui est formée presque exclusivement de sulfate ferrique, on se sert aussi quelquefois pour la préparation de l'huile de vitriol d'un sulfate de peroxyde de fer préparé avec du colcothar et de l'acide sulfurique anglais ; le peroxyde de fer qui reste dans la cornue peut

¹ D'après *Egid V. Jahn*, on a produit en Bohême pendant l'année 1872 :

	PIERRE DE VITRIOL	ACIDE SULFURIQUE FUMANT	COLCOTHAR
à Davidsthal.	108,150 kilogr.	76,550 kilogr.	1,400 kilogr.
à Bras.	2,510,000 —	1,474,850 —	967,100 —
à Krasnau.	309,900 —	179,250 —	18,050 —

WAGNER ET GAUTIER. — 2^e ÉDITION. CHIMIE INDUST., T. I.

dans ce cas toujours servir pour une nouvelle opération. Fréquemment aussi on introduit dans le récipient de l'acide sulfurique anglais, et l'on fait passer dans celui-ci un courant d'acide sulfurique anhydre que l'on obtient en calcinant du sulfate de fer complètement déshydraté ou mieux en chauffant du sulfate de peroxyde de fer.

Le *bisulfate de sodium* (NaHSO_3), résidu de la préparation de l'acide azotique avec le salpêtre du Chili, est maintenant employé dans diverses localités pour la fabrication de l'acide sulfurique fumant. En distillant ce sel, il reste du sulfate de sodium neutre et une partie de l'eau, tandis qu'il passe un mélange d'acide sulfurique anhydre et d'acide sulfurique anglais. En France, on a aussi commencé à combiner la fabrication de l'acide sulfurique fumant avec celle du borax. Dans ce but on distille un mélange de *sel de Glauber* calciné et d'*acide borique* et l'on dirige les vapeurs d'acide sulfurique anhydre qui se dégagent dans de l'acide sulfurique anglais.

L'acide sulfurique fumant a une consistance oléagineuse, une couleur jaunâtre ou brun foncé et une odeur piquante d'acide sulfureux. A l'air, il répand des vapeurs; lorsqu'on le chauffe, il donne des vapeurs d'acide sulfurique anhydre. Son poids spécifique = 1,86 à 1,92. On l'emploie presque exclusivement pour dissoudre l'indigo; 4 parties d'acide sulfurique fumant dissolvent 1 partie d'indigo, tandis que 8 parties d'acide sulfurique anglais sont nécessaires pour cela.

B. Acide sulfurique anglais. — L'*acide sulfurique anglais* ou *ordinaire* (H_2SO_4), à son degré de concentration le plus élevé, se compose pour 100 parties de 81,5 parties d'acide sulfurique et de 18,5 parties d'eau. Sa préparation en grand date de l'année 1746, année dans laquelle le Dr *Rœbuck*, de Birmingham, construisit la première chambre de plomb à Preston-Pans, en Écosse. Il est peu de branches de la chimie technologique dans lesquelles on puisse constater des progrès pareils à ceux qui se sont réalisés dans l'industrie de l'acide sulfurique pendant ces dix dernières années. D'une part la production s'est prodigieusement développée sous le rapport de la quantité, par suite de l'accroissement de la fabrication de la soude, de la potasse et des engrais minéraux, de la préparation de l'alizarine artificielle, de la fabrication de la nitrobenzine et de la nitroglycérine, et d'autre part la méthode de fabrication de l'acide sulfurique a subi de profondes modifications. Tandis qu'autrefois on s'occupait principalement de découvrir de nouveaux procédés et appareils pour la préparation de l'acide sulfurique, on s'est surtout efforcé dans ces dernières années de trouver de nouvelles sources d'acide sulfureux, de perfectionner les fours à combustion et d'expliquer théoriquement les réactions auxquelles donne naissance dans les chambres de plomb le procédé en usage depuis un siècle, afin de rendre plus parfaite son application pratique (*R. Hasenclaver*).

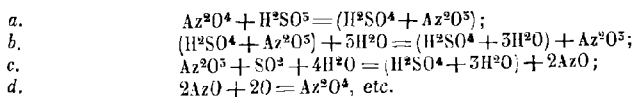
Dans le procédé de fabrication de l'acide sulfurique, qui consiste à mettre en contact, avec les précautions nécessaires, de l'acide sulfureux avec de l'acide azotique ou de l'acide azoteux et de l'air atmosphérique, on peut, d'après les expériences publiées par *R. Weber* (1866), *C. Winkler* (1867),

R. Hasenclaver (1871), *H. A. Smith*, de Manchester (1872), *Bode* (1872) et *Fr. Kuhlmann* (1873), considèrent comme certain que les réactions se produisent de la manière suivante. L'oxydation de l'acide sulfureux dans la chambre de plomb, sous l'influence de la vapeur d'eau, a lieu surtout par l'action de l'oxygène de l'acide azoteux, qui alors se transforme en bioxyde d'azote. Le dernier acide produit l'oxydation aussitôt qu'il est absorbé par l'eau en excès. Sa dissolution a lieu de la manière suivante : l'eau absorbe sans lui faire subir d'altération l'acide azoteux libre répandu dans la chambre de plomb, ou bien elle décompose l'acide hypoazotique. La décomposition de l'acide azotique produit s'effectue principalement sous l'influence de l'acide sulfurique déjà formé. L'eau dispose ici à la formation de l'acide sulfurique de la même manière que dans les autres réductions produites par l'acide sulfureux. En présence de l'air atmosphérique, le bioxyde d'azote est converti en acide hypoazotique. Par l'action réciproque de l'acide hypoazotique et de l'acide sulfureux, sous l'influence de la vapeur d'eau, il se forme une combinaison d'acide sulfurique et d'acide azoteux qui tombe au fond de la chambre de plomb, sous forme d'un nuage blanc, arrive au contact de l'acide chaud de la chambre et s'y dissout, en même temps que l'acide azoteux devient libre sous forme gazeuse. L'acide hypoazotique formé aux dépens de ce dernier est ultérieurement décomposé, et en faisant arriver de l'acide sulfureux sous forme d'un courant continu, la formation de l'acide sulfurique a lieu sans interruption¹. Dans ces circonstances, notamment en présence de beaucoup d'eau, l'acide azoteux au contact de l'acide sulfureux et d'un excès d'eau donne facilement lieu à la formation de protoxyde d'azote, ce qui produit une perte en oxydes d'azote qui pourraient être utilisés. Les cristaux qui se forment quelquefois, les *cristaux des chambres de plomb*, et qui d'après *R. Weber* ont pour composition $H^2SO^4 + Az^2O^5, SO^5$, et suivant *Michaëlis* et *O. Schumann* (1874) consistent en acide sulfonitrique $SO^2 \begin{cases} AzO^2 \\ O H \end{cases}$

c'est-à-dire en une combinaison nitrée de l'acide sulfurique, ne se produisent que lorsque l'opération n'est pas bien dirigée, principalement lorsque l'eau vient à manquer. Si l'acide azoteux et l'acide sulfureux se rencontrent à une température trop élevée, la réduction du bioxyde d'azote peut même, comme l'a découvert *Fr. Kuhlmann* (1873), aller jusqu'à la formation d'azote libre.

Nouveau procédé de fabrication de l'acide sulfurique. — La méthode actuelle de fabrication de l'acide sulfurique a été imaginée en 1774 par un imprimeur sur tissus, de Rouen, et perfectionnée par *Chaptal*. L'appareil partout usité aujourd'hui se compose de quatre parties essentielles : 1^o un four F (fig. 129), dans lequel on produit de l'acide sulfureux en brûlant du soufre

¹ Les réactions de la chambre de plomb peuvent être représentées par les équations suivantes :



ou en grillant de la pyrite de fer; l'acide sulfureux se dégage par le tuyau T en entraînant l'acide nitrique et les vapeurs nitreuses qui au moyen d'appareils spéciaux prennent aussi naissance dans le four F¹; 2° un appareil rempli de morceaux de coke, dans lequel circule de haut en bas un courant d'acide sulfurique nitreux; 3° une série de chambres en plomb A, A' A'',

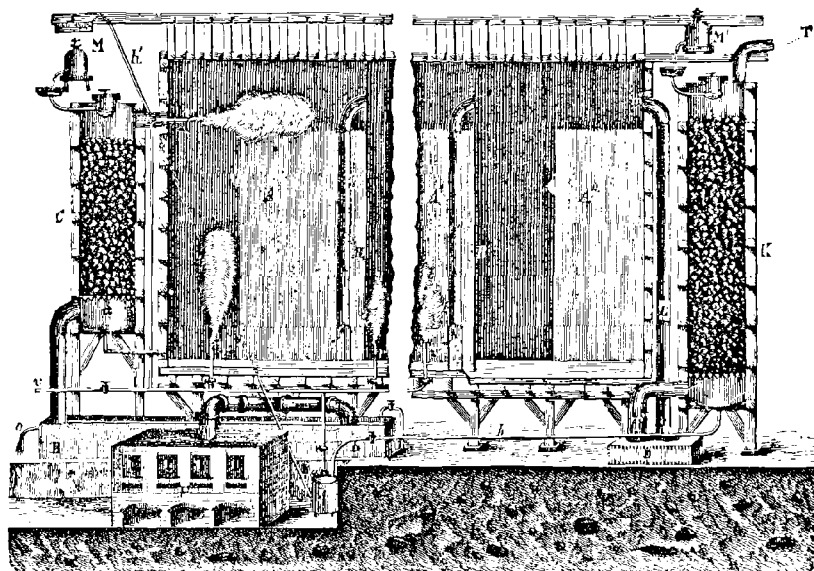


Fig. 129. — Chambres de plomb pour la fabrication de l'acide sulfurique.

dans lesquelles a lieu la formation de l'acide sulfurique sous l'influence de vapeurs aqueuses (vapeurs à une haute pression) et enfin 4° un plus grand appareil à coke K (appareil condensateur de *Gay-Lussac*), où circule de haut en bas un courant d'acide sulfurique à 66° B. (= un poids spécifique de 1,84) et qui est destiné à enlever aux gaz provenant de la dernière chambre, avant qu'ils arrivent à l'air libre, l'acide hypoazotique et l'acide azoteux (mais non le bioxyde d'azote, comme on le croyait avant les recherches de *Winkler*).

Le four le plus généralement employé pour la combustion du soufre offre la disposition suivante (fig. 130). Sur des murs de briques reliés entre eux

¹ Pour la transformation de 1 kilogr. de soufre en acide sulfurique on emploie les quantités d'air suivantes, lorsque le soufre est sous forme :

a. de soufre libre,

6,199 litres d'air sec à	0° et à 760 millimètres de pression.	
6,655 — — à	20° et à 760	—
6,809 — d'air saturé de vapeur d'eau à 20° et à 760		—

b. de bisulfure de fer (pyrite),

8,114,9 litres d'air sec à	0° et à 760	—
--------------------------------------	-------------	---

par des arcades, se trouve scellée à 80 centimètres du sol environ une plaque de fonte épaisse, légèrement inclinée en avant. Sur cette plaque reposent les murs latéraux, tandis que l'arrière du fourneau, ainsi que son plafond, sont formés comme la sole par des plaques de fonte. La partie antérieure du fourneau est également formée par une plaque de fonte percée d'un certain nombre (5 ou 6) de larges ouvertures P, P', P'', qui sont fermées par des portes en fonte munies d'un manche en bois. A l'intérieur, sur la plaque de fonte qui forme la sole, sont ajustées des bandes de fer longitudinales de 10 centimètres de hauteur environ, qui divisent la sole en autant

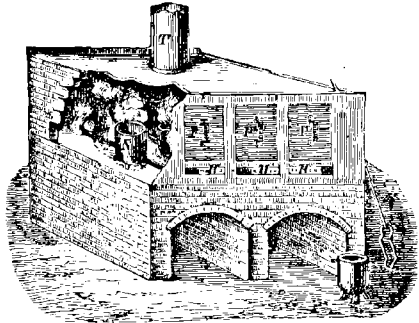


Fig. 130. — Four pour la combustion du soufre.

de compartiments qu'il y a d'ouvertures au four. En H, H', H'', sont pratiqués de petits trous communiquant avec l'air extérieur. Enfin, dans la plaque formant le plafond s'adapte un large tuyau T destiné au départ des vapeurs et des gaz formés dans le four. Pour mettre le four en activité, l'ouvrier introduit dans chaque compartiment environ 50 kilogr. de soufre concassé, puis il en allume la surface; le tirage par les trous H, H' est réglé de manière à ce que le soufre ne se transforme qu'en acide sulfureux et ne distille pas; si ce dernier cas se produisait, l'acide sulfurique formé serait trouble et laiteux¹. (D'après A. v. Schrötter, il se forme toujours pendant la combustion du soufre de petites quantités d'acide sulfurique.) Le four à soufre n'a pas seulement pour objet de fournir de l'acide sulfureux; il doit en outre produire en même temps que ce dernier des vapeurs nitreuses. Dans ce but, au milieu même du soufre fondu, on introduit dans chaque compartiment au moyen d'une pince un creuset N, muni de pieds, qui

¹ D'après la théorie, il ne doit pas entrer dans le four à soufre plus de 3 molécules d'oxygène par chaque molécule de soufre, 2 pour former de l'acide sulfureux et la troisième pour transformer ce dernier en acide sulfurique; en d'autres termes, 1 kilogr. de soufre emploie 1,500 gr. = 1,055 litres d'oxygène = 5,275 litres d'air (qui contiennent 4,220 litres d'azote). L'expérience a cependant appris qu'il faut, pour obtenir de bons résultats, 6,199 litres d'air sec à 9° et à 760 millimètres de pression par chaque kilogr. de soufre. Pour approcher le plus près possible de cette limite, on a proposé différents moyens. Ainsi, on emploie dans quelques fabriques pour régler l'entrée de l'air un anémomètre, celui de *Combes* surtout, qui, au moyen d'un tube, est mis en communication avec le four à soufre, de manière que tout l'air qui arrive dans le four soit obligé de passer sur l'anémomètre. En Belgique, on se sert quelquefois de la méthode proposée par *Stas*, méthode d'après laquelle on fait arriver d'une part l'air qui est seulement nécessaire pour la combustion du soufre, et d'autre part, la quantité d'air, exactement mesurée au moyen d'un tube muni de tiroirs, qui est nécessaire pour la conversion de l'acide sulfureux en acide sulfurique. Quel que soit le procédé employé, l'air qui sort des chambres ne doit pas contenir plus de 5 à 6 pour 100 d'oxygène en volume. En surveillant avec soin le four à soufre, le fabricant est parvenu à obtenir avec 100 kilogr. de soufre du commerce 306 kilogr. d'acide sulfurique d'un poids spécifique de 1,843, tandis qu'avec la méthode ordinaire on obtient rarement plus de 280 à 290 kilogr.

contient un mélange d'azotate de sodium et d'acide sulfurique à 52° B. (= un poids spécifique de 1,56)¹. Sous l'influence de la chaleur développée par la combustion du soufre, il se dégage de ce mélange de l'acide hypozotique et de l'acide azotique, qui avec l'acide sulfureux s'échappent par le tuyau de fonte T.

[Le four à soufre imaginé par *H. Blair*, en vue d'obtenir une production régulière d'acide sulfureux, se divise en trois parties distinctes ; dans un premier compartiment le soufre est réduit en vapeurs par combustion incomplète ; dans le second, contigu au premier, les vapeurs sont brûlées ; et enfin dans le troisième qui se trouve au-dessus du second a lieu la décomposition de l'azotate de sodium par l'acide sulfurique au moyen de la chaleur développée dans le second compartiment. Ce dispositif peut remplacer douze fours ordinaires et convient pour les grandes installations.]

Le tuyau T du four à soufre, représenté par la figure 130, passe d'abord à travers un réfrigérant en bois B (fig. 129) rempli d'eau froide, afin d'abaisser la température des vapeurs, et amène ensuite celles-ci dans la partie inférieure *a* de l'appareil condensateur C imaginé par *Gay-Lussac* et qui porte le nom de *dénitrificateur*. La figure 131 montre la disposition de cet appareil. Au-dessus de la partie vide de l'appareil, qui est formé de plaques de plomb ou de grès, se trouve une grille de fer G, G enrobée de plomb, au-dessous de laquelle les vapeurs arrivent par M. Au-dessus de la grille s'élève la colonne de coke, sur laquelle, comme il a déjà été dit, coule l'acide sulfurique nitreux provenant de la condensation des derniers produits des chambres. Cet acide, sous l'influence de la pression de la vapeur, arrive, comme dans un monte-jus, du vase J (fig. 129) dans le flacon de Mariotte V (ou M, fig. 129), puis il se rend par T (fig. 131), sur une sorte de trémie à bascule

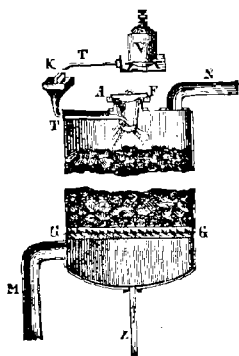


Fig. 131. — Dénitrificateur de Gay-Lussac.

K et de là il pénètre par T' dans la colonne à coke, mais seulement après avoir passé par une espèce de poche fermée à la partie supérieure par un couvercle AF formant fermeture hydraulique, et terminée inférieurement par une pomme d'arrosoir qui laisse écouler l'acide sur le coke sous forme d'une pluie fine. Comme cet acide arrive en contact intime de gaz encore chauds, il abandonne toutes ses combinaisons nitreuses sous forme de vapeurs, qui se mélangent avec les gaz et arrivent par le tube N ou l'ouverture *m* (fig. 129), dans les chambres de plomb. L'acide dénitrifié s'écoule par le tube Z dans le réservoir.

[Le dénitrificateur peut aussi offrir d'autres dispositions. C'est quelquefois un tambour dans lequel l'acide sulfurique nitreux tombe en cascade sur des lames de plomb horizontales, placées à une certaine distance les unes au-dessus des autres et laissant des ouvertures alternative-

¹ Pour 100 parties de soufre, on prend environ 6 ou tout au plus 8 parties d'azotate de sodium (ou une quantité correspondante d'acide azotique).

ment à droite et à gauche. Dans un autre dispositif, dû à *Gay-Lussac*, l'acide sulfurique nitreux arrive à la partie supérieure d'un cylindre en lave de Volvic rempli de morceaux de grès ou de verre; pendant que l'acide, introduit dans le cylindre par un entonnoir, arrive par en haut, de la vapeur d'eau pénètre par le bas du cylindre, et l'acide, ainsi affaibli à 50 ou 52°, se rend dans un réservoir. Les composés nitreux, abandonnés par l'acide sulfurique, pénètrent dans les chambres de plomb par un tuyau de grès adapté sur la partie supérieure du cylindre. Ces différents appareils sont aujourd'hui abandonnés dans plusieurs fabriques, et l'acide nitreux est envoyé directement sur le sol de la première chambre ou bien dans la tour de *Glover*, dont il sera question plus loin, et qui est employée depuis quelque temps avec beaucoup de succès pour la décomposition de l'acide sulfurique nitreux.] La tour de *Glover* est établie, à la place de la colonne à coke ou du tambour à cascades, entre le four à soufre et la chambre. Un mélange d'acide des chambres et d'acide sulfurique nitreux coule de haut en bas, de la trémie à bascule dans la tour de *Glover*. Les gaz chauds provenant du grillage arrivent par en bas et concentrent l'acide sulfurique à 1,7. Les vapeurs aqueuses qui se dégagent décomposent si complètement, sous l'influence de l'acide sulfureux, l'acide sulfurique nitreux, que l'acide concentré qui sort de la tour de *Glover* est tout à fait exempt de combinaisons de l'azote, tandis que la décomposition dans la tour à coke et dans l'appareil à cascade est difficile à conduire de façon qu'il ne s'écoule pas de temps en temps de l'acide incomplètement décomposé.

C'est dans les chambres de plomb qu'a lieu la formation de l'acide sulfurique. Souvent il n'y a qu'une seule chambre qui, comme dans la figure 129, est divisée en trois compartiments par deux rideaux en plomb R, R', dont la partie inférieure plonge dans l'acide sulfurique, qui recouvre le sol de la chambre. La communication entre les compartiments a lieu, comme le montre le dessin, au moyen des tubes *tt'*. Les tubes *v*, *v'* et *v''* amènent dans la chambre des courants de vapeur qui mélangent les gaz et introduisent l'eau nécessaire pour la formation de l'acide sulfurique. *H. Sprengel* a proposé récemment (1874) de remplacer la vapeur d'eau destinée à l'alimentation des chambres par de l'eau pulvérisée; on obtient ainsi d'excellents résultats et une économie notable de combustible. [La pulvérisation de l'eau est produite par un jet de vapeur à deux atmosphères, s'élançant par une tubulure de platine à travers un courant d'eau pénétrant dans la chambre de plomb par un tuyau qui entoure la tubulure.] Dans le compartiment moyen, le plus grand de tous, se forme la majeure partie de l'acide sulfurique, qui se précipite sur les parois de la chambre et se rassemble sur le sol de celle-ci combiné avec beaucoup d'eau (sous forme d'acide des chambres). Les gaz du dernier compartiment, qui ne contiennent que très-peu d'acide sulfureux et sont surtout composés d'azote atmosphérique et de vapeurs nitreuses, arrivent par le tube T' dans le réservoir de plomb D, dans lequel se précipitent les dernières portions d'acide sulfurique. Sur le parcours du tube T' se trouve une fenêtre L, qui permet d'observer la couleur

des gaz. Du réservoir D, les gaz passent par le tube T'' dans le condenseur K imaginé par *Gay-Lussac* et *Lacroix*, dans lequel ils abandonnent toutes les combinaisons nitreuses. Cet appareil est basé sur la solubilité de l'acide azoteux dans l'acide sulfurique et sur la production d'une combinaison entre ces deux corps. Il consiste essentiellement en une colonne à coke de 8 à 10 mètres de hauteur sur laquelle arrive, au moyen d'une trémie à bascule¹, de l'acide sulfurique à 62 ou 64° B., fourni par le flacon de Mariotte M'. L'acide sulfurique enlève aux gaz tout l'acide azoteux et passe par le tube de plomb hh dans le réservoir J, duquel l'acide, par la pression de la vapeur, peut au moyen de k être dirigé vers le flacon de Mariotte M''. Enfin le tuyau T''' conduit le gaz dans la cheminée de la fabrique.

[Dans quelques usines, le condenseur de *Gay-Lussac* est remplacé par le dispositif suivant. Les gaz de la dernière chambre de plomb sont amenés par un tuyau dans un réfrigérant, où ils se débarrassent de la majeure partie des produits condensables, et ils passent ensuite dans une série de bombes communiquant entre elles et contenant de l'acide sulfurique à 60 ou 62° B.; ce dernier absorbe l'acide hypoazotique, tandis que les autres gaz s'échappent par la cheminée. Afin de rendre la condensation des vapeurs aussi complète que possible, on dispose aussi quelquefois, entre les dernières bombes et la cheminée, deux colonnes remplies de coke ou de pierres siliceuses, sur laquelle coule continuellement un courant d'acide sulfurique à 60° B.]

La capacité des chambres de plomb doit, pour chaque quantité de 20 kilog. de soufre transformé en 24 heures, correspondre à 30 mètres cubes. Comme dans ces conditions 60 kilogr. environ d'acide sulfurique hydraté prennent naissance, l'espace précédent de 30 mètres cubes produit par heure environ 2⁴¹,500 d'acide sulfurique. D'après les expériences de *H. A. Smith* (1875), les dimensions les plus convenables pour les chambres de plomb sont 50 mètres de longueur, 8 à 10 mètres de largeur et 3 à 4 mètres de hauteur; pour la température il indique 94°.

Production de l'acide sulfureux avec la pyrite de fer. — L'acide sulfureux nécessaire pour la formation de l'acide sulfurique n'est pas toujours produit par combustion du soufre en substance, on l'obtient encore d'une autre manière, ainsi par exemple on chauffe de la kiésérite avec du charbon ou bien on grille des sulfures métalliques (pyrite fer-

¹ [Cette trémie, dont les mouvements sont limités à droite et à gauche par des traverses horizontales, est divisée par un diaphragme en deux compartiments, qui reçoivent alternativement l'acide sulfurique. Lorsqu'un compartiment est plein, le poids du liquide, déplaçant le centre de gravité, fait basculer l'appareil, et l'acide se déverse sur le coke. L'autre compartiment se trouve alors sous le jet, se remplit à son tour, et, lorsqu'il est plein, il bascule comme le premier, et ainsi de suite. On se sert également, pour la distribution de l'acide sur le coke, d'un tourniquet à réaction; avec cet appareil, on obtient une répartition plus régulière qu'avec la trémie.]

² L'absorption des vapeurs nitreuses par l'acide sulfurique dans la colonne à coke a été dans ces derniers temps abandonnée dans beaucoup de localités par suite du bas prix de l'azotate de sodium.

rugineuse, fer sulfuré magnétique, pyrite de cuivre, blende¹, matte brute de cuivre², matte de plomb, etc.), dans un but métallurgique ou bien directement en vue de la fabrication de l'acide sulfurique. Sous ce dernier point de vue, la *pyrite de fer* FeS^2 (avec 53,5 pour 100 de soufre) est surtout digne d'attention. Il existe de riches gisements de ce minéral si important en Espagne, dans la province de Huelva, et en Portugal, dans le comté de Wicklow en Irlande, en Belgique, en Suède et en Norvège, en Angleterre (Dorset, Devon et Cornouailles), dans le Hartz, dans la forêt de Bavière, près de Meggen sur la route de Ruhr à Sieg, en Italie (val d'Aoste), en France, à Chessy et à Saint-Bel, près de Lyon, et à Alais (Gard)³. Le résidu provenant du triage des houilles est aussi employé à la fabrication de l'acide sulfurique, lorsqu'il est riche en pyrite. En Angleterre, où on se sert beaucoup de ce résidu pour préparer l'acide sulfurique destiné à la désagrégation des phosphates dans les fabriques d'engrais, on lui donne le nom de *scotch gold*. Les pyrites contiennent toujours de l'arsenic, 0,9 à 1,8 pour 100, d'après les analyses de *H. A. Smith* (1871).

Le grillage des pyrites s'effectue dans des fours particuliers (*kilns*); les matières sont employées soit en poudre, soit en morceaux gros à peu près comme des noix. Les fours qui servent pour le grillage des pyrites sont construits de différentes manières; cependant ce sont fréquemment des fours à cuve, semblables aux fours à chaux ordinaires. Mais dans ces derniers temps les *kilns* ou fours anglais ont été remplacés par des fours à grilles, dans lesquels on peut au moyen d'une clef imprimer un mouvement de rotation aux barreaux quadrangulaires de la grille, ce qui permet d'élargir ou de rétrécir à volonté l'intervalle compris entre ces barreaux. On peut par ce moyen régler la combustion de la manière la plus exacte.

On obtient le grillage le plus complet avec le four de *Moritz Gerstenhöfer*, de Freiberg, en usage depuis 1864, et dont l'efficacité a été éprouvée d'une manière éclatante. Dans ce four (four en terrasse) (fig. 132), on fait tomber le minerai dans une direction, tandis que l'air chauffé destiné à la combustion se meut dans une direction opposée. Afin de laisser séjourner le minerai un temps suffisant dans le four, ce qui permet aussi l'introduction d'une poudre grossière, sans donner à la cuve une trop grande hauteur, on diminue la rapidité de la chute du minerai en le faisant tomber sur des supports qui sont disposés dans la cuve de distance en distance. Le minerai divisé tombe dans les trémies *a, a*, munies de cylindres cannelés, sur les supports en terre cuite *b*, et descend d'un étage à l'autre; pendant ce

¹ Dans la Rhenania, près d'Aix-la-Chapelle, et à Zwickau, on emploie beaucoup de blende pour la préparation de l'acide sulfurique.

² La production de l'acide sulfurique métallurgique s'est élevée, en Prusse, en 1873, à 137,356,550 kilogr., représentant une valeur de 3,453,413 fr.

³ [Les pyrites de Chessy et de Saint-Bel renferment 45 à 48 pour 100 de soufre, avec une petite quantité d'arsenic et de sélénium; celles de Chessy contiennent, en outre, 1 à 2 pour 100 de zinc et de cuivre. Les mines de Chessy et de Saint-Bel ont produit, en 1874, 120,000,000 de kilogr. de pyrites. Le minerai d'Alais ne renferme que 38 à 42 pour 100 de soufre.]

temps, il s'enflamme sous l'influence de la chaleur communiquée par les parois rouges du four, qui sont préalablement chauffées par le feu placé sur une grille mobile, et le grillage est continué par le contact de l'air poussé par

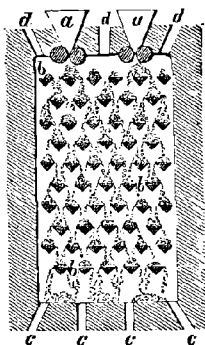


Fig. 152. — Four de Gerstenhöfer pour le grillage des pyrites.

les orifices *c, c, c, c*, ou mieux latéralement au moyen d'une machine soufflante, ou bien par l'action de l'air amené par un tirage naturel. Le produit du grillage tombé sur la sole du four est retiré par une ouverture latérale. L'acide sulfureux arrive par les canaux *d, d, d* ou par un canal latéral dans les chambres à acide sulfurique, après avoir traversé, si c'est nécessaire, des réfrigérants et des chambres à poussière ou des canaux en maçonnerie, dans lesquels se dépose souvent une grande portion de l'acide arsénieux mélangé avec les gaz. Les résidus du grillage des pyrites sont traités pour cuivre par voie hydrométallurgique, s'ils renferment de ce métal¹, et dans le cas de l'absence de ce dernier, on les emploie pour la fabrication de la fonte grise, comme cela se fait depuis quelque temps.

Avec la plupart des fours de grillage, les pyrites doivent être cassées à la main, afin de produire le moins possible de poussière. Avec le four construit récemment (1871-1874) par *R. Hasenclaver* et *Helbig*, de Stolberg, près d'Aix-la-Chapelle, cet inconvénient n'existe pas; en effet, la pyrite ou la blende sont divisées avec des brise-pierres, et on grille uniformément dans le four aussi bien les morceaux que la poussière. Les frais sont ainsi considérablement diminués, et le four offre une construction si parfaite et si simple, que l'on obtient un grillage complet. On traite la pyrite en morceaux sur des grilles à barreaux mobiles, et la matière grillée tombe entre les barreaux; la poudre fine, élevée au moyen d'un appareil, est versée dans un four en forme de cuve, dans lequel sont disposées des tablettes inclinées en terre réfractaire, laissant des ouvertures alternativement à droite et à gauche, afin de livrer passage au minerai. Les gaz de la combustion s'élèvent dans le four à la rencontre de la pyrite, qui descend en zigzag en formant un courant continu et perd ainsi tout son soufre. La chute du minerai est réglée au moyen d'un cylindre cannelé, mû par l'eau, et dont le mouvement peut être modifié suivant la marche du four.

[Comme le dispositif qui vient d'être décrit, le four d'*Olivier* et *Perret*, de Lyon, permet de griller les pyrites aussi bien en morceaux qu'en poussière. Dans la partie inférieure de ce four, qui est disposée en forme de cuve et munie d'une grille à barreaux mobiles, s'effectue le grillage du minerai en morceaux. Au-dessus de la cuve se trouve une série de tablettes horizontales en terre réfractaire, laissant des ouvertures alternativement à droite et à gauche, et sur lesquelles on étend la poussière en couches d'une épaisseur

¹ [A Chessy, dans l'usine de *Perret*, le minerai grillé est étendu à l'air et arrosé avec de l'eau; on obtient ainsi des liquides qui renferment du sulfate de cuivre et de zinc, dont on retire le cuivre par cémentation.]

uniforme de 5 centimètres. Les gaz chauds dégagés par la combustion de la pyrite en morceaux circulent en zigzag sur les différentes tablettes; la poussière déposée sur celles-ci devient incandescente, brûle peu à peu, et les gaz qui en résultent se rendent, avec ceux de la cuve, dans un carneau qui retient les poussières entraînées, et de là dans les chambres de plomb. — Le four construit par *Juhel* dans l'usine de *Malétra*, à Rouen, est analogue au four précédent; c'est également un four à tablettes, mais dans lequel il n'y a pas de cuve pour le grillage de la pyrite en morceaux. Le four étant en marche, on fait tomber toutes les heures la poudre de la tablette inférieure dans le cendrier, et on fait descendre la charge de chacune des autres sur la tablette directement inférieure, tandis que la tablette supérieure reçoit une nouvelle charge de poudre pyriteuse. Lorsque ce four est bien conduit, la combustion y est si parfaite qu'il reste à peine 1 pour 100 de soufre dans les résidus.]

L'emploi des pyrites pour la production de l'acide sulfureux offre cet inconvénient, que le volume des gaz de la combustion est beaucoup plus considérable que lorsqu'on se sert du soufre de Sicile; cette augmentation est une conséquence de l'oxydation du fer des pyrites, oxydation qui produit un accroissement dans la quantité de l'azote contenu dans les gaz ($2\text{FeS}^2 + 11\text{O} = 4\text{SO}^2 + \text{F}^2\text{O}^2$). Tandis que 1 kilogr. de soufre libre n'exige pour sa transformation en acide sulfurique que 5,275 litres d'air, 1 kilogr. de soufre sous forme de pyrite en emploie 6,595 litres. Dans la pratique, on emploie cependant une plus grande quantité, soit 8144,9 litres (voy. p. 468). La pyrite donne lors de sa transformation complète en acide sulfureux et peroxyde de fer 2,253 unités de chaleur, et la température de combustion est égale à 2,588°. Les gaz émanant du fourneau, qui ne contiennent pas seulement de l'acide sulfureux, mais qui, comme l'ont montré *Fortmann* (1868) et *Scheurer-Kestner* (1875), renferment aussi des vapeurs d'acide sulfurique anhydre, passent, avant d'arriver dans les chambres de plomb, dans quatre chambres particulières où se déposent les corps entraînés mécaniquement et les substances volatiles plus facilement condensables (oxyde de fer, sélénium, combinaisons du thallium, acide arsénieux, etc.). C'est en analysant ce dépôt que l'on a découvert le sélénium (*Berzelius*, 1817) et le thallium (*Crookes* et *Lamy*, 1862), qui se trouvent dans un très-grand nombre de pyrites, notamment dans celles de Meggen (dans le pays de Sieg)⁴. Bien qu'une grande partie de l'acide arsénieux se dépose dans les premières chambres, il n'est cependant pas possible d'obtenir avec les pyrites un acide sulfurique exempt d'arsenic, de telle sorte qu'on emploie toujours le soufre de Sicile lorsqu'on veut obtenir de l'acide sulfurique complètement dépourvu d'arsenic.

⁴ *Carstanjen* a trouvé (1868) dans la partie non condensable de la fumée provenant des fours à griller les pyrites de la fabrique d'acide sulfurique d'Oranienbourg, qui emploie des pyrites de Meggen, 5,5 pour 100 de thallium. [A l'Exposition de Vienne, en 1875, figurait un flacon de 12 litres rempli de thallium, provenant du grillage des pyrites à l'usine d'Aussig.]

L'acide sulfureux qui est contenu dans la fumée des usines et dans les produits gazeux du grillage des minerais est employé, comme on l'a déjà dit (voy. p. 472), dans quelques localités pour la préparation de l'acide sulfurique; c'est ce qui a lieu, par exemple, dans la fonderie de Freiberg, dans les usines de Mulden et de Halsbrücken en Saxe, à Oker dans le Hartz inférieur. Dans cette dernière localité, la fabrication de l'acide sulfurique s'effectue en grillant des minerais de cuivre et de plomb⁴.

Si l'on produit les vapeurs nitreuses comme à l'ordinaire avec de l'azotate de sodium et de l'acide sulfurique, le mélange de ces deux corps contenu dans des creusets ou des cuvettes est également placé dans le four. [Ainsi, par exemple, les fabriques des environs de Marseille emploient des fours dans lesquels des cuvettes rectangulaires en grès renfermant l'acide sulfurique et l'azotate sont établies entre les deux grilles à barreaux mobiles sur lesquelles s'effectue la combustion des pyrites. Dans un grand nombre d'usines, on préfère maintenant préparer l'acide azotique dans des appareils spéciaux et l'introduire directement à l'état liquide dans la chambre de plomb elle-même. En procédant ainsi, on évite la formation dans les canaux de conduite des gaz et dans les fours de grandes quantités d'acide sulfurique, dont le contact détériore rapidement les matériaux qui entrent dans la construction de ces appareils. Il existe plusieurs méthodes pour l'introduction directe de l'acide azotique dans les chambres de plomb. L'une consiste à faire couler l'acide au moyen d'un siphon traversant les parois de la chambre dans des terrines en grès disposées en cascade dans la chambre sur un support en briques siliceuses, réfractaires à l'action de l'acide; le liquide tombe d'abord dans le vase le plus élevé, puis de celui-ci s'écoule dans le second, et ainsi de suite jusqu'au dernier. Dans une autre méthode, des auges en verre, étroites et peu profondes, d'une longueur de 1 mètre environ, sont superposées de façon que le liquide, tombant dans la première, s'écoule dans la seconde, puis dans la troisième, etc. Enfin, dans une troisième méthode, on se sert de cuvettes rondes en grès, munies d'un bec et d'un pied cylindrique d'une certaine hauteur; en superposant un nombre plus ou moins grand de ces cuvettes, dont les dimensions sont de plus en plus petites en allant de bas en haut, on obtient une sorte de tour à la partie supérieure de laquelle on fait arriver l'acide azotique, qui descend successivement dans toutes les cuvettes. Le liquide qui s'écoule de la partie inférieure de ces appareils ne doit pas contenir d'acide azotique; s'il en contient encore, il faut augmenter le nombre des terrines, des auges ou des cuvettes.]

L'introduction directe de l'acide nitrique dans les chambres est indispensable, lorsqu'on se sert de la tour de *Glover* pour la décomposition de l'acide

⁴ Le calcul suivant, fait par *Leploy* en 1861, montre combien est grande la quantité du soufre qui se perd encore dans le grillage des minerais : le soufre mis en liberté chaque année dans les usines du sud du pays de Galles représente une valeur de 5,000,000 de francs; chaque année il se perd dans l'air environ 46,000,000 de kilogr. de soufre, qui introduisent dans l'atmosphère 92,000,000 de kilogr. d'acide sulfureux (représentant 70,000,000 de kilogr. d'acide sulfurique anglais)! Par l'emploi des fours de *Gerstenhöfer* et de *R. Hasenclaver*, cette perte est en grande partie évitée.

sulfurique nitreux. C'est pour cela que, dans les usines où l'acide nitrique est obtenu par décomposition de l'azotate de sodium dans les fours à soufre ou à pyrites, ceux-ci sont divisés en deux groupes : l'un, qui fournit, outre le gaz sulfureux, l'acide azotique, communique directement avec les chambres de plomb, tandis que dans l'autre groupe on ne produit que de l'acide sulfureux, qui est dirigé dans la tour de *Glover*, et employé à la dénitrification.]

Acide des chambres. — L'acide provenant des différentes chambres de plomb, qui s'est rassemblé dans le réservoir principal (*acide des chambres*), en est retiré aussitôt qu'il a un poids spécifique de 1,5, ou 50° Baumé, ou 104° Twaddle. Cet acide est immédiatement employé, par exemple pour désagréger les phosphates dans les fabriques d'engrais, pour la fabrication de la soude, pour la préparation de l'acide stéarique, de l'acide azotique, du sulfate de fer, etc.; ou bien, s'il doit être livré au commerce, on lui donne par évaporation un degré de concentration plus élevé. Lorsqu'il contient de l'arsenic, on l'en dépouille avant l'évaporation en le *traitant par l'hydrogène sulfuré* (que l'on prépare dans la fabrique d'acide sulfurique de Freiberg en arrosant une matre brute de la formule $\text{FeS} + \text{Fe}^2\text{S}$ avec de l'acide des chambres, et l'on traite pour vitriol vert la solution ainsi obtenue). Le sulfure d'arsenic jaune précipité est lavé avec de l'eau et livré aux fabriques d'arsenic¹.

Concentration de l'acide sulfurique par la vapeur d'eau. — La première idée de concentrer l'acide sulfurique avec de la *vapeur d'eau indirecte* date de 1865 et est due à *Carlner*, directeur de la fabrique de produits chimiques de Duisbourg. D'après les indications fournies par *F. Curtius* à la suite de différentes expériences faites dans cette fabrique, l'évaporation est effectuée dans des caisses de bois doublées de plomb, qui ont 4 mètres en longueur et en largeur. Sur le fond de chaque caisse se trouvent deux serpentins ayant chacun 45 mètres de développement et formés de tuyaux en plomb de 0^m,05 de diamètre intérieur et de 0^m,007 d'épaisseur; on fait arriver de la vapeur dans ces serpentins, pendant que la caisse est pleine d'acide sulfurique. Afin de faciliter l'écoulement de l'eau de condensation des tubes, le fond a la forme d'une pyramide tronquée et le réservoir offre au milieu une hauteur de 0^m,60 et sur les côtés 0^m,30. Les deux extrémités de chacun des tubes sont en communication avec la chaudière à vapeur et peuvent être fermées au moyen de robinets. La chaudière à vapeur se trouve un peu plus basse que les caisses à concentration, qui reçoivent leur vapeur par un tuyau partant du dôme de la chaudière. Les tubes par lesquels sort la vapeur des caisses de concentration inclinent vers la partie inférieure de la chaudière de façon à permettre à l'eau de condensation de retourner dans celle-ci. L'opération est intermittente. La caisse à concentration est remplie avec de l'acide des chambres, d'une densité de 1,5, et chauffée à la vapeur jusqu'à ce que la densité de l'acide se soit élevée à 1,7. Tout le contenu de la caisse

¹ Voy. *Fr. Bode*, Procédé suivi à Freiberg pour priver l'acide sulfurique de l'arsenic qu'il contient (*Moniteur scientifique*, janvier 1875, p. 26).

est ensuite vidé dans un réservoir en bois doublé de plomb. Dans ce réservoir se trouve un serpentín que doit traverser l'acide des chambres en se rendant vers les caisses à concentration; ces dernières sont ainsi toujours alimentées par un acide dont la température est préalablement élevée par le liquide concentré chaud. La tension de la vapeur dans la chaudière est à trois atmosphères et dans un appareil de la grandeur indiquée on obtient en vingt-quatre heures 5,000 kilogr. d'acide d'une densité de 1,7. La consommation de la houille s'élève à 9 kilogr. par 100 kilog. d'acide sulfurique concentré; celle du plomb à 200 grammes par tonne d'acide. On n'a besoin d'ajouter de l'eau dans la chaudière que lorsqu'il se perd de la vapeur par les joints. Il est convenable de placer sur les caisses à concentration une couverture en plomb, afin d'éviter que les ouvriers soient atteints par l'acide chaud qui pourrait être projeté si les tubes à vapeur venaient à éclater.

Delplace a observé dans la fabrique de Stolberg que les tubes à vapeur en plomb sont surtout attaqués aux points où ils plongent dans l'acide sulfurique. La poussière qui, avec le temps, s'accumule, bien qu'en petite quantité, sur les tubes, élève par attraction capillaire l'acide sulfurique quelques centimètres au-dessus du niveau des liquides de la chaudière; cet acide est très-rapidement concentré par la vapeur et corrode alors le plomb très-fortement. Depuis que dans le point où le tube à vapeur plonge dans l'acide on soude une cloche de plomb ouverte inférieurement et d'un diamètre un peu plus grand que celui du tube à vapeur, l'inconvénient qui vient d'être mentionné n'existe plus. La surface extérieure de la cloche est bien encore recouverte d'une couche de poussière humide, mais qui n'est pas chauffée par la vapeur.

L'évaporation à la vapeur s'est beaucoup répandue dans ces dernières années. Par suite de la basse température à laquelle s'effectue l'opération, il ne se volatilise pas du tout d'acide sulfurique et la méthode procure une grande économie de charbon et de main-d'œuvre. Les gaz chauds des fours à pyrite sont aussi fréquemment employés pour l'évaporation de l'acide sulfurique. Dans ce cas, on établit des chaudières en plomb au-dessus ou derrière les foyers à pyrites, ou bien on dirige l'acide sulfureux du four dans une tour en plomb remplie de briques fortement cuites.

Les chaudières établies sur les fours ont l'inconvénient, lorsqu'elles ne sont pas étanches, de laisser suinter de l'acide, qui détériore les fours. Et en effet, on a été fréquemment obligé, avec ce dispositif, d'interrompre la fabrication de l'acide sulfurique même au bout d'un an et de reconstruire tout à neuf les fours à pyrites. Il est plus avantageux de placer les chaudières derrière les fours et en même temps de construire un deuxième canal, qui mette le four en communication avec la chambre, de façon à ce que dans le cas où il devient nécessaire de réparer la chaudière on puisse continuer sans obstacle la fabrication de l'acide sulfurique.

Tour de Glover. — L'acide sulfureux chaud est beaucoup mieux utilisé pour la concentration dans la *tour de Glover*, qui a été employée d'abord en

Angleterre et décrite avec détails par *G. Lunge*. La tour de *Glover* est en même temps un appareil à concentration et à dénitrification, et elle est établie entre les fours à soufre (ou à pyrites) et les chambres de plomb. Elle consiste en une caisse de plomb 4 à 8 mètres de hauteur et d'environ 6 à 10 mètres carrés de base. Afin de protéger le plomb, les parois intérieures sont garnies de briques, et elle est remplie de gros morceaux de grès ou de briques. Ces matériaux doivent être choisis de façon qu'ils puissent résister à l'action de l'acide sulfurique chaud. Les gaz chauds des fours de grillage pénètrent dans la tour par sa partie inférieure, ils en sortent par en haut après s'être refroidis et sont conduits directement dans les chambres de plomb. Au-dessus de la tour se trouve un réservoir en bois doublé de plomb et divisé en deux compartiments destinés à recevoir l'un l'acide sulfurique nitreux et l'autre l'acide des chambres; chacun de ces compartiments est muni d'un tuyau de plomb conduisant les liquides dans un tourniquet à réaction qui distribue uniformément les acides sur la tour. L'acide des chambres (d'une densité de 1,5) arrive ainsi au contact de l'acide sulfureux chaud et s'écoule par en bas avec un poids spécifique d'environ 1,7. Cet important appareil de concentration s'est aussi rapidement répandu en France et en Allemagne, et il donne presque partout de bons résultats. Par l'action directe des gaz chauds des fours, comme elle se produit dans la tour de *Glover*, on obtient une forte évaporation¹, les vapeurs sulfureuses arrivent refroidies dans la chambre, l'acide sulfurique vaporisé est recueilli dans celle-ci et, comme la vapeur d'eau formée en même temps arrive également dans la chambre, on économise de la vapeur. Il est arrivé quelquefois que l'on a rempli la tour de *Glover* avec des matériaux qui ont été si fortement attaqués par l'acide sulfurique chaud, que l'appareil s'est complètement obstrué et a cessé de fonctionner. Un autre inconvénient qu'entraîne l'emploi du système de *Glover* consiste en ce qu'on ne peut pas établir des dispositifs suffisants pour recueillir les poussières, parce que les gaz en traversant ceux-ci seraient trop refroidis. Les poussières arrivent ainsi jusque dans l'acide, qui alors contient du fer. Pour la fabrication du sulfate ordinaire, qui doit être ultérieurement transformé en soude, pour la préparation des superphosphates et beaucoup d'autres produits, l'acide concentré dans la tour de *Glover* est tout à fait convenable, mais ce système convient moins pour l'extraction d'un acide destiné au commerce ou à la préparation d'un sulfate qui doit être employé pour la fabrication du verre blanc².

Dans la *tour de Glover* on peut, en même temps que la concentration de l'acide des chambres, effectuer aussi la dénitrification de l'acide sulfurique sortant des appareils de *Gay-Lussac*, ainsi qu'on l'a déjà dit précédemment (voy. p. 471). D'un travail approfondi de *M. Vorster*³ sur la valeur de la

¹ [Avec une tour de 9 mètres de haut et de 3 mètres de côté, il s'évapore en 24 heures environ 1,400 kilogrammes d'eau.]

² Voy. *E. Kopp*. Les produits chimiques à l'exposition de Vienne (*Moniteur scientifique*, août 1874).

³ Voy. *Bulletin de la Soc. chim.*, t. XXII, p. 569. 1874.

tour de *Glover*, il résulte que l'on obtient bien une dénitrification satisfaisante de l'acide sulfurique nitreux par le gaz sulfureux chaud, mais qu'une quantité considérable de combinaisons azotées actives est réduite en azote. La quantité réduite (qui s'élève à 40 ou 70 pour 100) augmente avec la température de l'acide sulfurique nitreux et de l'acide sulfureux. D'après cela, la tour de *Glover* ne devrait être employée que pour la concentration de l'acide des chambres, mais non pour la dénitrification. Le procédé usité en Allemagne, qui consiste à introduire directement les vapeurs nitreuses dans les chambres, après mélange préalable avec de l'eau, doit être préféré.

Concentration de l'acide des chambres d'après la méthode ordinaire.

— La concentration de l'acide des chambres (d'après la méthode ordinaire) comprend deux phases différentes. La première peut être exécutée dans des vases de plomb, la seconde exige au contraire l'emploi de vases de platine ou de verre. Dans des chaudières de plomb l'acide sulfurique ne peut être

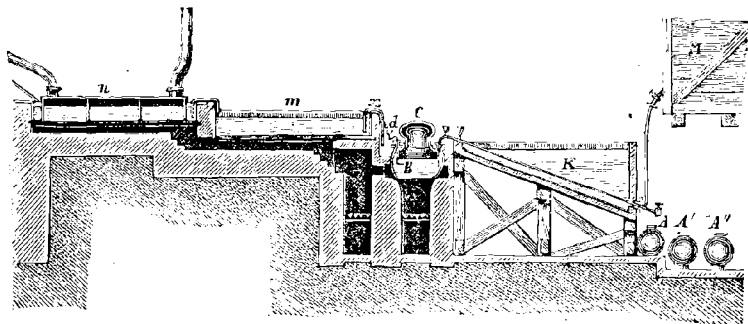


Fig. 135. — Chaudières en plomb et alambic en platine pour la concentration de l'acide sulfurique.

porté que jusqu'à un certain degré de concentration, parce que sans cela le plomb serait attaqué et même entrerait en fusion. L'acide sulfurique faible n'attaque que peu le plomb, au contraire l'acide concentré et bouillant forme avec ce métal du sulfate de plomb en dégageant de l'acide sulfureux¹. Plusieurs fabricants concentrent leur acide jusqu'à 60° Baumé (= un poids spécifique de 1,71) dans les chaudières de plomb, quelques-uns seulement jusqu'à 55° (= un poids spécifique de 1,59), et d'autres jusqu'à 52° (= un poids spécifique de 1,54). Les *chaudières de plomb* employées pour la concentration sont quadrangulaires, larges et peu profondes ; elles reposent sur des plaques de fonte de manière à ne pas être en contact immédiat avec le feu. Elles sont disposées en terrasse (fig. 135) ; la première *m*, au-dessous de la partie inférieure de laquelle se trouve la grille, occupe la position la plus basse et les deux autres *n* sont chauffées par l'air chaud qui circule

¹ D'après les expériences de *Mallard* (1874), l'acide sulfurique à 61°-65°,5 attaque le plomb à l'ébullition avec formation d'acide sulfureux, de sulfate de plomb et de soufre ($\text{SO}_2 + 2\text{Pb} = \text{S} + 2\text{PbO}$).

au-dessous. Par conséquent, l'acide sulfurique est chauffé le plus fortement dans la première chaudière, et le plus faiblement dans la dernière. Dans les chaudières de plomb l'acide doit s'élever à une hauteur tout au plus égale à 24 ou 36 centimètres.

Lorsque l'acide est arrivé dans les chaudières de plomb au degré de concentration désiré, on le transporte pour le concentrer encore plus dans des vases de verre, de grès ou de platine.

Concentration dans la platine. — L'appareil à concentration en platine¹ (fig. 134) maintenant fréquemment employé se trouve à côté des chaudières de plomb; l'appareil est disposé de telle sorte que le foyer de la cucurbitte communique avec le foyer A. Il est alimenté par la chaudière, dans laquelle le niveau est à peu près invariable en *n*, au moyen du siphon de plomb *x*; la longue branche de ce dernier plonge dans un vase, qui à l'aide d'une poulie fixe peut être élevé au-dessus du niveau *n* ou bien être abaissé jusqu'à la gouttière *d*. Dès que le vase est élevé, l'acide sulfurique se trouve au même niveau que dans la chaudière, et le siphon est fermé; mais lorsque le vase est abaissé, le siphon commence à fonctionner et l'acide coule dans la cucurbitte B par le bec *c*, la gouttière *d* et le tube à entonnoir placé au-dessous de celle-ci. Le petit chapiteau C qui surmonte la chaudière communique avec le serpentín d'un réfrigérant, dans lequel se condense l'acide distillé étendu. Le liquide condensé se compose d'abord d'eau avec très-peu d'acide. Mais dès que la température de l'acide bouillant s'est élevée jusqu'à 310 ou 320°, de l'acide concentré se condense dans le réfrigérant. On a dernièrement apporté à l'intérieur de l'alambic de platine une modification au moyen de laquelle le liquide condensé sur les parois latérales, au lieu de retomber dans l'acide concentré, est conduit à l'extérieur. Par ce moyen la concentration de l'acide a lieu beaucoup plus rapidement que dans les appareils ordinaires².

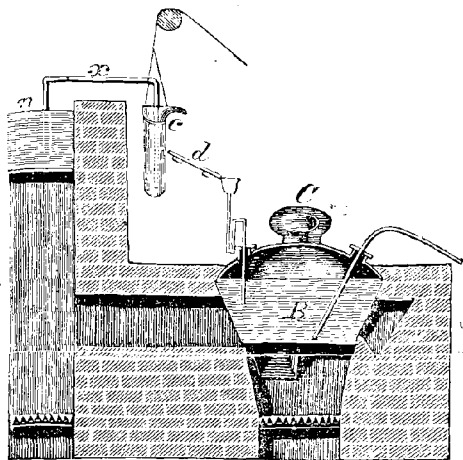


Fig. 134. — Alambic en platine pour la concentration de l'acide sulfurique.

¹ Un appareil à concentration établi dans la fabrique de produits chimiques de Griesheim, près de Francfort-sur-le-Mein, pour une production d'environ 2,500 kilogr. d'acide sulfurique et acheté dans la fabrique de platine de Johnson, Matthey et Co, à Londres, a coûté environ 25,000 francs (y compris le port et les droits de douane).

² Un alambic de platine de 3 hectolitres de capacité, fournissant en 24 heures 500 à 350 kilogr. d'acide à 66°, coûtait autrefois 50,000 francs avec ses accessoires.

Siphon de Bréant. Pour extraire de la cucurbite l'acide concentré à 63 ou 66° Baumé (= un poids spécifique de 1,78 à 1,80) on se sert du siphon de Bréant (fig. 135); cet appareil est en platine. La branche qui se trouve

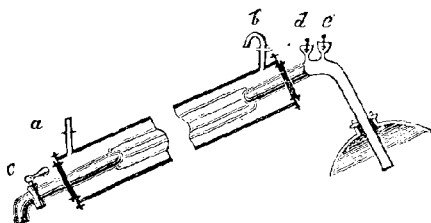


Fig. 135. — Siphon de Bréant.

en dehors de la cucurbite a environ 5 mètres de long et est munie d'un tube en cuivre de 15 centimètres de diamètre et de 36 centimètres de long, qui par *a* est rempli avec de l'eau froide venant de *M* (fig. 135), tandis que l'eau échauffée s'écoule par *b*. [D'autres fois la longue branche du siphon est simplement placée dans une auge inclinée *K* (fig.

135) avec tuyau d'arrivée pour l'eau froide et tuyau d'écoulement pour l'eau chaude]. Afin d'augmenter la surface du siphon, le tube principal se divise en quatre tubes étroits. Pour amorcer le siphon, on ferme le robinet *C* et l'on verse de l'acide sulfurique par les soupapes *d* et *e*; on fait ensuite couler un peu d'acide sur celles-ci afin qu'elles soient hermétiquement fermées et l'on ouvre le robinet *C* par lequel s'écoule l'acide sulfurique. Si l'on devait attendre avant d'extraire l'acide qu'il se soit refroidi dans la cucurbite, on perdrait du temps et l'alambic ne rendrait pas des services en rapport avec son prix élevé. L'acide s'élève bouillant dans la courte branche du siphon, mais il se refroidit en arrivant dans la longue branche placée dans le réfrigérant *K* et de là il s'écoule assez froid dans les cruches ou les ballons *A*, *A'*, *A''* (fig. 135), qui servent pour le transporter.

[*Appareil de Faure et de Kessler.* — *Faure et Kessler*, de Clermont-Ferrand, ont cherché récemment à diminuer considérablement la quantité de platine nécessaire pour la construction des chaudières à évaporation, et dans ce but ils ont imaginé le dispositif représenté par la figure 136. Sur une simple cuvette en platine *B* large et peu profonde et établie sur un foyer *D*, se trouve une cloche en plomb *A* autour de laquelle circule un courant d'eau froide, passant entre plusieurs doubles parois et amené par le tube *a*. Le bord inférieur de la cloche repose dans une couronne en plomb *bb*, sur laquelle s'appuient également les bords retournés *cc* de la cuvette en platine. Les acides faibles condensés sur les parois de la cloche se rassemblent dans les rigoles *b*, *b*, avant de s'écouler par le tube *d*, et forment fermeture hydraulique entre la cuvette et la cloche, de sorte que l'on peut à volonté enlever et replacer ces deux parties de l'appareil, sans avoir à refaire de joints. L'acide concentré sort de la chaudière par un tube et se rend dans les vases où il doit être expédié, après avoir traversé un réfrigérant imaginé par *Faure et Kessler*. Les vapeurs échappées à la condensation sont amenées par le tube *C* dans les chambres de plomb, ou conduites dans un condensateur, où elles repassent à l'état liquide. Lorsque l'appareil est destiné à une grande production (plus de 4,000 kilogr. par 24 heures), il est composé de deux cuvettes; dans

la première, qui est un peu plus élevée que la seconde, de façon que son contenu puisse se verser dans celle-ci, on fait arriver l'acide concentré à 60° dans des chaudières en plomb, qui sont placées à côté de l'appareil et chauffées par la chaleur perdue des cuvettes. L'acide subit une première

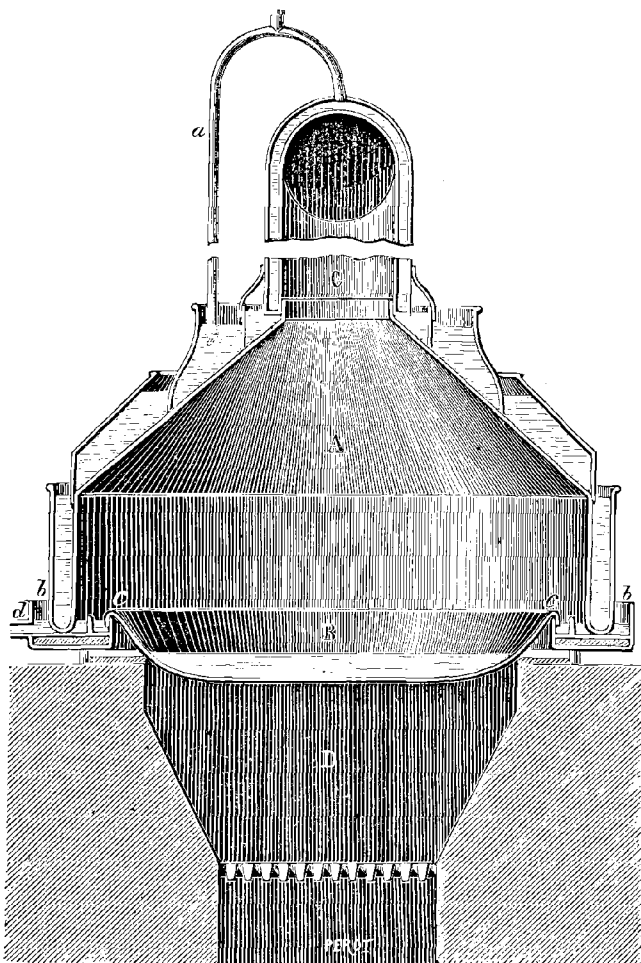


Fig. 136. — Appareil de Faure et Kessler pour la concentration de l'acide sulfurique.

évaporation dans la première cuvette et sa concentration à 66° se termine dans la seconde, d'où il est évacué comme on l'a dit précédemment.

Par suite de la réduction considérable dans le poids du platine employé, les appareils de *Faure* et *Kessler* coûtent environ moitié moins que ceux employés jusqu'ici, et la perte en métal précieux, impossible à éviter, est également pour la même raison notablement diminuée. On a tout à la fois avec

¹ [Le platine lui-même est attaqué par l'acide sulfurique; *Scheurer-Kestener* (1875) a

l'appareil à deux cuvettes une grande facilité pour obtenir l'acide à 66°, une augmentation dans le rendement en acide concentré et une économie de combustible que les inventeurs évaluent à 50 pour 100 environ. Quarante-quatre cuvettes fonctionnent actuellement dans vingt-huit fabriques d'acide sulfurique tant en France qu'à l'étranger.]

Concentration dans le verre. — Dans les localités où l'on peut se procurer des *cornues de verre* à bas prix⁴, on concentre l'acide sulfurique dans ces vases qui sont placés dans des marmites en fonte contenant du sable et disposées dans un fourneau de galère (fig. 157); maintenant on préfère entou-

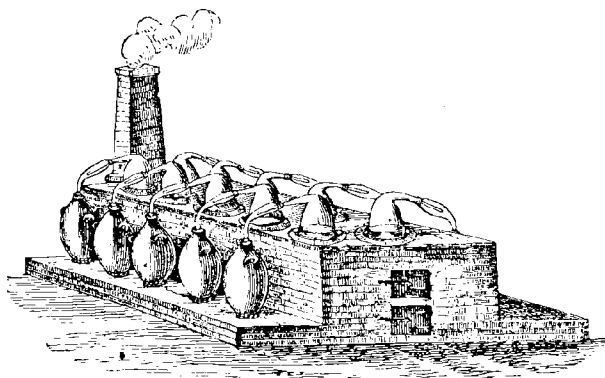


Fig. 157. — Cornues de verre pour la concentration de l'acide sulfurique.

rer simplement les cornues d'un lut formé d'argile ne contenant pas de chaux et de fiente de cheval. Les cornues sont munies d'allonges qui plongent dans des bombonnes, afin de condenser les vapeurs qui se dégagent; on emploie aussi des cornues munies d'un chapiteau de verre. En Angleterre, on concentre dans le verre 70 pour 100 de tout l'acide fabriqué; [on se sert maintenant, à cet effet, de grands vases cylindriques 0^m,85 de hauteur, de 0^m,45 de diamètre et de 120 litres de capacité. Ces vases sont disposés, au-dessus d'un foyer, dans une chaudière en fonte contenant du sable; un manteau de plomb formé de deux pièces recouvre la partie supérieure des cylindres et empêche le refroidissement. Un tube de plomb ou de verre, adapté dans le col assez court que portent les vases, amène les vapeurs dans

constaté que, lorsque l'acide est exempt de composés nitreux, il dissout environ 1 gramme de platine par 1,000 kilogr. d'acide sulfurique concentré jusqu'à 95-94 pour 100 (= 66°); qu'il en dissout de 6 à 7 grammes quand sa concentration est poussée à 98 pour 100, et qu'enfin celui qui renferme 99,5 pour 100 d'acide monohydraté retient environ 9 grammes de platine; lorsque l'acide introduit dans l'appareil évaporatoire renferme des composés nitreux, le métal se dissout en quantités bien plus considérables.]

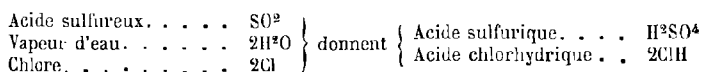
⁴ [A Montpellier et dans les usines situées dans le voisinage des verreries, le prix d'une cornue contenant 80 kilogr. d'acide et pouvant servir 5 fois (et par conséquent pour évaporer 400 kilogr. d'acide sulfurique) ne dépasse pas généralement 1 fr. 60 c., tandis qu'à Paris et dans la plupart des centres manufacturiers une pareille cornue ne coûte pas moins de 6 francs.]

un condenseur en plomb.] Depuis quelque temps on emploie aussi quelquefois des *chaudières de fonte* pour la concentration de l'acide sulfurique.

Résultats obtenus. — En prenant un système de chambres de plomb de 974 mètres cubes de capacité, on a, pour une combustion journalière de 500 grammes de soufre par mètre cube, les résultats suivants : 487 kilogr. de soufre et 40^{kil},150 d'acide azotique à 37° B. (correspondant à 8,24 pour 100 du poids du soufre) sont consommés et 2245^{kil},370 d'acide sulfurique à 52° B. = 1555^{kil},250 d'acide sulfurique à 66° B. sont produits. Si l'on emploie du salpêtre du Pérou, on consomme 29^{kil},200 de ce corps (correspondant à 6 pour 100 du poids du soufre), et 32^{kil},750 d'acide sulfurique à 52° B., et l'on obtient 26 à 27 kilogr. de sulfate. Avec les nouveaux appareils à absorption il suffit de 20 kilogr. d'acide azotique (= 4,12 pour 100 du poids du soufre) ou de 14^{kil},600 de salpêtre du Pérou (= 3 pour 100 du poids du soufre). Il faut par jour 280 kilogr. de houille pour la production de la vapeur d'eau. Lorsqu'on brûle des pyrites, il faut pour la même quantité de soufre, que les chambres aient une capacité 1,514 fois plus grande que lorsqu'on emploie du soufre libre, c'est pourquoi on compte, avec les pyrites, pour chaque mètre cube de capacité 0^{kil},580 de soufre sous forme de pyrite ou 0^{kil},714 de pyrite de la formule FeS².

Autres méthodes de préparation de l'acide sulfurique. — Un grand nombre de méthodes de préparation de l'acide sulfurique, outre le procédé ordinaire, ont été proposées dans ces derniers temps; nous mentionnerons quelques-unes des plus importantes.

Hahner oxyde l'acide sulfureux par le chlore en présence de la vapeur d'eau :

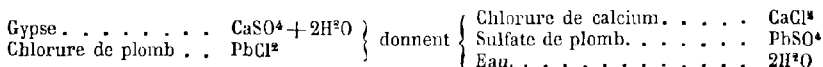


Le chlore est produit au moyen de l'acide chlorhydrique qui prend naissance dans la fabrication de la soude. Si l'acide sulfurique doit de nouveau servir pour la décomposition du sel marin, on comprend qu'il n'est pas besoin de le débarrasser de l'acide chlorhydrique.

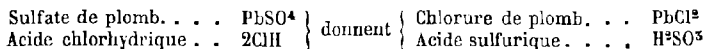
Le procédé de préparation de l'acide sulfurique décrit par *Persoz* est basé sur les deux réactions suivantes : 1° Oxydation de l'acide sulfureux par l'acide azotique; dans ce but, on dirige l'acide sulfureux dans de l'acide azotique chauffé à 100° et préalablement étendu avec quatre ou six fois son volume d'eau, ou bien dans un mélange d'azotates et d'acide chlorhydrique, dans lequel cas il se forme de l'acide chlorohypoazotique Az²Cl²O²; 2° les vapeurs d'acide hypoazotique sont de nouveau transformées en acide azotique à l'aide de l'oxygène de l'air en présence de la vapeur d'eau, et l'acide azotique ainsi obtenu est ensuite employé pour l'oxydation d'une nouvelle quantité d'acide sulfureux. Le procédé de *Persoz* offre les avantages suivants : 1° il rend inutiles les chambres de plomb; 2° il permet d'employer de l'acide sulfureux de provenance quelconque, même si ce gaz est mélangé avec de

l'azote, de l'acide carbonique et d'autres gaz. L'acide sulfureux peut par conséquent être produit non-seulement par combustion du soufre et par grillage de sulfures métalliques, mais encore en exposant les sulfates de fer, de cuivre et de zinc à une température élevée à l'action de l'oxygène, de l'oxyde de carbone, du charbon ou des matières organiques, réaction dans laquelle il se dégage de l'acide sulfureux, tandis qu'il reste un métal ou un oxyde, de telle sorte que la fabrication de l'acide sulfurique peut être alliée avec l'extraction de certains métaux; on emploie toujours le même acide azotique.

Pour préparer l'acide sulfurique avec le *gypse* ($\text{CaSO}_4 + 2\text{H}^2\text{O}$)¹ et des sulfates analogues, de très-nombreuses méthodes ont déjà été proposées, sans que jusqu'à présent une seule ait pu être introduite dans la pratique. Nous mentionnerons dans les lignes suivantes quelques-unes de ces méthodes : *Tilghmann* chauffe au rouge intense des morceaux de gypse dans un cylindre vertical d'argile revêtu intérieurement avec de la magnésie, au moyen de tubes d'argile chauffés au rouge et en communication avec le fond du cylindre il y fait arriver de la vapeur d'eau et il fait passer à travers le couvercle les produits gazeux de la décomposition (oxygène, acide sulfurique et acide sulfureux) pour les conduire dans les chambres de plomb. Il reste dans le cylindre de la chaux caustique; le sulfate de magnésium est traité de la même manière. *Shanks* introduit dans un vase de pierre du gypse pulvérisé et du chlorure de plomb, puis une grande quantité d'eau chauffée à 50 ou 60°. Le mélange doit être brassé avec soin. Les deux sels se décomposent très-rapidement :



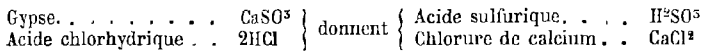
Le chlorure de calcium reste en dissolution, tandis que le sulfate de plomb forme un précipité qui, après que le chlorure de calcium a été séparé, est traité avec de l'acide chlorhydrique, dont la quantité doit être plus grande qu'un atome, pour que la décomposition soit complète :



Le mélange est brassé et chauffé à environ 60° : le chlorure de plomb se rassemble au fond du vase et l'acide sulfurique entre en dissolution. L'acide sulfurique est concentré à la manière ordinaire. Le chlorure de plomb sert de nouveau pour la décomposition du sulfate de calcium. Un procédé analogue a été décrit par *v. Seckendorff*. Si l'on dirige un courant d'acide chlo-

¹ Le gypse contient 18,6 pour 100 de soufre; il pourrait par conséquent fournir 46,5 pour 100 SO_3 , et 53,4 pour 100 H^2SO_5 .

rhydrique gazeux sur du gypse chauffé au rouge, il se dégage de l'acide sulfurique et il reste du chlorure de calcium :



Il est probable que l'*oxygène* préparé industriellement (voy. p. 247) sera appelé un jour à jouer un grand rôle dans la fabrication de l'acide sulfurique.

Propriétés et usages de l'acide sulfurique. — L'acide sulfurique anglais très-concentré, ayant pour formule H^2SO^4 ou $\text{SO}_3 + \text{H}^2\text{O}$, contient 18,46 0/0 d'eau; il a un poids spécifique de 1,857 (d'après *J. Kolb* et de 1,854, d'après *Mariqnac*), et à l'état pur il constitue un liquide complètement incolore, mais qui ordinairement est coloré en jaunâtre ou en brunâtre par des particules de poussière qui y tombent accidentellement. Sa consistance est épaisse et oléagineuse. Il décompose un grand nombre de substances organiques avec séparation de charbon, il ne fume pas à l'air et il est tellement hygroscopique qu'il peut absorber quinze fois son volume d'eau. Mélangé avec de l'eau, il développe une grande quantité de chaleur. De tous les acides volatils, c'est l'acide sulfurique qui possède la plus grande affinité pour les bases, et sous l'influence de la chaleur il déplace tous les autres acides volatils de leurs sels; mais l'acide sulfurique est à la chaleur rouge chassé de ses combinaisons salines par les acides silicique, borique et phosphorique. L'acide sulfurique très-concentré bout à 338°.

Le tableau suivant indique la *richesse de l'acide sulfurique anglais en acide sulfurique anhydre* aux différentes densités et à la température de 15°, 5 :

ACIDE SULFURIQUE monohydraté	POIDS SPÉCIFIQUE	ACIDE ANHYDRE	ACIDE SULFURIQUE monohydraté	POIDS SPÉCIFIQUE	ACIDE ANHYDRE
100	1,8485	81,54	76	1,6630	61,97
99	1,8475	80,72	75	1,6520	61,45
98	1,8460	79,90	74	1,6415	60,54
97	1,8439	79,09	73	1,6321	59,55
96	1,8410	78,28	72	1,6204	58,71
95	1,8376	77,40	71	1,6090	57,89
94	1,8336	76,65	70	1,5975	57,08
93	1,8290	75,85	69	1,5868	56,26
92	1,8233	75,02	68	1,5760	55,45
91	1,8179	74,20	67	1,5648	54,65
90	1,8115	73,39	66	1,5503	53,82
89	1,8043	72,57	65	1,5390	53,00
88	1,7962	71,75	64	1,5280	52,18
87	1,7870	70,94	63	1,5170	51,37
86	1,7774	70,12	62	1,5066	50,55
85	1,7675	69,31	61	1,4960	49,74
84	1,7570	68,49	60	1,4860	48,92
83	1,7465	67,68	59	1,4760	48,11
82	1,7360	66,86	58	1,4660	47,29
81	1,7245	66,05	57	1,4560	46,58
80	1,7120	65,23	56	1,4460	45,68
79	1,6995	64,42	55	1,4360	44,85
78	1,6870	63,60	54	1,4265	44,05
77	1,6750	62,78	53	1,4170	43,22

Les degrés *Baumé* (échelle rationnelle) et *Twaddle* correspondent aux poids spécifiques suivants :

DEGRÉS BAUMÉ	DEGRÉS TWADDLE	POIDS SPÉCIFIQUES
66	168	1,842
65	154	1,774
60	140	1,711
57	130	1,652
55	121	1,580
50	104	1,550
45	88	1,455
40	76	1,583
35	62	1,520
30	52	1,265
25	42	1,210

L'aréomètre de *Baumé* est très-fréquemment gradué par les fabricants d'une manière empirique et *erronée* ; en effet, ceux-ci marquent 66° au point où l'instrument s'enfonce dans l'acide sulfurique de concentration usuelle (?), ils divisent en 66 parties l'espace compris entre ce point et le point d'affleurement de l'aréomètre dans l'eau et ils prolongent la graduation au-dessus de 66°. L'acide sulfurique anglais concentré est composé artificiellement d'après la formule $SO^3 + 1\frac{1}{2}H^2O$, il contient 91 à 92 0/0 d'hydrate d'acide sulfurique SH^2O^4 ou $SO^3.H^2O$ et il a pour poids spécifique 1,82 ou 1,83.

Les *usages* de l'acide sulfurique sont extrêmement répandus et variés ; nous mentionnerons les suivants : préparation d'un grand nombre d'acides (acides azotique, chlorhydrique, sulfureux, carbonique, tartrique, citrique, stéarique, palmitique et oléique, phosphorique), du phosphate acide de calcium (ou superphosphate employé comme engrais pour les betteraves, les céréales et les graminées fourragères), du chlore, des bougies stéariques (pour la décomposition du savon de chaux), du phosphore (pour la décomposition de la cendre d'os), fabrication du sulfate de sodium destiné à la préparation de la soude, du sulfate de potassium (avec le chlorure de potassium de la carnallite) destiné à la préparation de la potasse d'après la méthode de *Leblanc*, préparation du sulfate d'ammonium (par exemple avec les produits de la purification du gaz d'éclairage), de l'alun, des vitriols (sulfate de fer et sulfate de cuivre), du sulfate de baryum, décomposition de la cryolithe (quelquefois), préparation de l'hydrogène, de la nitrobenzine dans les fabriques de couleurs de goudron, affinage de l'or et de l'argent, désargentation de la matte de cuivre et du cuivre noir par le procédé dit lixiviation par l'acide sulfurique, raffinage de l'huile de colza, de l'huile sidérale, du pétrole et de la paraffine, saponification des graisses et des huiles, dissolution de l'indigo, préparation de la garancine et des autres préparations de garance (et en outre de l'alizarine artificielle au moyen de l'anthracène), fabrication du glucose destiné à la préparation de l'alcool (d'après *Leplay*, au lieu du malt pour la transformation de l'amidon en dextrose), préparation du papier parchemin, préparation de l'esprit minéral avec la houille, du cirage ; il sert aussi comme désinfectant, pour déshydra-

ter l'air destiné à l'alimentation des hauts-fourneaux, pour dessécher l'air des étuves (par exemple pour la dessiccation de la colle forte), pour décaper la tôle avant sa transformation en fer-blanc, etc.

La production de l'acide sulfurique (à 66° B.) en Europe s'élève maintenant (1875) à peu près aux chiffres suivants, d'après les évaluations assez concordantes faites par *Lamy* et par moi :

Grande-Bretagne.	500,000,000 kilogr.
France.	150,000,000 —
Empire d'Allemagne.	106,250,000 —
Belgique.	50,000,000 —
Autriche-Hongrie.	40,000,000 —
Autres pays.	15,000,000 —
	<hr/>
	841,250,000 kilogr.

SULFURE DE CARBONE

Le sulfure de carbone (alcool de soufre, acide sulfo-carbonique CS_2), découvert à Freiberg en 1796 par *Lampadius*, et contenant pour 100 parties 15,8 parties de carbone et 84,2 parties de soufre, se produit lorsqu'on met de la vapeur de soufre en contact avec du charbon rouge, ou bien lorsqu'on

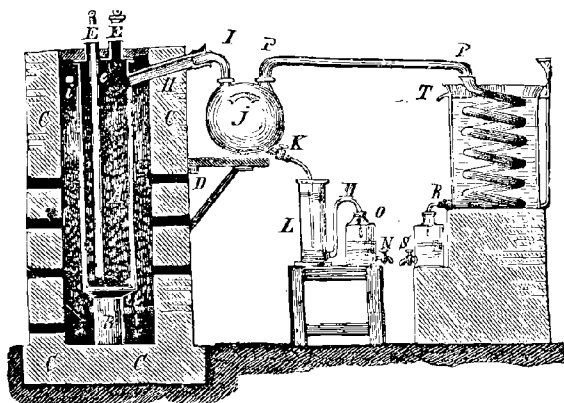


Fig. 158. — Appareil de Péroncel pour la fabrication du sulfure de carbone.

distille avec du charbon certains sulfures métalliques, tels que le fer sulfuré, le sulfure d'antimoine, la blende, etc.¹. On obtient le rendement le plus élevé (d'après *Sidot* et *W. Stein*) lorsqu'on fait agir la vapeur de soufre sur le charbon au rouge modéré.

Fabrication du sulfure de carbone.—L'appareil de *Péroncel* (fig. 158) est très-convenable pour la fabrication du sulfure de carbone. A est un cylin-

¹ La proposition de *Sussex* (voy. *B. Kerl*, *Hüttenkunde*, 1863; t. II, p. 475) d'éliminer le soufre des minerais sulfurés de cuivre sous forme de sulfure de carbone en les réduisant avec du charbon mérite la plus grande attention.

dre en fonte de 2 mètres de hauteur et de 0^m,50 de diamètre, reposant sur le support de pierre B et établi dans le fourneau CC. Sur le couvercle du cylindre se trouvent deux tubulures E,E; dans l'une est mastiqué un tube de porcelaine e, qui descend presque jusqu'au fond du cylindre; il repose sur une couche de morceaux de charbon, qui recouvre le fond du vase; celui-ci est d'ailleurs rempli avec des morceaux de charbon. Par l'ouverture E munie du tube de porcelaine, on introduit le soufre, et par l'autre ouverture on ajoute de temps en temps du charbon. Les vapeurs du sulfure de carbone qui prennent naissance se dégagent par le tube latéral H; le tube I les amène dans le récipient de grès J, supporté par la tablette D et où une partie du sulfure de carbone se condense; le liquide condensé s'écoule par K dans le récipient florentin L rempli avec de l'eau, et de là arrive dans le vase O par la branche M, duquel il peut être retiré par le robinet N. Les vapeurs non condensées dans le ballon J passent par le tube PP dans le réfrigérant T, duquel elles s'écoulent par R dans le récipient S. Le sulfure de carbone ainsi obtenu est ensuite rectifié comme il est dit plus loin. De cette manière, on peut préparer avec facilité 100 kilogrammes de sulfure de carbone par jour, en supposant que le cylindre A ait une hauteur d'environ 2^m,40 et un diamètre de 50 centimètres.

[Dans l'usine de Grenelle, on se sert de l'appareil de *Gérard*, qui consiste en un cylindre de fonte haut de 2 mètres et à section elliptique. Ce cylindre, placé verticalement dans un four en maçonnerie, est muni de deux tubulures: l'une est établie sur son fond supérieur, et l'autre, un peu inclinée de haut en bas, est adaptée latéralement tout près du fond inférieur. La première tubulure sert pour l'introduction du charbon, la seconde pour charger le soufre aux moments convenables; elles sont toutes les deux bouchées au moyen de tampons de fonte pendant que l'appareil est en marche. La tubulure supérieure, par laquelle se dégagent les vapeurs de sulfure de carbone, est en communication avec un tuyau en fonte qui débouche dans un réservoir de même matière, où les vapeurs laissent déposer le soufre qu'elles entraînent; celles-ci sont ensuite conduites, au moyen d'un autre tube en fonte, dans un condensateur formé de trois vases cylindriques en zinc superposés et communiquant ensemble au moyen de tubes verticaux. Les vapeurs se rendent d'abord dans le vase inférieur; les portions qui ne se sont pas condensées dans ce vase vont se liquéfier dans les deux autres, et celles qui persistent s'échappent par un tube qui les conduit au dehors. Le produit de la condensation dans les trois vases se rassemble dans l'inférieur, d'où on le soutire au moyen d'un robinet adapté au fond de ce dernier. Le condensateur est placé dans un bac rempli d'eau froide qui se renouvelle constamment.

Deiss, dans son usine de Pantin, emploie pour la préparation du sulfure de carbone des cylindres en terre réfractaire, qui, intérieurement, vers leur partie inférieure, sont munis d'un petit rebord sur lequel on place une grille également en terre. Ces cylindres, ordinairement disposés au nombre de quatre dans un foyer en maçonnerie, ont 0^m,80 de hauteur et 1^m,50 de dia-

mètre intérieur; ils sont pourvus d'un couvercle percé de deux trous, dont l'un est traversé par une sorte de tube droit en terre, qui descend au-dessous de la grille et pénètre dans l'espace de chambre formée par celle-ci et le fond du cylindre; dans l'autre trou du couvercle s'adapte un tube coudé pour le dégagement des vapeurs. Lorsque les cylindres ont été remplis de charbon de bois et chauffés jusqu'au rouge clair, on introduit par le tube droit du soufre contenu dans des cartouches en papier; le soufre tombe dans la chambre inférieure et se transforme en vapeurs; celles-ci, passant par les trous de la grille, arrivent au contact du charbon et donnent naissance à du sulfure de carbone, dont les vapeurs sont conduites par le tube coudé dans un condensateur particulier. Celui-ci se compose d'une série de vases cylindriques, en tôle ou en zinc, communiquant entre eux par des tubes fixés au fond supérieur; la partie inférieure de chaque vase, qui est ouverte et à bords échancrés, plonge dans une cuvette remplie d'eau un peu au-dessus des échancrures, de façon à laisser passer le sulfure de carbone condensé, en fermant issue aux vapeurs et aux gaz. Les parois de chaque vase s'élèvent de 10 centimètres au-dessus de leur fond supérieur, et forment ainsi un réservoir dans lequel on verse de l'eau froide afin de faciliter la condensation. Le sulfure de carbone rassemblé dans les cuvettes est soutiré à l'aide d'un siphon.]

Bien qu'on refroidisse avec tout le soin possible, on n'obtient jamais la quantité de sulfure de carbone que, d'après le calcul, le poids du soufre employé devrait fournir; cela tient non-seulement à la volatilisation inévitable d'une partie du sulfure de carbone pendant la préparation et la rectification, mais encore vraisemblablement à la formation de *monosulfure de carbone* (CS, correspondant à l'oxyde de carbone) qui se produit en grande quantité en même temps que le bisulfure de carbone ordinaire.

Le sulfure de carbone obtenu par l'une ou l'autre des méthodes précédentes contient 10 à 12 pour 100 de soufre en dissolution et en outre de l'hydrogène sulfuré, et probablement plusieurs autres corps (combinaisons du soufre, du carbone et de l'oxygène)⁴, qui lui donnent une odeur extrêmement désagréable. On le purifie par rectification dans un alambic en zinc ou en tôle galvanisée chauffé au bain-marie, ou avec de la vapeur à une atmosphère, et dans lequel on introduit une solution de chlorure de chaux, qui décompose l'hydrogène sulfuré. Afin d'empêcher l'évaporation du sulfure de carbone dans les vases à condensation, on le maintient sous une couche d'eau de 20 à 30 centimètres de haut. *Cloëz* recommande, avant de rectifier le sulfure de carbone, de le faire digérer pendant 24 heures avec un peu de bichlorure de mercure. D'après *O. Braun*, on obtient du sulfure de carbone pur en redistillant plusieurs fois sur une huile grasse pure.

[*Deiss* effectue la rectification du sulfure de carbone dans une grande chau-

⁴ *O. Braun* (1874) dit avec raison que les corps qui altèrent la pureté du sulfure de carbone brut mériteraient d'être étudiés avec soin. Si l'on n'admettait pas la présence de ces combinaisons, on ne pourrait pas expliquer l'énorme dégagement de gaz et la perte, s'élevant jusqu'à 25 pour 100, qui se produisent dans la rectification du liquide brut.

dière en tôle à fond plat munie d'un couvercle bombé, et dans laquelle on peut distiller à la fois 5,000 kilogrammes du produit brut; six tubes recourbés, adaptés sur le couvercle, mettent l'appareil en communication avec six serpents verticaux plongeant dans de l'eau froide; cette chaudière est munie d'un faux fond troué au-dessous duquel sont établis horizontalement deux serpents indépendants; dans le premier on fait arriver de la vapeur qui doit produire la volatilisation du liquide en élevant sa température à 48°. On opère ordinairement par distillation fractionnée, et l'on recueille ainsi des produits à différents degrés de pureté. Le deuxième serpent, qui est troué, sert à la fin de l'opération à injecter de la vapeur pour expulser le sulfure de carbone qui reste au fond de la chaudière avec le soufre précipité; celui-ci est ensuite enlevé par un ouvrier lorsque l'appareil est refroidi.]

Propriétés et usages du sulfure de carbone.—À l'état pur le sulfure de carbone est un liquide clair comme de l'eau, très-fluide et très-mobile; il décompose très-fortement la lumière et pour cette raison jette de très-vifs reflets, il a une odeur particulière rappelant celle du chloroforme et un goût aromatique. Son poids spécifique = 1,2684. Il bout à environ 46°,5 et il émet par conséquent d'une manière très-notable des vapeurs à la température ordinaire. Sa température d'inflammation est à 170° (d'après *O. Braun*). A — 95° il ne se solidifie pas dans les conditions ordinaires, mais si l'on dirige à sa surface un courant d'air énergique, on peut (d'après *Wartha*) l'obtenir solide sous forme d'une croûte semblable à de la neige. Il ne se combine pas avec l'eau, mais il s'y dissout dans la proportion de 1 pour 100 (d'après *Sestini*, 1872), il se mélange en toutes proportions avec l'alcool, l'éther et les liquides analogues, il dissout en grande quantité les résines les huiles grasses et volatiles, le caoutchouc, la gutta-percha, la cire, le camphre, le soufre, le phosphore et l'iode (100 parties de sulfure de carbone dissolvent, à 15°, 37,15 parties de soufre et à 38° 94,57 parties). Il s'enflamme avec une extrême facilité et brûle avec une flamme bleu-rougeâtre en se transformant en acide sulfureux et acide carbonique. Un mélange de sa vapeur avec l'oxygène ou avec l'air atmosphérique donne une combinaison fortement explosible. Un mélange de bioxyde d'azote et de sulfure de carbone produit lorsqu'on l'enflamme une lumière intense, qui a été employée en photographie.

Jusque dans ces derniers temps le prix élevé du sulfure de carbone était un obstacle à son emploi dans l'industrie. L'auteur de la découverte de ce corps, *Lampadius*, avait déjà prévu qu'il trouverait dans l'industrie des applications importantes; il l'avait proposé, par exemple, pour préparer des vernis (verniss de succin et de mastic) et des mastics et pour travailler le caoutchouc. Le véritable promoteur des applications modernes du sulfure de carbone à l'industrie est *Jesse Fischer*, de Birmingham (1845). *E. Deiss* et *Seyfferth* (de Brunswick) marchèrent plus tard sur ses traces. Depuis longtemps on prépare en 24 heures avec trois appareils dans la fabrique de *Deiss*, à Pantin, une quantité de sulfure de carbone égale à 500 kilogrammes, et

chaque kilogramme du liquide ne revient au fabricant qu'à 50 centimes. Maintenant (1875) il est livré au commerce au prix de 40 à 50 francs les 100 kilogrammes. Jusqu'en 1850 la seule application industrielle sur une grande échelle du sulfure de carbone consistait dans la vulcanisation et la dissolution du caoutchouc. Dans ces derniers temps on a proposé d'employer le sulfure de carbone aux usages suivants : 1° Extraction de la graisse des os qui sont destinés à la fabrication du noir animal. On pourrait de cette manière extraire 10 à 12 pour 100 de graisse. 2° Extraction des huiles des graines oléagineuses (olives, colza, graines de navettes, graines de lin, graines de chanvre), du soufre de la terre sulfurifère, traitement des roches bitumineuses. La préparation des huiles par extraction avec le sulfure de carbone, ou extraction *chimique* des huiles, a pris maintenant une extension considérable. A Moabit près Berlin, à Ludwigshafen sur le Rhin, à Stargardt en Poméranie et à Grimma en Saxe on prépare de cette manière les huiles de colza, de lin, de coton, de palme, etc., qui se distinguent par leur grande pureté. Deiss a fondé à Pantin, à Bruxelles et à Londres, ainsi qu'à Pise, à Séville et à Lisbonne, de grandes fabriques, dans lesquelles on prépare par extraction de l'huile d'olive soit avec les olives, soit avec les marcs d'olives¹. 3° Dégraissage de la laine; la graisse extraite de la laine peut être employée pour la fabrication des savons. 4° Traitement des épices (poivre, girofle, ail, oignon) pour préparer des épices solubles. 5° Fabrication du prussiate de potasse d'après le procédé de *Gélis* (voyez page 71) et du sulfocyanure d'ammonium pour la préparation des *serpents de Pharaon*. 6° Purification de la paraffine brute (d'après la méthode d'*Alcan*). 7° Préparation du *feu fenian* ou *feu liquide*, qui est une dissolution de phosphore dans le sulfure de carbone avec laquelle on remplit les projectiles incendiaires pour les canons rayés. 8° Dans l'argenteure galvanique on ajoute au bain d'argent une

¹ [Le bas prix du sulfure de carbone a permis de retirer d'un grand nombre de résidus des quantités considérables de corps gras qui, autrefois, étaient complètement perdus. Les résidus que l'on soumet actuellement au traitement par le sulfure de carbone sont : 1° les dépôts bruns, connus sous le nom de *glycérine goudronneuse*, produits dans la saponification sulfurique qui précède la distillation des acides gras; 2° les *cambois*, ou résidus bruns des matières grasses employées au graissage des essieux de voitures ou de wagons, les graisses de cuisine, etc.; 3° les étoupes et chiffons gras qui ont servi au nettoyage et au graissage des machines dans les filatures, les ateliers divers et les chemins de fer; 4° les résidus lavés et pressés de l'extraction directe de la cire; 5° les sciures de bois après qu'elles ont servi à la filtration des huiles épurées par l'acide sulfurique; 6° les dépôts boueux des huiles battues avec 2,5 pour 100 d'acide sulfurique; 7° les tourteaux des graines oléagineuses, colza, navette, sésame, cameline, lin, arachides, lorsqu'ils ne sont pas destinés à l'alimentation des bestiaux; 8° les pains de creton, ou résidus de la pression des suifs bruts fondus; 9° les débris de cacao. Des appareils pour l'extraction des corps gras de ces résidus, ainsi que des graines oléagineuses et des os, pour le traitement des roches bitumineuses et sulfurifères et pour le dégraissage de la laine, ont été imaginés par *Seyffert*, *Deiss*, *Lunge*, *Braun*, *Moussu*, etc. A l'aide de ces appareils, les corps à traiter sont soumis à une lixiviation méthodique de bas en haut au moyen du sulfure de carbone qui, s'écoulant dans un appareil distillatoire chauffé à la vapeur, reproduit du sulfure propre à une nouvelle lixiviation, et un corps gras qu'on n'écoule au dehors que lorsqu'il a laissé échapper tout le sulfure qu'il retenait; le résidu de la lixiviation est lui-même chauffé à la vapeur, jusqu'à ce qu'il soit complètement débarrassé du sulfure de carbone dont il était imprégné. De cette façon, on n'éprouve pour ainsi dire aucune perte de dissolvant.]

petite quantité de sulfure de carbone pour obtenir immédiatement un dépôt *brillant*. 9° On emploie avec beaucoup de succès le sulfure de carbone pour la destruction des rats, des charançons, des teignes. 10° On a employé à titre d'essai le sulfure de carbone pour l'alimentation des chaudières à vapeur, parce que ce liquide, au lieu d'exiger, comme l'eau, une température de 100°, pour produire une tension d'une atmosphère, n'a besoin d'être chauffé qu'à 47° au plus. 11° Une solution de cire dans le sulfure de carbone (vernis à la cire) a été proposée pour la fabrication du papier ciré, ainsi que pour recouvrir des objets en plâtre. 12° Le sulfure de carbone est employé dans la lampe construite par *E. Gell* pour produire la lumière au sulfure de carbone et au bioxyde d'azote employée en photographie.

Chlorure de soufre — Nous citerons ici, sous forme d'appendice, le *chlorure de soufre* (ClS²), combinaison qui dans ces derniers temps a été employée pour la vulcanisation du caoutchouc. Le chlorure de soufre est un liquide oléagineux, d'une densité de 1,60, d'une couleur brunâtre et d'une odeur suffocante; il répand des vapeurs à l'air et bout à 144°. Il est plus lourd que l'eau et il se décompose au contact de ce liquide en donnant naissance à de l'acide sulfureux, à de l'acide chlorhydrique et à un peu d'acide sulfurique et de soufre. Le chlorure de soufre est un bon dissolvant du soufre; l'huile de colza est transformée par le chlorure de soufre en une masse semblable à du caoutchouc, et l'huile de lin en un vernis. On obtient le chlorure de soufre en faisant passer un courant de chlore lavé et desséché dans du soufre fondu, et chauffé à 125 ou 150°. Il se produit immédiatement du chlorure de soufre, qui distille dans un récipient refroidi en entraînant des vapeurs de soufre. Afin de débarrasser le produit ainsi obtenu du soufre qui s'y trouve mélangé mécaniquement, on le distille, et le soufre reste comme résidu.

ACIDE CHLORHYDRIQUE ET SULFATE DE SODIUM

Fabrication de l'acide chlorhydrique. — Comme on l'a déjà indiqué dans la description de la fabrication de la soude avec le sel marin, le gaz acide chlorhydrique qui se dégage des fours à sulfate (voy. page 588), est recueilli dans de l'eau et la dissolution est livrée au commerce sous le nom d'*acide chlorhydrique*. Pour opérer la condensation, on dispose un tube qui, partant du vase où s'effectue la décomposition du sel marin par l'acide sulfurique, conduit le gaz dans une colonne à coke et dans des condensateurs, ou bien on se sert de l'appareil représenté en coupes et en plan par les figures 139, 140 et 141. Cet appareil se compose de plusieurs vases cylindriques en fonte A, placés les uns à côté des autres, dont la longueur est égale à 1^m,70 et le diamètre à 70 centimètres; leurs parois ont une épaisseur de 3 centimètres. Ces cylindres sont ouverts aux deux bouts et peuvent être fermés avec les couvercles de fonte H et G (absolument comme des cornues à gaz), qui sont fixés

au moyen d'un lut d'argile. Le couvercle antérieur H est muni d'une ouverture *o* destinée à la sortie des vapeurs chlorhydriques. Dans cette ouverture est fixée une allonge *a* de grès ou de plomb, qui conduit les vapeurs dans l'appareil condensateur. Le couvercle postérieur G est également muni d'une

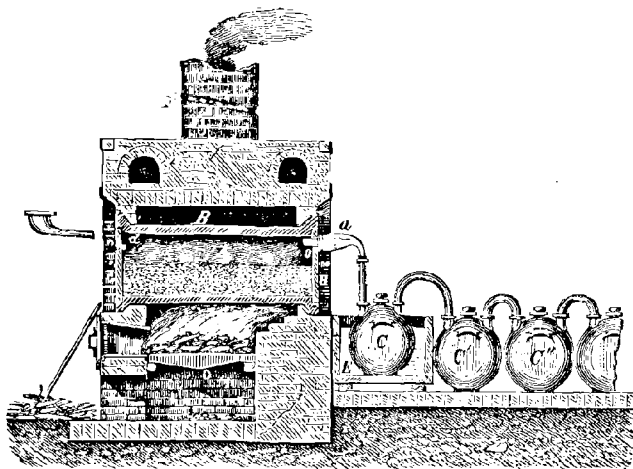


Fig. 139. — Appareil pour la fabrication de l'acide chlorhydrique (coupe verticale).

ouverture *d*, dans laquelle se trouve un entonnoir en plomb. L'appareil est disposé de telle sorte que la flamme du foyer O ne passe dans la cheminée F qu'après avoir contourné les cylindres, qui sont ordinairement au nombre

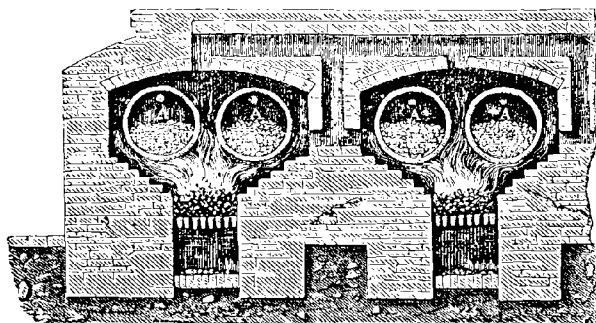


Fig. 140. — Appareil pour la fabrication de l'acide chlorhydrique (coupe transversale du four et des cylindres).

de deux paires dans chaque fourneau (fig. 140). Ce fourneau est fermé par une voûte plate B. Lorsque le travail doit commencer, on introduit dans chaque cylindre 150 kilogrammes de sel gemme (ou une quantité correspondante de chlorure de potassium, si l'on veut préparer du sulfate de

potassium), que l'on y étend uniformément, on lute le couvercle et par l'entonnoir en plomb on introduit de l'acide sulfurique à 66° B. en quantité suffisante pour la décomposition du sel. Cela fait, on retire l'entonnoir et l'on ferme l'ouverture avec un bouchon d'argile. Lorsque

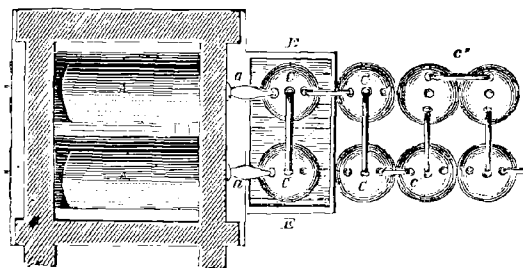


Fig. 141. — Plan de l'appareil précédent.

la réaction est terminée, on retire le sulfate, qui doit peser 180 kilogrammes, on charge de nouveau le cylindre de sel et ainsi de suite. Les appareils condensateurs (fig. 139 et 141) se composent de séries de bombonnes C, C', C'', en partie remplies d'eau, et dont la première paire est souvent refroidie par le réfrigérant EE, contenant de l'eau froide. Pour condenser les dernières portions du gaz chlorhydrique on emploie des chambres à pluie ou des colonnes à coke.

Le chlorure de magnésium en solution aqueuse, tel qu'on l'obtient dans le traitement de la carnallite, dans la régénération du peroxyde de manganèse par la méthode de *Weldon*, et dans le procédé à l'ammoniaque modifié par *Solvay* pour la fabrication de la soude, abandonne tout son chlore sous forme d'acide chlorhydrique, lorsqu'on l'évapore à sec et qu'on chauffe le résidu; cette réaction mérite d'attirer l'attention relativement à l'extraction de l'acide chlorhydrique.

Propriétés et usages de l'acide chlorhydrique. — L'acide chlorhydrique constitue un liquide incolore, mais fréquemment coloré en jaunâtre par du perchlorure de fer; il a une saveur piquante. A 20° l'eau peut absorber 475 fois son volume de gaz acide chlorhydrique; le liquide saturé contient 42,85 pour 100 de gaz acide chlorhydrique, son poids spécifique = 1,21. D'après *J. Thomson* (1874), l'acide chlorhydrique contient très-probablement un hydrate de la composition H^2O, ClH , cet hydrate devrait être considéré comme la molécule acide proprement dite. Le tableau suivant indique le poids spécifique de l'acide chlorhydrique à ses différents degrés de concentration et la richesse correspondante en gaz acide chlorhydrique pur (à 7° C.).

POIDS SPÉCIFIQUE	DEGRÉS		ACIDE POUR 100	POIDS SPÉCIFIQUE	DEGRÉS		ACIDE POUR 100
	BAUMÉ	TWADDLE ¹			BAUMÉ	TWADDLE ¹	
1,21	26	42	42,85	1,10	14,5	20	20,20
1,20	25	40	40,80	1,09	12	18	18,18
1,19	24	38	38,88	1,08	11	16	16,16
1,18	23	36	36,56	1,07	10	14	14,14
1,17	22	34	34,34	1,06	9	12	12,12
1,16	21	32	32,32	1,05	8	10	10,10
1,15	20	30	30,30	1,04	6	8	8,08
1,14	19	28	28,28	1,03	5	6	6,06
1,13	18	26	26,26	1,02	3	4	4,04
1,12	17	24	24,24	1,01	2	2	2,02
1,11	15,5	22	22,22				

L'acide chlorhydrique est employé en très-grande quantité pour la préparation du chlorure de chaux, du chlorate de potassium et des autres préparations de chlore; il sert en outre pour la fabrication du chlorure d'ammonium, du chlorure d'antimoine, de la gélatine et du phosphore, pour la préparation de l'acide carbonique destiné à la fabrication des eaux minérales, pour la préparation du bicarbonate de sodium; pour purifier le noir animal dans les fabriques du sucre de betteraves²; dans le blanchiment, comme succédané de l'acide sulfurique; pour convertir le sucre dextrogyre en sucre lévogyre dans le traitement des mélasses de betteraves pour alcool; pour l'extraction hydrométallurgique du cuivre, du nickel, du cadmium, du zinc et du bismuth, pour le traitement de certains minerais de fer, afin de les dépouiller d'acide phosphorique avant de les soumettre au traitement métallurgique, pour la préparation des superphosphates dans les fabriques d'engrais, pour dissoudre différents métaux (étain), soit seul, soit mélangé avec l'acide azotique, sous forme d'eau régale; pour détruire les incrustations des chaudières, ainsi que pour s'opposer à leur formation, pour purifier le sable ferrugineux dans la fabrication du verre, pour éteindre et purifier le coke, pour préparer l'argile réfractaire. Enfin, l'acide chlorhydrique trouve dans l'industrie du coton une application importante: il sert pour la décomposition du savon de chaux, qui se forme lors du coulage avec de la chaux du tissu de coton imprégné de graisse. Depuis quelques années on emploie de grandes quantités d'acide chlorhydrique pour la régénération du soufre des résidus de soude. Autrefois on expédiait l'acide chlorhydrique dans des ballons de verre ou dans des touries de grès, qui souvent avaient une valeur plus grande que l'acide lui-même; maintenant on emploie en Angleterre des tonneaux qui sont

¹ Les degrés de l'échelle de l'aréomètre de *Twaddle*, usité en Angleterre, offrent pour l'acide chlorhydrique ce fait remarquable, de coïncider assez exactement avec les richesses centésimales en acide.

² On peut évaluer à au moins 400 ou 500 touries la quantité de l'acide chlorhydrique employé par une fabrique de sucre de betteraves qui traite dans la campagne 9,000,000 de kilogr. de betteraves.

revêtus intérieurement d'une couche de gutta-percha de 7 à 8 millimètres d'épaisseur.

Sulfate de sodium. — Le *sulfate de sodium* ou sel de Glauber (appelé simplement *sulfate*, $\text{Na}^2\text{SO}^4 + 10\text{H}^2\text{O}$, contenant pour 100 parties 19,5 parties de soude, 24,7 parties d'acide sulfurique et 56 parties d'eau, à l'état anhydre, Na^2SO^4 , se composant de 43,6 parties de soude et de 56,4 parties d'acide sulfurique) est, ainsi qu'il résulte de ce qui précède, préparé en majeure partie comme produit secondaire de la fabrication de la soude d'après le procédé *Leblanc* par décomposition du sel marin à l'aide de l'acide sulfurique. Il se trouve en outre dans la nature, dans la *thénardite* (Na^2SO^4), la *brongniartine* ou *glaubérite* ($\text{Na}^2\text{SO}^4 + \text{CaSO}^4$) et l'*astrakanite* ($\text{Na}^2\text{SO}^4 + \text{MgSO}^4 + 4\text{H}^2\text{O}$), dans un grand nombre d'eaux minérales, comme dans celles de Galsbad et de Pullna, dans l'eau de la mer et dans la plupart des eaux salées.

Le sulfate de sodium ne peut pas seulement être préparé par décomposition du sel marin par l'acide sulfurique ou (d'après le procédé de *Hargreaves*) par l'acide sulfureux et l'air (préparation *directe*), ou par décomposition de l'azotate de sodium en vue de la préparation de l'acide azotique, on peut encore obtenir ce sel *indirectement*, c'est-à-dire sans acide sulfurique. Les méthodes les plus importantes proposées dans ce but sont les suivantes : 1° Procédé de *Balard* et *Merle*, d'après lequel on produit du sulfate de sodium et du chlorure de magnésium en faisant agir l'un sur l'autre à une basse température (en opérant en hiver ou en produisant artificiellement du froid à l'aide de l'appareil de *Carré*) du sel marin et du sulfate de magnésium (ou de la *kiésérite*, d'après *Grüneberg* et les méthodes proposées par le prince de *Schönaich-Carolath* et par *Clemm*), de l'eau de la mer et des eaux-mères de salines. 2° Procédé de *Longmaid*, dans lequel on grille avec du sel marin, de la pyrite de fer ou des minerais de cuivre pyriteux au milieu d'un courant d'air desséché avec de la chaux vive ou de l'acide sulfurique. Il se dégage du gaz chlore. Le produit du grillage est lessivé et l'on obtient ainsi une dissolution de sulfate de sodium, tandis que le résidu est traité pour cuivre. 3° Procédé de *de Luna* et *Clemm* : du sulfate de magnésium ou de la *kiésérite* calcinés avec du sel marin, donnent en produisant un dégagement d'acide chlorhydrique un mélange de sulfate de sodium et de magnésie. 4° Procédé de *Kuhlmann* (voyez page 525) ; du sulfate de magnésium chauffé au rouge avec de l'azotate de sodium produit un dégagement d'acide hypoazotique et donne du sulfate de sodium. 5° Dans l'oxydation des déchets provenant du traitement des goudrons de lignite et de tourbe pour paraffine et huile d'éclairage, on obtient (d'après *Perutz* et *Breitenlohner*) des quantités considérables de sulfate de sodium.

Le sulfate de sodium, tel qu'on l'obtient dans les fabriques de soude comme produit intermédiaire (*salt-cake*), contient en moyenne 93 à 97 pour 100 de sulfate de sodium et 2 à 3 pour 100 de chlorure de sodium.

Usages du sulfate de sodium. — La plus grande partie du sulfate de sodium est employée pour la fabrication de la soude, de l'outremer et du verre ; dans ce dernier cas, c'est seulement la soude qui est prise en consi-

dération; on fond ce sel avec du charbon et de la silice (quartz); par l'action du charbon (comme on l'admet ordinairement) l'acide sulfurique du sulfate de sodium est transformé en acide sulfureux ($\text{NaSO}^4 + \text{C} = \text{CO} + \text{Na}^2\text{SO}^3$), celui-ci est chassé par la silice (acide silicique) et il reste du silicate de sodium. Le sulfate de sodium destiné à la fabrication du verre est préalablement dépouillé du fer : dans ce but, on précipite l'oxyde de fer par la chaux après dissolution du sel, on évapore la solution claire et l'on dessèche le produit. De la même manière, on peut avec du sulfate de potassium fondu avec du sable et du charbon préparer du silicate de potassium soluble, et en se basant sur un principe analogue, obtenir de l'aluminate de sodium en fondant le sulfate de sodium avec de l'alumine ou de la bauxite. En outre, des quantités importantes de sulfate de sodium sont employées dans le traitement des minerais (siliceux) d'antimoine (par exemple à Bouc et à Septèmes, près de Marseille). Depuis quelque temps, on se sert du sulfate de sodium avec beaucoup d'avantage dans la teinture, notamment dans la teinture sur laine.

Bisulfate de sodium. — Le *bisulfate de sodium*, NaHSO^4 ou $\text{SO}^2 \begin{cases} \text{ONa} \\ \text{OH} \end{cases}$,

que l'on obtient en gros cristaux transparents, lorsqu'on dissout dans l'eau 1 molécule de sulfate de sodium et 1 molécule d'acide sulfurique anglais et qu'on fait évaporer la solution à chaud, est employé depuis quelque temps mélangé avec le sel de déblai contenant du chlorure de magnésium pour éliminer le zinc du plomb (après la désargentation de celui-ci par le zinc; voyez page 218). On obtient le bisulfate de sodium comme produit secondaire dans la préparation de l'acide azotique avec l'azotate de sodium et l'acide sulfurique, et dans le traitement de la cryolithe par l'acide sulfurique.

Chauffé au-dessus de son point de fusion, le bisulfate de sodium se transforme d'abord, en perdant de l'eau, en *pyrosulfate de sodium* $\text{Na}^2\text{S}^2\text{O}^7$, qui se dédouble à environ 600° en acide sulfurique anhydre et sulfate neutre ($\text{Na}^2\text{S}^2\text{O}^7 = \text{Na}^2\text{SO}^4 + \text{SO}^3$).

CHLORURE DE CHAUX ET CHLORURES ALCALINS

Du chlore en général. — Presque tout l'acide chlorhydrique qui se produit dans le procédé *Leblanc* est employé à la *préparation du chlore*, qui sert pour la fabrication du chlorure de chaux et du chlorure de potassium.

Une des propriétés les plus importantes du chlore gazeux, est de décomposer, en présence de l'eau, les pigments organiques et les miasmes, et c'est sur cette propriété que repose son emploi comme matière décolorante et désinfectante; le chlore est en outre employé comme oxydant et dissolvant, par exemple, dans l'extraction de l'or des minerais siliceux, etc., dans la séparation de l'or et de l'argent, ainsi que pour enlever l'étain aux déchets de fer-blanc : enfin on s'en sert aussi pour la fabrication en grand de différentes préparations, comme le permanganate de potassium, de ferricyanure de potassium, l'hydrate de chloral, le chloroforme, etc.

Le chlore à la température et sous la pression ordinaires est un gaz jaune-verdâtre d'un poids spécifique de 7,45, d'une odeur suffocante, qui est absorbé en grande quantité par l'eau (2,5 volumes de gaz pour 1 vol. d'eau) et donne alors naissance à l'eau de chlore. La propriété décolorante du chlore gazeux ou en dissolution dans l'eau repose sur la grande affinité de ce corps pour l'hydrogène, affinité en vertu de laquelle il enlève directement l'hydrogène aux matières organiques et les décompose de cette manière, ou bien, et cela a lieu dans la plupart des cas, qui produit une décomposition d'eau, par suite de laquelle les matières colorantes sont oxydées par l'oxygène de l'eau séparé (ou décomposé?) sous forme d'ozone et transformées en acide carbonique et en eau. Dans les deux cas il forme de l'acide chlorhydrique, ce qui, lorsqu'on emploie le chlore pour le blanchiment, doit être pris en sérieuse considération. Le chlore mis en contact avec une combinaison organique, enlève une partie de l'hydrogène de la combinaison et forme de l'acide chlorhydrique, tandis que fréquemment l'hydrogène expulsé est remplacé par du chlore dans le corps organique. Dans le blanchiment par le chlore des tissus de lin et de coton, de la pâte du papier, la fibre n'est pas attaquée, mais c'est seulement la matière riche en carbone colorant la fibre qui est transformée par oxydation en un corps incolore sous l'influence de l'ozone devenu libre par suite d'une décomposition d'eau. Il n'y a que les corps organiques non azotés qui puissent être blanchis par le chlore, ceux qui sont azotés prennent une couleur jaune. Le chlore ne peut être transporté ni à l'état gazeux, ni en solution aqueuse; c'est pourquoi on n'emploie pas le chlore en substance pour le blanchiment, mais généralement une combinaison du chlore avec l'hydrate de calcium, le *chlorure de chaux*. Le chlorure de chaux a été fabriqué en grand pour la première fois en 1799 par *Ch. Tennant*, de Glasgow. Presque toujours sa préparation constitue une branche accessoire de la fabrication de la soude et de l'acide sulfurique dans les usines à alcalis.

Préparation du chlorure de chaux. — Le procédé presque généralement suivi pour la préparation en grand du chlorure de chaux était (jusqu'à l'adoption du procédé *Deacon*) le suivant : dans les fabriques où l'on prépare en même temps la soude et le chlorure de chaux, on obtient le chlore en mélangeant et en chauffant avec du peroxyde de manganèse naturel (ou régénéré) le sel marin qui doit être transformé en sulfate de sodium par l'acide sulfurique.

La réaction a lieu de la manière suivante :

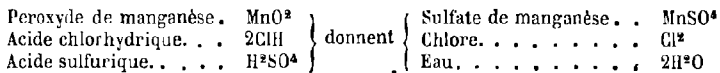


Dans d'autres fabriques on emploie pour la préparation du chlore du peroxyde de manganèse et de l'acide chlorhydrique, ou du peroxyde de manganèse, de l'acide sulfurique et de l'acide chlorhydrique; dans le premier cas on obtient seulement la moitié du chlore contenu dans l'acide chlor-

hydrique, tandis que l'autre moitié reste combinée au manganèse sous forme de protochlorure :



Dans le deuxième cas on obtient toute la quantité du chlore contenu dans l'acide chlorhydrique :



Comme l'a montré *Clemm*, on peut employer pour la préparation du chlore le *chlorure de magnésium* que l'on obtient en si grande quantité dans le traitement de la carnallite et de la kainite : dans ce but, on concentre la solution du chlorure de magnésium jusqu'à 44° B. (= un poids spécifique de 1,435) et on la mélange avec de la poudre de peroxyde de manganèse, dans la proportion de 1 molécule de MnO^2 pour 2 molécules de MgCl^2 . La masse refroidie réduite en petits fragments est soumise à l'action de la vapeur d'eau à 200 ou 300°, et il se dégage du chlore. Ce procédé n'a encore acquis aucune importance industrielle.

Préparation du chlore sans peroxyde de manganèse. Parmi les méthodes dans lesquelles on n'emploie pas le peroxyde de manganèse, les plus importantes sont les suivantes :

1° Le procédé de *J. Sanks* est basé sur les indications de *Mac-Dougal* et *Rawson*, qui est employé en grand dans la fabrique de produits chimiques de Sainte-Hélène, dans le Lancashire. D'après ce procédé, on décompose le chromate de calcium par l'acide chlorhydrique, et il se forme du chlorure de chrome et du chlorure de calcium, et une partie du chlore devient libre ($2\text{CaCrO}^4 + 16\text{HCl} = \text{Cr}^2\text{Cl}^6 + 2\text{CaCl}^2 + 3\text{H}^2\text{O} + 3\text{Cl}^2$). Par conséquent, avec 158 parties d'acide chromique on peut obtenir 106 parties de chlore. Le chlorure de chrome obtenu est précipité par le carbonate de calcium et transformé en chromate par calcination avec de la chaux, et ainsi de suite. Bien que ce procédé ne puisse être employé que dans des circonstances particulières, il est cependant digne d'attention. Mais il a cet inconvénient, que les $\frac{3}{8}$ seulement du chlore de l'acide chlorhydrique sont mis en liberté, tandis que, avec le peroxyde de manganèse, la moitié devient libre.

2° La méthode de *Schlösing* a pour but de rendre utile tout le chlore contenu dans l'acide chlorhydrique. Si l'on fait agir sur du peroxyde de manganèse un mélange d'acide azotique et d'acide chlorhydrique, on observe que, au-dessus d'un certain degré de concentration, il se dégage, lorsqu'on chauffe, un mélange de chlore avec les produits rougeâtres de l'eau régale, mais qu'à un degré de concentration moindre on peut chauffer jusqu'à l'ébullition sans qu'il se dégage un autre gaz que le chlore, parce que l'acide azotique se combine entièrement avec le protoxyde de

manganèse formé, tandis que du chlore et de l'eau prennent naissance aux dépens de l'acide chlorhydrique. D'un autre côté, il reste lorsqu'on grille le nitrate obtenu, du peroxyde de manganèse, tandis que les vapeurs rouges qui se dégagent, produisent de l'acide azotique en présence de l'air et de l'eau. Par conséquent l'oxyde de manganèse et l'acide azotique, abstraction faite des pertes inévitables, peuvent toujours réserver pour la préparation du chlore; l'acide azotique joue ici le même rôle que dans la préparation de l'acide sulfurique, parce qu'il apporte, en le prenant dans l'air, l'oxygène nécessaire pour la décomposition de l'acide chlorhydrique. La décomposition du nitrate commence à 150° et continue régulièrement jusqu'à la fin à 175 ou 180°; l'oxyde qui reste est assez dense et très-riche en peroxyde (dans un cas il contenait 93,5 pour 100 de peroxyde pur avec un peu de chaux et de fer).

5° D'après le procédé de *A. Vogel* (qui, avant *Vogel*, paraît avoir été employé pour la préparation du chlore par *Gatty*, d'Accrington), on décompose par la chaleur le bichlorure de cuivre : 3 molécules de bichlorure de cuivre cèdent 1 molécule de chlore (d'après *Laurent*, la réaction serait la suivante : $2\text{CuCl}^2 = \text{Cl}^2 + \text{Cu}^2\text{Cl}^2$). Le bichlorure de cuivre cristallisé est mélangé avec la moitié de son poids de sable et déshydraté complètement; le mélange sec est chauffé à 250 ou 300° dans des cornues d'argile, et il se dégage du gaz chlore. Le résidu contenu dans les cornues, qui consiste en une combinaison de protochlorure et de bichlorure de cuivre, est transformé en bichlorure, et dans ce but on l'expose à l'air pendant 12 heures après l'avoir mélangé avec de l'acide chlorhydrique. Avec le bichlorure ainsi régénéré on prépare de nouveau gaz chlore. *A. Mallet* a essayé d'introduire dans la pratique ce procédé digne d'attention, il a construit un appareil rotatif qui peut être employé en même temps pour la préparation industrielle de l'oxygène; 100 kilogrammes de bichlorure de cuivre donnent de 6 à 8 mètres cubes de chlore. Comme, d'après les indications de *Mallet*, on peut dans l'espace de 24 heures effectuer 4 ou 5 opérations, 200 à 300 kilogrammes de chlorure de chaux peuvent dans cet intervalle être préparés avec 100 kilogrammes de matière brute.

Bien que la méthode de *Mallet* n'ait pas été adoptée dans la pratique, la réaction sur laquelle elle repose a cependant été appliquée d'une manière ingénieuse dans le procédé *Deacon*.

4° Si, d'après *Péligot*, on chauffe 3 parties de bichromate de potassium avec 4 parties d'acide chlorhydrique concentré et un peu d'eau, assez doucement pour qu'il ne se produise pas de dégagement de chlore, on obtient lors du refroidissement du liquide des cristaux de *bichromate de chlorure de potassium* KCl, CrO^5 . Ces cristaux chauffés à 100° abandonnent presque tout leur chlore. On peut en dissolvant le résidu dans l'acide chlorhydrique reproduire le sel primitif.

5° D'après un brevet de *Dunlop* (1863), on prépare dans la fabrique de *Tennant*, à Glasgow, le chlore nécessaire pour la préparation du chlorure de chaux en faisant agir de l'acide sulfurique sur un mélange de 3 molé-

cules de sel marin et 1 molécule d'azotate de sodium, ce qui donne lieu à un dégagement de gaz de chlore et d'acide hypoazotique. On fait absorber l'acide hypoazotique du mélange par de l'acide sulfurique concentré, qui sert sous forme d'acide sulfurique nitreux pour la préparation de l'acide sulfurique. Il reste du sel de Glauber. (ou plutôt du bisulfate de sodium, parce que pour des raisons pratiques on emploie 6 molécules d'acide sulfurique).

6° Dans le grillage chlorurant des sulfures métalliques il se dégage du chlore. *Longmaid* a indiqué en 1850 un procédé de préparation du sel de Glauber avec le sel marin et la pyrite de fer, dans lequel il se produit en même temps un dégagement de chlore; depuis lors ce procédé a acquis une certaine renommée et trouvé de nombreux imitateurs. Une méthode de préparation du chlore décrite par un chimiste belge est basée sur le même principe : on prépare d'abord du sulfate de fer par combinaison directe de l'oxyde de fer avec l'acide sulfurique, on mélange ensuite ce sulfate avec du sel marin, et l'on chauffe le mélange dans un courant d'air sec; tout le chlore du sel marin se dégage.

7° D'après *Oxland*, on obtient du chlore avec le gaz acide chlorhydrique (desséché par l'acide sulfurique) en faisant passer à travers un tube chauffé au rouge 1 volume du gaz sec mélangé avec 2 volumes d'air; il se forme du chlore et de l'eau. Depuis 1867, *Deacon* a modifié ce procédé et a ainsi (avec *Hurter*) créé une méthode de préparation du chlore qui, à cause de sa grande importance, sera décrite plus loin avec détails.

8° Enfin, d'après *Maumené*, on obtient du gaz chlore (mêlé avec de l'azote) lorsqu'on chauffe un mélange de 1 partie de chlorure d'ammonium, de 3 parties d'azotate d'ammonium et 16 parties de sable quartzeux : $2\text{AzH}^+\text{Cl} + 4(\text{AzH}^+)\text{AzO}^3 = \text{Cl}^2 + 10\text{Az} + 12\text{H}^+\text{O}$. L'addition du sable est nécessaire pour éviter une explosion.

Appareils pour la préparation du chlore. — On se sert des appareils suivants pour le dégagement du chlore. Lorsqu'on emploie de l'acide chlorhydrique et du peroxyde de manganèse (naturel ou régénéré) pour la préparation du chlore, on se sert de grands vases de grès, qui sont munis d'une large ouverture pour les remplir ou les vider et d'orifices plus étroits dans lesquels on adapte les tubes abducteurs. Le chauffage s'effectue avec de la vapeur d'eau. Dans ce but on établit plusieurs vases de cette sorte dans une boîte de bois ou une maçonnerie munie d'un couvercle de bois, de manière à ce qu'il n'y ait que les cols et les tuyaux de décharge fixés dans les parois latérales qui sortent de la boîte, et en outre les joints sont soigneusement fermés avec du feutre, afin d'empêcher le dégagement de la vapeur d'eau, qui du générateur est amenée dans la boîte. On continue de chauffer jusqu'à ce que les tubes de dé-

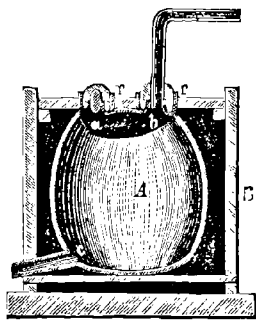


Fig. 142. — Bombe en grès pour la préparation du chlore avec le peroxyde de manganèse et l'acide chlorhydrique.

gagement commencent à devenir chauds dans le point où le gaz y pénètre. La figure 142 représente en coupe un appareil de ce genre. A vase pour le dégagement du chlore, *a* ouverture pour remplir, *c* tuyau de décharge, *b* tube de dégagement pour le gaz, B boîte où est placé le vase et dans laquelle de la vapeur d'eau peut être amenée. Les cols *a* et *b* font saillie au-dessus du couvercle ; ils sont entourés d'un rebord *r* dans lequel on peut mettre un lut d'argile, qui, recouvert avec un cuir mou, constitue une fermeture hermétique.

[Au lieu de l'appareil précédent, on emploie aujourd'hui presque partout des caisses rectangulaires en pierre inaltérable (pierre du Yorkshire, grès des Vosges ou de Rive-de-Gier, lave de Volvic), taillées dans un seul

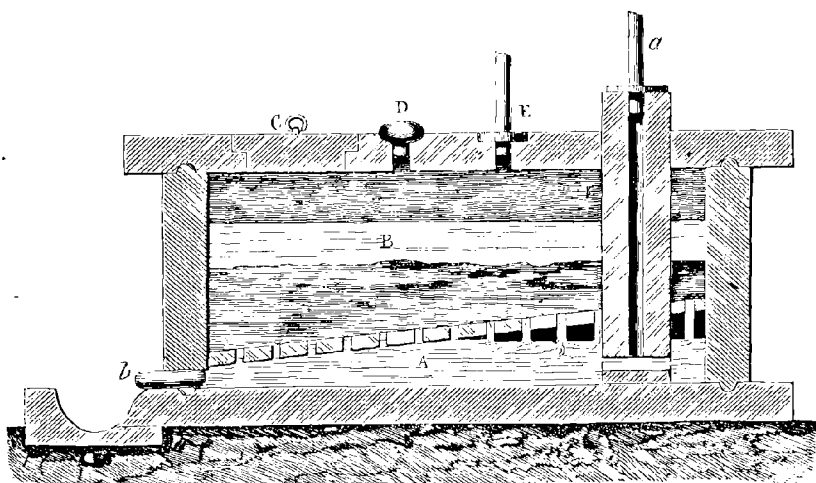


Fig. 143. — Appareil en pierre pour la préparation du chlore avec le peroxyde de manganèse et l'acide chlorhydrique.

bloc ou, s'il s'agit de très-grands appareils, composées de plusieurs plaques réunies entre elles, mastiquées et maintenues par des tiges de fer et des boulons. La figure 143 représente la section longitudinale d'une caisse B de ce genre. A quelques centimètres au-dessus du fond de la caisse, se trouve une grille inclinée A, formée de barreaux en grès, sur laquelle on place le peroxyde de manganèse. Dans le couvercle de la caisse sont pratiquées plusieurs ouvertures ; par C on introduit le manganèse et on nettoie l'appareil ; par D on verse l'acide chlorhydrique ; en E est adapté un tuyau de plomb pour le dégagement du chlore et en F est ajusté un prisme en grès, percé suivant sa longueur et en bas transversalement, qui reçoit supérieurement un tube *a* destiné à l'introduction de la vapeur. L'orifice *b*, fermé au moyen d'un tampon de bois pendant que l'appareil est en marche, sert pour faire écouler le résidu après chaque opération. Pour mettre l'appareil en activité, on étend sur la grille, aussi uniformément que possible, une charge de 500

à 600 kilogrammes de manganèse en morceaux, on ferme l'ouverture C et l'on verse de l'acide chlorhydrique par D que l'on bouche immédiatement. Le dégagement du chlore a lieu aussitôt et dès qu'il commence à se ralentir, on fait arriver par le tuyau *a* un courant de vapeur de façon à élever graduellement la température du mélange à 90°. Lorsqu'il ne se dégage plus de gaz chlore, on supprime l'entrée de la vapeur, on vide l'appareil en enlevant le tampon de l'orifice *b* et l'on recommence une nouvelle opération.]

Lorsqu'on se sert pour le dégagement du chlore de *sel marin*, d'*acide sulfurique* et de *peroxyde de manganèse*, l'appareil doit être chauffé plus fortement. La figure 144 représente la

coupe d'un appareil convenable pour cet usage. Il est construit partie en fer, partie en plomb. La portion en fer est une capsule plate en forme de chaudière, dont le collet *aa* est percé de trous de distance en distance, afin de pouvoir y introduire des vis de fer. Elle est munie d'un tuyau de décharge *b*; le fer peut avoir une épaisseur de 3 à 5 centimètres, mais pour le bord *aa* une épaisseur de 2 à 3 centimètres est suffisante; c'est à l'aide de cette partie de l'appareil que le chauffage peut être effectué sans danger; elle est établie dans une maçonnerie comme le sont ordinairement les chaudières. La partie en plomb augmente la capacité du vase et est munie des ouvertures nécessaires pour le remplissage et la sortie du gaz. C'est un cylindre *dd* fait sans soudure avec une plaque de plomb de 1 centimètre à 1 centimètre et demi d'épaisseur et dont les bords sont réunis simplement par fusion du métal. La partie inférieure est ouverte et munie d'un collet s'adaptant exactement sur celui de la capsule de fer et dans lequel sont percés des trous correspondant à ceux pratiqués dans le plomb. Un anneau de fer placé sur le collet pour en augmenter la force, permet de serrer au moyen de vis le collet de plomb sur le collet de fer assez fortement pour que les joints soient imperméables aux liquides. La partie supérieure du cylindre forme une voûte dans laquelle se trouvent un entonnoir de plomb avec un tube recourbé en dedans et en dehors, un tube de dégagement pour le chlore, et enfin une ouverture avec col en plomb épais. Dans cette ouverture se place un coin en bois recouvert de plomb que l'on enfonce solidement et l'on recouvre d'un lut d'argile. L'ouverture *f* sert pour l'introduction du mélange des matières qui sont employées pour la préparation du chlore. L'acide sulfurique est versé par l'entonnoir de plomb. On chauffe jusqu'à ce que les tubes abduc-

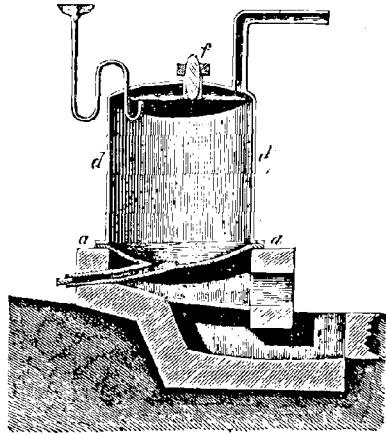


Fig. 144. — Appareil pour la préparation du chlore avec le sel marin, l'acide sulfurique et le peroxyde de manganèse.

teurs commencent à s'échauffer.

Procédé Deacon. — Ainsi qu'on l'a déjà dit p. 503, l'Anglais *Deacon* (avec la collaboration de *Hurter* de Schaffouse) a résolu le problème de la transformation de l'acide chlorhydrique en chlore en évitant la formation de produits secondaires. Comme on le sait, *A. Vogel*, *Laurent* et d'autres, ont proposé il y a déjà longtemps d'utiliser pour la préparation du chlore la propriété que possède le bichlorure de cuivre de se dédoubler, lorsqu'on le chauffe, en chlore et protochlorure de cuivre, qui fournit par l'action de l'air du protochlorure de cuivre; à l'exception de *Mallet* (1867), personne n'avait essayé l'emploi de ce procédé sur une grande échelle. Il en est également de même pour ce fait, observé il y a longtemps par *Oxland*, que l'acide chlorhydrique, mélangé avec de l'air et dirigé sur des matières poreuses incandescentes, se transforme partiellement en chlore et en eau. *Deacon* a eu l'idée de baser un procédé sur la *combinaison de ces deux réactions*, ce qui permet d'obtenir du chlore d'une manière continue, sans qu'il se produise des résidus embarrassants.

Deacon et *Hurter* ont trouvé que la décomposition entre l'acide chlorhydrique et l'oxygène s'effectue à une température beaucoup plus basse, lorsque, au lieu de faire passer le mélange gazeux simplement à travers des tubes chauffés au rouge, ou sur des substances poreuses, on le dirige sur des sels de cuivre, de plomb (le sulfate de plomb excepté) ou des combinaisons manganiques. Les combinaisons de cuivre se sont montrées les plus actives : lorsque, sur des substances poreuses humectées avec une solution de sulfate de cuivre et chauffées à 370 ou 400°, on dirige un mélange d'acide chlorhydrique avec de l'air atmosphérique en excès, tout l'acide chlorhydrique se transforme en chlore ou en eau. Dans cette réaction, qui du reste commence dès 260°, le sulfate de cuivre demeure complètement inaltéré, si toutefois on n'élève pas la température trop haut. Ce n'est que vers 425°, qu'on observe la formation et la volatilisation du chlorure de cuivre. La résistance aussi bien que l'activité du sulfate de cuivre dans cette réaction seront accrues, si l'on y ajoute certains sels inactifs par eux-mêmes en présence du mélange gazeux, par exemple du sulfate de potassium ou de sodium.

De nombreuses expériences que *Deacon* a exécutées depuis 1867 avec *Hurter* et *Carey*, ont fait connaître les conditions dans lesquelles s'opère la décomposition entre l'air et l'acide chlorhydrique en présence du sulfate de cuivre :

1° La quantité de l'acide chlorhydrique décomposé par une molécule de sulfate de cuivre dans des mélanges de même composition, à la même température, dépend de la vitesse avec laquelle les molécules gazeuses traversent la sphère active du sulfate de cuivre ;

2° Avec des tubes longs de même section, l'action est la même à toutes les vitesses du courant gazeux ;

3° Dans des tubes longs de différents diamètres, l'action est la même lorsque les vitesses des gaz sont en raison inverse du carré du diamètre des tubes ;

4° Avec des masses poreuses, l'action est proportionnelle à la vitesse ;

5° Toutes choses égales, d'ailleurs, la quantité de l'acide chlorhydrique décomposé varie avec la racine carrée du nombre qui représente le rapport de l'oxygène et de l'acide chlorhydrique ;

6° A de très-hautes températures, il se forme bien un peu de chlorure de cuivre, mais dont la quantité est en très-faible proportion par rapport à celle du chlore formé ;

7° L'action du sel de cuivre s'étend aussi aux molécules qui n'étaient pas en contact avec le sel : la décomposition de l'acide chlorhydrique se produit donc dans des conditions telles qu'un contact matériel ne puisse avoir lieu entre le sel de cuivre et l'acide chlorhydrique d'une part et d'autre part l'air.

Occupons-nous maintenant de l'application industrielle du procédé *Deacon*. L'acide chlorhydrique destiné à être décomposé est produit dans un four à sulfate ordinaire avec du sel marin et de l'acide sulfurique ou bien il est dégagé d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique. Cette dernière méthode doit être préférée dans une petite usine, parce que avec elle il est facile de produire un courant de gaz chlorhydrique toujours de même intensité, tandis que, comme on le sait, le dégagement de l'acide des fours à sulfate se fait au commencement avec une très-grande rapidité, pour devenir plus tard extrêmement lent. Lorsqu'on travaille sur une grande échelle, on peut facilement obvier à cet inconvénient en faisant fonctionner plusieurs fours à sulfate alternativement, de façon que lorsque dans l'un d'eux le dégagement se ralentit, le suivant commence à entrer en activité. Le gaz obtenu par l'une ou l'autre méthode est immédiatement mélangé avec une certaine quantité d'air, qui contient une proportion d'oxygène plus que suffisante pour transformer en chlore tout l'acide chlorhydrique dégagé ; le mélange est ensuite dirigé dans des tubes de fonte en U chauffés, qui lui communiquent la température nécessaire pour la réaction. La composition du mélange gazeux peut, à chaque instant, être contrôlée à l'aide d'une petite pompe à air, qui à chaque coup de piston fait passer un volume d'air déterminé dans une lessive de soude titrée, colorée avec du tournesol.

Des tubes chauffés, le mélange gazeux arrive par en haut dans une tour à peu près cubique, dont l'intérieur est rempli de briques superposées et espacées de manière à laisser des vides, et les parois sont traversées par des carneaux à l'aide desquels elles sont maintenues à la température favorable à la réaction. Cette température est contrôlée, comme dans toutes les autres parties de l'appareil, au moyen d'un pyromètre. La tour remplie de briques, le *régulateur*, sert à enlever au mélange la chaleur en excès, s'il avait été chauffé trop fortement, ou au contraire à lui céder de la chaleur dans le cas où il n'aurait pas encore atteint la température nécessaire. Du reste, *Deacon* considère maintenant ce régulateur comme inutile.

Le mélange d'acide chlorhydrique et d'air, en quittant par sa base le régulateur, arrive dans le *four à décomposition*. Celui-ci consiste en une caisse en fonte dans laquelle se trouvent neuf chambres disposées sur un même plan horizontal et munies chacune d'une grille ou faux fond dans leur

partie inférieure. Sur cette grille se trouvent, dans la première chambre, ainsi que dans la deuxième, des tubes à drainage placés verticalement, qui ont été préalablement plongés dans une solution concentrée chaude de 2 molécules de sulfate de cuivre pour 3 molécules de sulfate de sodium et ensuite desséchés. Les autres chambres sont remplies de fragments de briques, ou de petites balles d'argile (de 0^m,015 de diamètre) qui ont été également traités par le sulfate de cuivre et le sel de Glauber. Le four est entouré de toute part par un manteau en maçonnerie traversé par des carnaux et établi à une certaine distance des parois du four, de façon à laisser une couche d'air entre le four et la maçonnerie. Cette disposition a pour but de retenir une partie de la chaleur perdue par rayonnement. Une autre partie est remplacée dans l'opération elle-même par la combustion de l'acide chlorhydrique. Les tubes verticaux mentionnés précédemment servent à empêcher l'obstruction de l'appareil par de l'oxyde ou du perchlorure de fer. On a en effet observé, surtout lorsqu'on emploie des appareils à dégagement et des tubes adducteurs en fer pour l'acide chlorhydrique, que ce dernier entraîne toujours avec lui du perchlorure de fer, dont il est impossible de le débarrasser avant sa pénétration dans le four à décomposition. Le fer entraîné soit sous forme de perchlorure, soit sous forme de peroxyde pulvérulent, si la formation du chlore a déjà commencé, c'est-à-dire aussitôt que de la vapeur d'eau est mêlée aux gaz, se dépose sur le sulfate de cuivre. Cette poudre ferrugineuse tombe, par la grille, des tubes verticaux dans l'espace creux qui se trouve au-dessous, d'où elle peut être enlevée facilement. — Nous ferons remarquer incidemment que, dans ces derniers temps, *Deacon* a supprimé le faux fond du four à décomposition, et il rend ainsi plus facile le mouvement du courant gazeux sans qu'il en résulte aucun inconvénient. Dans un appareil de *Deacon* qui fonctionne dans la fabrique de *Kunheim* à Berlin, les faux fonds verticaux ont déjà été supprimés, sans que l'opération ait éprouvé le moindre trouble pendant une marche de plusieurs mois.

Lorsque le mélange gazeux a traversé le four à décomposition, il se compose de chlore, d'eau, d'azote, d'oxygène en excès et d'acide chlorhydrique non brûlé. On condense ce dernier en faisant passer les gaz, dont la température a d'abord été abaissée par refroidissement au moyen de l'air, à travers un appareil disposé comme ceux que l'on emploie ordinairement pour la condensation de l'acide chlorhydrique, et qui a été chargé avec de l'acide chlorhydrique étendu ou de l'eau. Le gaz est ensuite dépouillé de l'eau entraînée par une tour chargée avec du chlorure de calcium, ou mieux par une tour à coke, dans laquelle coule un courant d'acide sulfurique, et il est alors prêt pour l'absorption dans les chambres à chlorure de chaux. Il est évident qu'un appareil à dessiccation est inutile, si, comme cela a lieu dans la préparation du chlorate de potassium, on doit saturer par le chlore un liquide aqueux. Pour ce dernier objet, *Kunheim* emploie du chlore préparé par la méthode de *Deacon*. Le chlore est ici si complètement absorbé par le lait de chaux qu'il traverse, qu'il ne s'en trouve que des traces dans l'air sortant de l'aspirateur. Le tirage dans tout l'appareil vers les chambres à

chlorure de chaux est produit par un aspirateur quelconque et mesuré à l'aide d'un anémomètre construit par *Hurter*. Ce dernier consiste en un tube en U d'environ 3 millim. $\frac{1}{2}$ de diamètre intérieur, dont les branches ont environ 0^m,50 de longueur. L'une des branches de ce tube est en communication avec le courant gazeux, de façon que la pression produite par le courant soit indiquée par le déplacement du liquide (éther) qui se trouve dans l'autre branche. Par la branche contenant le liquide, le tube est fixé à plat sur un plan incliné muni d'une échelle, qui peut être élevé ou abaissé sur un support pourvu d'un niveau d'eau. Le ménisque du liquide est ainsi développé sur une longue diagonale et les divisions verticales de l'échelle sont grossies en longs traits horizontaux. *Kunheim* se sert d'un simple tube en U maintenu verticalement et rempli avec de l'éther.

Dans la pratique, la plus grande difficulté que présente le procédé *Deacon* se trouve dans l'énorme volume de gaz avec lequel on doit opérer, et par suite dans la grandeur que l'on est obligé de donner aux chambres à chlorure de chaux. Mais *Deacon* a cherché à obvier à cet inconvénient pour l'introduction de son procédé dans l'industrie chimique. Il force les gaz à suivre un trajet tel qu'ils soient déchlorés méthodiquement; à cet effet, il les conduit d'abord sur du chlorure de chaux presque fait, puis à mesure qu'ils perdent leur chlore il les dirige sur du chlorure de chaux de moins en moins saturé, et enfin dans l'atmosphère après avoir été complètement utilisé au contact d'hydrate de chaux frais. Les appareils à l'aide desquels il produit cette saturation méthodique sont de deux sortes. En premier lieu, il emploie des chambres dans lesquelles la chaux est étendue sur des claies et qui communiquent ensemble de façon que le courant de chlore les traverse toutes les unes après les autres. Aussitôt que la chaux placée dans la chambre la plus près de l'appareil à dégagement est saturée, on supprime l'entrée du courant de chlore dans cette chambre et, chargée avec de la chaux fraîche, elle devient la dernière de la série, tandis que pendant ce temps on fait passer de nouveau la partie concentrée du courant de chlore sur de la chaux presque saturée. Le deuxième mode de saturation méthodique, qui repose sur le principe du four à pyrites de *R. Haseh-claver*, est le suivant.

Dans une tour se trouvent plusieurs étages de plaques d'ardoises inclinées, qui forment avec la verticale un angle assez petit pour que leur surface puisse recevoir une couche de chlorure de chaux. Dans chaque étage la direction des plaques, qui sont parallèles entre elles, coupe celle des plaques également parallèles qui se trouvent dans l'étage immédiatement supérieur ou inférieur. On obtient de cette façon des espaces vides, qui vont en zigzag de bas en haut. A l'extrémité inférieure de chacun de ces espaces se trouve une roue à palettes, par la rotation de laquelle peut être réglée la vitesse d'une poudre tombant sur les plaques. Dans cette tour on verse par en haut, à l'aide d'un entonnoir, la chaux, qui tombe de plaque en plaque jusqu'à ce qu'elle soit arrêtée par les rebords. Mais comme en tombant la chaux ne peut pas faire avec la verticale un angle aussi aigu que les pla-

ques, elle ne remplit pas complètement les intervalles de celles-ci, mais laisse dans chacun des intervalles un espace en forme de croix, par lequel les gaz sont forcés de monter d'étage en étage. La chaux se trouvant dans un mouvement continu opposé au courant gazeux, de la chaux fraîche pénétre par en haut dans la tour, tandis qu'il s'écoule par en bas du chlorure de chaux saturé. Afin de pouvoir remédier aux troubles qui peuvent se produire dans le mouvement de la chaux, il existe dans certains points de la tour des ouvertures munies de clapets. Du reste, cet appareil sera difficilement adopté dans la pratique, parce que le chlorure de chaux, à cause de sa tendance à se prendre en masse, ne descend qu'avec peine sur une surface inclinée; des troubles fréquents dans la marche de l'opération sont donc inévitables.

L'appareil décrit en dernier lieu, convenablement modifié, a été aussi recommandé pour la préparation du *sulfate* avec le chlore étendu, l'acide sulfureux, la vapeur d'eau et le sel marin (d'après le procédé de *Hargreaves* et *Robinson*, voy. page 498). Au lieu de chaux, on fait tomber du sel marin dans le four fortement chauffé pour cet objet, et l'on dirige en sens contraire un mélange de chlore étendu, d'acide sulfureux et de vapeur d'eau. L'acide chlorhydrique qui se forme est condensé et employé de nouveau pour la préparation du chlore, tandis que l'acide sulfurique qui prend naissance par oxydation de l'acide sulfureux transforme le sel marin en sulfate.

Lorsque apparut, en 1858, le procédé *Deacon*, on a beaucoup douté de la possibilité de son application dans l'industrie, et on a mis en avant comme principales difficultés pour son exécution l'incertitude relative à la température à observer, les grandes quantités de gaz à manier et la grande consommation de charbon. Cependant lorsque les deux premières difficultés eurent été surmontées par l'inventeur, comme il a été dit précédemment, le procédé parut devoir entrer de plus en plus dans la pratique ¹.

Chambre d'absorption. — Le gaz chlore (qu'il soit préparé avec du peroxyde de manganèse naturel ou régénéré, ou par le procédé *Deacon*) arrive par M dans une chambre quadrangulaire construite avec des dalles grès ou des briques réunies ensemble avec un mastic d'asphalte et enduites avec du goudron ou un vernis d'asphalte (fig. 145). On emploie quelquefois des chambres de plomb. La chambre est formée de plusieurs étages T, T', T'', dont le fond est recouvert d'une couche de chaux éteinte, épaisse de 6 à 7 centimètres. Le gaz chlore est absorbé rapidement et avec dégagement de chaleur. La température ne doit pas s'élever au-dessus de 25°, parce que sans cela il se forme du chlorate de calcium, qui est dépourvu de propriétés décolorantes. On évite cette élévation nuisible de température en faisant arriver le gaz

¹ D'après *G. Lunge* (1874), il reste encore de grandes difficultés surmonter. Il existait en Angleterre 12 fabriques d'après le procédé *Deacon*, dont 7 déjà ne marchent plus, et les 5 autres d'une manière défectueuse. Six fabriques ont adopté le procédé *Weldon*. [Un appareil pour la préparation du chlore, suivant la méthode *Deacon*, vient d'être tout dernièrement installé en Allemagne, dans la grande usine la Rhenania.]

lentement. Dès que le chlore n'est plus absorbé, on retire le chlorure de chaux contenu dans les chambres par les portes qui se trouvent à la partie antérieure, et l'on charge de nouveau les chambres et l'appareil à chlore. — Le chlorure de chaux saturé est souvent étendu dans la fabrique avec de l'hydrate de chaux.

Lorsqu'il s'agit de préparer du *chlorure de chaux liquide*, l'appareil suivant

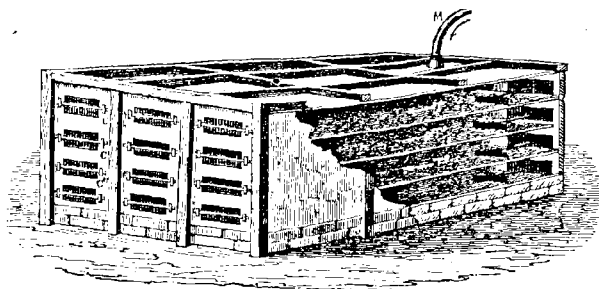


Fig. 145. — Chambre d'absorption pour la fabrication du chlorure de chaux solide.

est très-convenable pour cet usage (fig. 146). Deux ou quatre vases de grès A d'environ 2 hectolitres de capacité sont placés dans un vase de plomb B, dont le fond repose sur une plaque de fonte, au-dessous de laquelle se trouve le foyer D. Les vases où s'effectue la production du chlore sont posés sur des supports de grès F. Une solution de chlorure de calcium contenue

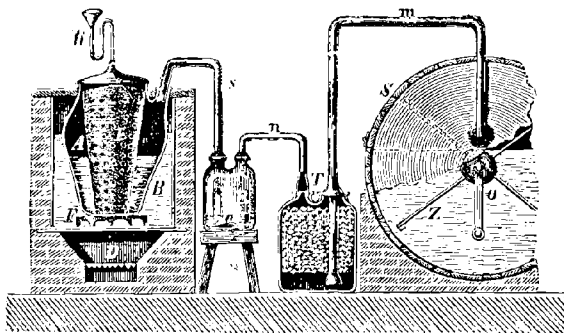


Fig. 146. — Appareil pour la fabrication du chlorure de chaux liquide.

dans B sert de bain. Le peroxyde de manganèse est placé dans un tube de grès I percé de trous comme un crible. L'acide chlorhydrique est versé par le tube à entonnoir K. Par le tube de plomb s le gaz passe d'abord dans le flacon laveur R et de là par le tube n dans le vase de plomb T rempli avec des fragments de peroxyde de manganèse, dans lequel les vapeurs d'acide chlorhydrique mélangées avec le chlore sont décomposées avant d'arriver par le tube m dans le vase à absorption S. Ce dernier est un tonneau couché

horizontalement dont l'intérieur est revêtu de plomb et dans lequel se trouve un arbre en bois muni de bras disposés comme les raies d'une roue et sur lesquels sont étendues des feuilles trouées de gutta-percha. Les tourillons de l'arbre sont en bois de gaïac et les coussinets en caoutchouc durci. A l'une des extrémités du tonneau l'arbre passe à travers une boîte à étoupe et il est muni en ce point d'une boule *o* pour régler le mouvement. Le chlore arrive au-dessus de la surface du liquide, et il est continuellement poussé par l'agitateur dans le lait de chaux *Z* et de cette manière rapidement absorbé. Un tube conduit de l'appareil à absorption dans un petit vase, où il plonge dans l'eau à une profondeur de 24 à 18 centimètres; de ce dernier un tube débouche à l'air libre, afin que, si l'absorption n'est pas aussi rapide que le dégagement du chlore, il ne se reproduise pas une tension trop grande dans le vase *A*. Comme pour le chlorure de chaux solide, il faut aussi éviter ici la saturation complète par le chlore, il faut aussi s'opposer à l'élévation de la température, parce que d'après *Schlieper* des solutions concentrées dégagent de l'oxygène, tandis que celles qui sont étendues donnent du chlorate de calcium.

Utilisation des résidus de la préparation du chlore. — Comme dans la préparation du chlorure de chaux, si l'on fait abstraction du procédé *Deacon*, on emploie presque toujours le manganèse naturel (ou le peroxyde régénéré d'après *Weldon*) et l'acide chlorhydrique, les résidus de chlore se composent essentiellement d'une dissolution de protochlorure de manganèse contenant de l'acide chlorhydrique libre. Les nombreux procédés proposés dans le but d'utiliser ces résidus peuvent être divisés en deux catégories :

A. Les uns ont pour but de régénérer le peroxyde de manganèse;

B. Dans les autres on utilise les résidus sans régénérer le peroxyde de manganèse.

Les premiers sont de beaucoup les plus importants et ils ont une portée industrielle d'autant plus grande que, dans quelques cas, l'utilisation des résidus de chlore est combinée avec celle des résidus de soude (voy. p. 417).

A. *Régénération du peroxyde de manganèse.* — *Procédé de Dunlop.* Si l'on fait abstraction du procédé de *Balmain* (d'après ce procédé on neutralise le protochlorure de manganèse avec l'eau ammoniacale des fabriques de gaz, on traite pour chlorure d'ammonium le liquide surnageant le précipité, et l'on chauffe celui-ci dans un fourneau à réverbère, jusqu'à ce qu'il commence à brûler comme de l'amadou et soit transformé partiellement en peroxyde de manganèse, qui peut de nouveau servir pour la préparation du chlore), la méthode indiquée par *Dunlop* pour la régénération du peroxyde de manganèse et qui est employée dans la grande fabrique de *Ch. Tennant* à Glasgow, est une des plus anciennes et des meilleures. *Forchhammer* a découvert il y a longtemps que le carbonate de manganèse chauffé à 260° se transforme en peroxyde. Après un chauffage de trois heures tout l'acide carbonique est expulsé et l'on a une combinaison de $2\text{MnO}^2 + \text{MnO}$. Sur ce principe repose le *procédé de Dunlop*, qui se divise en deux phases :

1° Transformation du protochlorure de manganèse en carbonate;

2° Conversion du carbonate en peroxyde de manganèse.

Lorsque les résidus de chlore se sont éclaircis, on ajoute du carbonate de calcium (et depuis quelque temps un lait de chaux) et l'on neutralise ainsi l'acide en excès. En même temps on précipite aussi le peroxyde de fer à l'état insoluble. Après avoir laissé le précipité se déposer, on obtient une solution de protochlorure de manganèse assez pure, que l'on mélange intimement dans de grands vases plats avec de la craie finement pulvérisée. Le liquide laiteux ainsi obtenu est introduit, pour être soumis à une nouvelle décomposition, dans une grande chaudière en fonte de 3 mètres de diamètre sur 27 mètres de long. La chaudière est traversée dans toute sa longueur par un gros arbre de fer muni de bras de fonte servant d'agitateurs. A l'extrémité de l'arbre qui traverse les parois de la chaudière dans une boîte à étoupe, se trouve une machine à vapeur, au moyen de laquelle l'arbre est mis en mouvement et qui sert à tenir le carbonate de calcium continuellement en suspension dans le protochlorure de manganèse. Dans cette chaudière on fait arriver de la vapeur à haute tension et la masse est travaillée sous une pression de deux atmosphères; à cette pression et à la température qui lui correspond, s'effectue la décomposition du protochlorure de manganèse par le carbonate de calcium. Le carbonate de manganèse, ainsi obtenu, est débarrassé par des lavages de tout le chlorure de calcium, puis on le met en gros tas pour laisser écouler l'eau et ensuite on l'introduit dans le four à griller, où l'acide carbonique est d'abord éliminé et où le protoxyde est en même temps converti en peroxyde. Le milieu de la sole du four est parcouru dans toute sa longueur par un carneau en briques, terminé par deux tubes en fonte épaisse, qui retournent des deux côtés du carneau et de cette façon distribuent aussi uniformément que possible la chaleur sur toute la surface de la sole du four. Suivant sa hauteur, le four est divisé en quatre étages par des rails, sur lesquels de petits wagons bas, contenant des boîtes plates en tôle, peuvent être mus lentement au moyen de chaînes dans toute la longueur du four. Le carbonate de manganèse est d'abord placé encore demi-humide dans un wagon de l'étage supérieur, il arrive ensuite à la partie postérieure du four complètement desséché, et après avoir déjà perdu une partie de son acide carbonique; on le descend ensuite dans l'étage immédiatement au-dessous, où la température est déjà plus élevée, puis dans le troisième étage où l'oxydation fait des progrès de plus en plus grands, jusqu'à ce que enfin le carbonate de manganèse primitif, après avoir passé par l'étage inférieur, soit retiré du four sous forme de peroxyde de manganèse; la couleur de la masse, à mesure que l'oxydation avance, passe du brun au noir. Les extrémités antérieure et postérieure du four ne sont fermées que par des portes en tôle mobiles, de telle sorte qu'il peut toujours entrer dans le four une quantité d'oxygène suffisante pour l'oxydation. Le foyer se trouve au-dessous de la sole et le chauffage doit être réglé avec un soin extrême, parce que tout dépend de la température. A une température trop élevée, on obtiendrait, au lieu de peroxyde, une combinaison de sesquioxyde et de protoxyde, tandis qu'à une température trop

basse le carbonate de manganèse ne serait que partiellement décomposé.

Procédé de Gatty. Un autre procédé digne d'attention a été indiqué par *Gatty* pour la régénération du peroxyde de manganèse. Les résidus se composent soit de protochlorure de manganèse, soit de sulfate de manganèse ; on transforme ces sels en nitrate de manganèse, que l'on décompose par la chaleur, ou bien on mélange les résidus avec du nitrate de sodium et l'on chauffe. Les résidus sont dans ce but évaporés à consistance sirupeuse et ensuite mélangés avec de l'azotate de sodium :

Pour 79 kilogr. de protochlorure de	}	on emploie 106 kilogr. d'azotate de sodium.
— 95 — de sulfate de man-		
ganèse,		

Le mélange est desséché à une chaleur modérée et ensuite chauffé dans un cylindre de fer jusqu'au rouge sombre. On emploie les vapeurs d'acide azoteux qui se dégagent par la fabrication de l'acide sulfurique. Le résidu contenu dans le cylindre se compose d'un mélange de peroxyde de manganèse et de chlorure de sodium ou de sulfate de sodium, suivant que l'on s'est servi de protochlorure de manganèse ou de sulfate de manganèse. Par lixiviation on obtient le peroxyde de manganèse pur. Si du chlorure de sodium est mélangé avec ce dernier, on ne fait pas la lixiviation et l'on emploie le mélange tel quel pour la préparation du chlore.

Procédé de Hofmann. Les méthodes dans lesquelles l'utilisation des résidus de chlore est combinée avec celle des résidus de soude (voyez page 417) sont plus importantes que les procédés de régénération qui précèdent. Le procédé imaginé par *P. W. Hofmann*, de Dieuze (avec la collaboration de *E. Kopp* et *P. Buquet*), et expliqué par les travaux de *E. Richter*, consiste à transformer le protochlorure de manganèse en sulfure de manganèse au moyen de la lessive jaune, que l'on obtient par lixiviation des résidus de la préparation de la soude. Le précipité qui se forme contient :

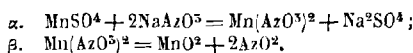
Sulfure de manganèse	55,0
Soufre	40,0
Protoxyde de manganèse.	5,0
	100,0

Après la dessiccation, on grille le précipité et l'on amène dans les chambres de plomb l'acide sulfureux qui prend naissance. La cendre qui reste se compose des substances suivantes :

Sulfate de manganèse	44,5
Peroxyde de manganèse	18,9
Protoxyde de manganèse.	36,6
	100,0

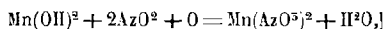
On la mélange avec de l'azotate de sodium, et on chauffe jusqu'à 306°. Il se forme du sulfate de sodium et du nitrate de manganèse, qui est in-

médiatement décomposé en peroxyde de manganèse et acide hypoazotique :



Le sulfate de sodium est lessivé. Les vapeurs rouges sont amenées dans les chambres de plomb ou bien elles sont converties en acide azotique. Le résidu constitue une source de chlore égale en valeur au peroxyde de manganèse (d'après les indications de *P. W. Hofmann*; on ne sait pas si cela a toujours lieu ou bien si c'est seulement pour quelques échantillons préparés avec un soin particulier). Il est exempt de fer.

Procédé de Fr. Kuhlmann. D'après le procédé proposé par *Fr. Kuhlmann* (1875), l'oxygène de l'air est transporté directement sur le protoxyde de manganèse. Si l'on chauffe du nitrate de manganèse à 200°, il se forme du peroxyde de manganèse et de l'acide hypoazotique. Les gaz qui se dégagent, mélangés avec de l'air, sont mis en contact avec de l'hydrate de protoxyde de manganèse, et il se forme une nouvelle quantité de nitrate de manganèse :



qui, chauffé, donne encore du peroxyde de manganèse et de l'acide hypoazotique, et ainsi de suite.

Procédé de W. Weldon. Le procédé de régénération imaginé par *Walter Weldon* offre une très-grande importance. Il consiste à traiter par l'hydrate de chaux les résidus, qui, après que l'on en a précipité par le carbonate de calcium l'oxyde de fer, l'alumine et l'acide sulfurique, se composent essentiellement de protochlorure de manganèse, et à injecter ensuite de l'air atmosphérique dans le mélange consistant en protoxyde de manganèse, hydrate de chaux et chlorure de calcium, et chauffé à 70°. L'hydrate de protoxyde blanc est ainsi rapidement porté à un degré d'oxydation plus élevé, de couleur très-foncée, qui se combine avec la chaux en donnant naissance à du *manganite de calcium* (CaMnO^5 ou MnO^2, CaO). Lorsque cette combinaison s'est déposée, on décante la plus grande partie de la solution de chlorure de calcium qui surnage, et celle-là est alors prête à être traitée par l'acide chlorhydrique pour en dégager du chlore. Dans ce traitement, il se forme une quantité de protochlorure de manganèse exactement égale à celle qui précédemment avait été transformée en oxyde. Cette série d'opérations simples est répétée de la même manière et continuée aussi longtemps que l'on veut. L'extrême simplicité du procédé *Weldon*, malgré la grande consommation d'acide chlorhydrique, lui assure un avantage incontestable sur les autres méthodes plus ou moins compliquées proposées dans le même but, méthodes qui, par conséquent, ne peuvent pas être mises en pratique sans des difficultés plus ou moins grandes et qui, en outre, exigent des appareils coûteux. Une modification récente qui présente certains avantages consiste à remplacer la chaux par la *magnésie*. Le chlorure de magnésium qui se forme

est transformé de nouveau par chauffage au rouge en magnésie et acide chlorhydrique. La même magnésie peut donc servir continuellement.

[A cause de la grande extension¹ qu'a prise depuis quelque temps le procédé *Weldon*², nous allons indiquer avec quelques détails la manière dont cette méthode est maintenant mise en pratique, et comment on utilise le peroxyde de manganèse ainsi régénéré.

L'acide libre des résidus du chlore est d'abord neutralisé par la craie dans des bassins (*wells*) en lave de Volvic, munis d'agitateurs mécaniques, et établis à la partie inférieure de la fabrique. Au bout d'une demi-heure, on envoie le liquide trouble, au moyen de pompes, dans des bassins de clarification placés à un niveau inférieur, et lorsqu'il est suffisamment clair, on le fait écouler dans un cylindre vertical en tôle de 3^m,30 de diamètre et de 9 mètres de hauteur. Dans ce cylindre, appelé *oxygénateur*, on chauffe d'abord la liqueur à 70° à l'aide de la vapeur; au moyen d'une machine soufflante, on y injecte de l'air par un système de tubes en fonte, et en même temps on y fait arriver, sous forme d'un lait très-clair, une quantité de chaux représentant 1,6 fois celle qui équivalait au manganèse renfermé dans la solution. Il en résulte une bouillie blanchâtre consistant en une dissolution de chlorure de calcium à réaction alcaline, dans laquelle se trouvent suspendus tout le protoxyde de manganèse et la chaux en excès. Sous l'influence du courant d'air qui la traverse, la masse noircit, perd peu à peu son alcalinité et finit (au bout de deux à cinq heures) par devenir complètement neutre, ce qui indique la fin de l'oxygénation. On vide alors le cylindre dans des bacs en tôle placés au-dessous, on laisse la liqueur se clarifier, et après vingt-quatre heures on décante la solution de chlorure de calcium surnageant le dépôt boueux, noir, contenant par litre 70 grammes de bioxyde de manganèse. Le dépôt (*peroxyde de manganèse régénéré*) est employé directement à la *préparation du chlore*.

Dans ce but, on se sert d'un appareil en lave de Volvic, désigné sous le nom de *still*, analogue à celui décrit précédemment (page 504), mais sans grille et offrant des dimensions plus grandes et une forme octogonale. Après avoir versé dans l'appareil de l'acide chlorhydrique à 20 ou 22°, on y fait couler peu à peu la boue de peroxyde régénéré, par une ouverture appropriée à cet usage, à l'aide d'un courant d'eau convenablement réglé. Le dégagement du chlore se produit aussitôt, et on l'active en introduisant dans l'appareil, par un tube en lave, un courant de vapeur. Le gaz sort du *still* par

¹ [Le procédé *Weldon* est maintenant employé en Angleterre dans 47 fabriques; en France, il est en usage dans les usines de Salyndres, de Chauny, de Lille, de Rouen et de Haumont, et trois appareils sont en ce moment en construction à Saint-Fons, à Marennes et à Rassuen; les usines allemandes de Dieuze, de Manheim, de Reimau, de Saarau et de Stettin, et les deux usines autrichiennes d'Aussig et d'Hurschau s'en servent également; enfin, le procédé a été adopté dans la seule usine à chlore de la Norvège, et récemment dans une fabrique belge.]

² [La Société d'encouragement pour l'industrie nationale vient de décerner à *Weldon* la grande médaille de Lavoisier pour son procédé de régénération du peroxyde de manganèse (séance du 15 juin 1877).]

deux tubulures de grès en communication avec des tuyaux en poterie, qui conduisent le chlore dans les chambres d'absorption. Lorsque l'acide ne dissout plus de manganèse, c'est-à-dire au bout de deux à six heures suivant les appareils, on fait écouler la liqueur acide (contenant du chlorure de manganèse et du chlorure de calcium) dans les *wells* ou bassins à saturation, et on recommence la série des opérations que comporte la régénération du peroxyde de manganèse; de cette façon, le même oxyde de manganèse peut servir, pour ainsi dire, indéfiniment à la préparation du chlore.

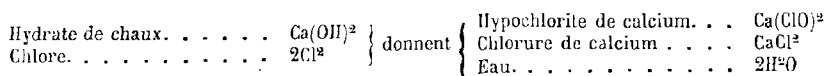
Les principaux avantages du procédé *Weldon* peuvent être résumés de la manière suivante: toutes les opérations peuvent s'effectuer complètement sans incommoder en aucune manière le voisinage, le seul résidu ne consistant qu'en une solution de chlorure de calcium parfaitement limpide, neutre et chimiquement pure, qui peut être impunément écoulée dans la plupart des cours d'eau; il supprime le nettoyage des récipients à manganèse, manipulation si pénible pour les ouvriers; il résout un problème dont la solution offre le plus grand intérêt pour l'industrie, c'est-à-dire l'utilisation d'un résidu abondant; enfin, aucune autre méthode ne permet de produire le chlore en grand aussi économiquement que le procédé *Weldon*.]

D'après la modification proposée par *Zetzler* (de Schaffouse), l'hydrate de protoxyde de manganèse est, après lavage, partiellement oxydé à l'air, et ensuite exposé dans une lessive calcaire à un courant d'air chauffé. De cette façon, l'oxydation est plus rapide et plus complète, et l'on peut préparer un peroxyde de manganèse sec et compacte.

B. *Utilisation des résidus du chlore sans régénération du peroxyde de manganèse.* — Dans le traitement des résidus du chlore, on n'a pas toujours en vue la production du peroxyde de manganèse. Ainsi *M. Schaffner*, d'Aussig, précipite le protochlorure de manganèse avec de la chaux, et il calcine dans un four à réverbère le précipité préalablement desséché. On obtient ainsi une combinaison de sesquioxyde et de protoxyde de manganèse contenant du fer, qui est employée dans les hauts fourneaux comme fondant. Le fer obtenu contient alors une grande quantité de manganèse, qui le rend convenable pour le procédé *Bessemer*. De la solution de chlorure de calcium qui prend en même temps naissance, on précipite avec de l'acide sulfurique des chambres du sulfate de calcium (annaline), qui est très-convenable dans la fabrication du papier comme remplissage. On a cherché à utiliser dans l'industrie du verre, comme succédané du manganèse, les résidus dépouillés de fer et précipités par la chaux. — Dans la méthode de fabrication de la soude au moyen du sulfure de sodium et du fer (voy. page 429) proposée par *Maleherbe* et perfectionnée par *E. Kopp*, le peroxyde et le carbonate de fer peuvent être remplacés par les combinaisons correspondantes du manganèse. Le carbonate de manganèse peut en outre transformer le sulfure de sodium en carbonate de sodium et être employé pour la fabrication des permanganates. *A. Leykauf* (de Nuremberg) propose d'employer les résidus du chlore pour la préparation d'une couleur violette (*violet de Nuremberg*),

qui est une combinaison de sesquioxyde de manganèse et d'ammoniaque avec l'acide sulfurique. Enfin, nous devons aussi mentionner que les résidus du chlore peuvent, tout aussi bien que le sulfate de fer, le sulfate de zinc et le chlorure de zinc, servir comme substances désinfectantes dés-ozonisantes.

Théorie de la formation du chlorure de chaux. — La théorie de la formation du chlorure de chaux est la suivante : Lorsqu'on met en contact du gaz chlore et de l'hydrate de chaux, Ca(OH)^2 , une partie de l'oxygène de la chaux, d'après une *ancienne* théorie, qui maintenant ne peut guère être admise, se combine avec le chlore en donnant naissance à de l'acide hypochloreux, qui s'unit avec la chaux non décomposée pour former de l'hypochlorite de calcium, tandis qu'un autre équivalent de chlore se combine avec le calcium dépouillé de son oxygène en produisant du chlorure de calcium, car :



Un chlorure de chaux ainsi composé contient dans 100 parties :

Hypochlorite de calcium.	49,31
Chlorure de calcium	38,28
Eau.	12,41
	100,00

Ou :

Chlore.	48,90
Chaux.	38,09
Eau.	12,41
	100,00

Un chlorure de chaux idéal, tel que celui qui correspondrait à la composition précédente, ne se rencontre pas dans le commerce. Une bonne espèce de chlorure de chaux, qui contiendrait 26,52 pour 100 de chlore actif, a la composition suivante (d'après l'ancienne théorie de la constitution du chlorure de chaux) :

Hypochlorite de calcium	26,72
Chlorure de calcium	25,51
Chaux.	23,01
Eau combinée et humidité.	24,72
	100,00

qui peut être plus convenablement représentée de la manière suivante :

Hypochlorite de calcium.	26,72
Chlorure de calcium {actif}.	20,72
Chlorure de calcium (en excès)	4,79
Hydrate de chaux Ca(OH)^2	30,46
Autre eau combinée et humidité.	17,31
	100,00

D'après la théorie de *Fresenius* (1861), qui est maintenant ancienne, le chlorure de chaux serait un mélange de 1 molécule de $\text{Ca}(\text{ClO})^2$ avec 2 molécules de chlorure de calcium basique de la formule $\text{CaCl}^2, 2\text{CaH}^2\text{O}^2 + 2\text{H}^2\text{O}$.

D'après la théorie *moderne* sur la constitution du chlorure de chaux, théorie qui est soutenue principalement par *C. Göpner, Wolters, E. Richters* et *G. Juncker* (1873-1875), le chlorure de chaux n'est pas un mélange d'hypochlorite de calcium et de chlorure de calcium (avec de la chaux en excès), mais une combinaison de chlore et de chaux, à laquelle sont mélangées *mécaniquement* de grandes quantités de chaux caustique (sous forme d'hydroxyde de calcium), tandis que *J. Kolb* part de cette hypothèse, que l'eau est un élément constituant de la combinaison décolorante du chlorure de chaux, qui serait unie avec de l'hydroxyde de calcium, lequel se refuse à toute absorption ultérieure de chlore; c'est pourquoi il donne à *un chlorure de chaux type* la formule de $2\text{Ca}(\text{OH})^2\text{Cl}^2 + \text{Ca}(\text{OH})^2$.

La solution de la question de la constitution du chlorure de chaux n'est pas encore résolue d'une manière décisive, parce que les résultats des recherches de *C. Schorlemmer* et d'autres sont en opposition avec ceux obtenus par *C. Göpner*. Pour le moment les travaux de *Göpner, Richters* et *Juncker* ont répandu assez de lumière sur cette question pour que le praticien puisse se contenter de l'hypothèse, que le chlorure de chaux, en ce qui concerne ses éléments décolorants, est une combinaison du chlore avec la chaux ou l'hydroxyde de calcium.

Des travaux de *J. Kolb* il résulte que le chlorure de chaux le plus riche en chlore qui puisse être préparé, correspond à 123 degrés chlorométriques (= 38,5 pour 100 de chlore); un pareil chlorure de chaux est composé de la manière suivante;

Chlore actif	38,5
Chlore inactif	0,2
Chaux	45,6
Eau	14,7
Chlorate et perte	0,8
	<hr/>
	100,0

G. E. Davis (1875) a trouvé dans un chlorure de chaux fraîchement préparé, saturé de chlore :

Chlore total	42,851
Chlore actif	39,051
Chaux	45,400
Acide carbonique	1,515
Oxyde de fer et alumine	0,524
Substances insolubles	0,220
Eau	11,482
	<hr/>
	100,000

Propriétés et usages du chlorure de chaux. — Le chlorure de chaux se présente sous l'aspect d'une poudre blanche; les combinaisons décolo-

rantes se dissolvent dans 10 parties d'eau, tandis que la chaux en excès reste.

L'action décolorante du chlorure de chaux ne se fait pas sentir immédiatement, si l'on n'y ajoute pas en même temps un acide⁴. A la place d'un acide, on peut aussi employer avec avantage du sulfate de calcium et de l'oxyde de zinc et le chlorure de zinc). il se précipite du sulfate de calcium et de l'oxyde de zinc et l'acide hypochloreux reste en dissolution. — L'usage du chlorure de chaux a déjà été indiqué³. Dans la plupart des cas son action repose sur une oxydation par suite de formation d'ozone. On emploie quelquefois le chlorure de chaux pour la préparation du gaz oxygène (1 kilogr. de chlorure de chaux de la formule CaOCl_2 donne $152^{\text{r}},2$ ou $92,4$ litres d'oxygène)⁵.

Chlorométrie⁴. — Comme, lorsqu'il s'agit de se servir du chlorure de chaux, on ne doit tenir compte que de la quantité du chlore qu'il renferme sous forme de $\text{Ca}(\text{OH})_2 \text{Cl}_2$, cette quantité détermine sa valeur. L'opération à l'aide de laquelle on arrive à connaître la quantité du chlore utile contenu dans le chlorure de chaux est désignée sous le nom de *chlorométrie*. Pendant longtemps on se contenta de comparer la propriété décolorante du chlorure de chaux sur une dissolution d'indigo, dont on connaissait exactement la richesse, avec celle d'un égal volume de chlore sur la même solution; mais comme une dissolution d'indigo éprouve une légère altération, et qu'en outre on ne peut pas toujours se procurer de l'indigo de la même qualité, cette méthode n'est pas exacte et elle est maintenant abandonnée.

Méthode de Gay-Lussac. Gay-Lussac se sert de l'action oxydante du chlorure de chaux sur l'acide arsénieux. Comme terme de comparaison, on emploie un volume de gaz chlore sec qui est dissous dans un volume d'eau.

⁴ On se sert de cette propriété du chlorure de chaux pour produire des dessins blancs sur des tissus colorés en rouge de Turquie; dans ce but, on imprime les dessins avec de l'acide tannique épaissi avec de la gomme, et l'on plonge ensuite le tissu pendant environ une minute dans une dissolution de chlorure de chaux.

⁵ La production du chlorure de chaux est devenue énorme. En 1874, elle s'est élevée, d'après G. Lunge, dans la Grande-Bretagne et l'Irlande, à 85.000.000 de kilogr., représentant une valeur de 61,500,000 francs. Sur cette quantité, on a fabriqué :

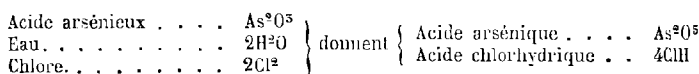
Avec le manganèse naturel	10,000,000 kilogr.
A Saint-Rolox (la plupart d'après le procédé Dunlop).	40,000,000 —
D'après le procédé Deacon-Hurter	5,000,000 —
D'après le procédé Weldon	60,000,000 —
	85,000,000 kilogr.

[D'après Lamy (1877.), la production annuelle de la Grande-Bretagne en chlorure de chaux et chlorate de potassium s'élève aujourd'hui à 120,000,000 de kilogr., et sur ce nombre 105,000,000 sont préparés par la méthode Weldon.]

³ Dans ces dernières années, des explosions de vases fermés contenant du chlorure de chaux se sont produites en plusieurs endroits [$\text{Ca}(\text{OH})_2 \text{Cl}_2 = \text{CaCl}_2 + \text{O} + \text{H}_2\text{O}$]. Pour rendre le chlorure de chaux moins facilement décomposable, on a proposé de le réduire en poudre fine aussitôt après sa préparation et de l'entasser fortement dans des tonneaux, où au bout de peu de temps il acquiert la dureté de la pierre.

⁴ Voy. P. Bolley, Manuel d'essais et de recherches chimiques, 2^e édition française, traduite par L. Gautier, p. 478. Paris, 1877.

Si l'on verse cette dissolution dans un tube divisé (gradué) en 100 parties, chaque division correspond à un centième de chlore. D'un autre côté, on prépare une solution d'acide arsénieux dans l'acide chlorhydrique et dans l'eau, d'une force telle qu'à volumes égaux les deux dissolutions se décomposent mutuellement. La décomposition a lieu (mais pas exactement) de la manière suivante :

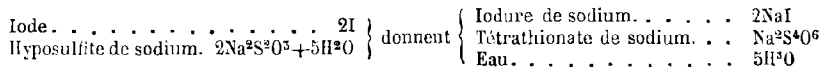


L'eau est décomposée, son oxygène se combine avec l'acide arsénieux et forme de l'acide arsénique, tandis que l'hydrogène de l'eau s'unit avec le chlore. Ordinairement, on prend 1 litre de gaz chlore, que l'on dissout dans 1 litre d'eau distillée ; d'un autre côté, on prépare une *solution normale d'acide arsénieux*, qui est transformée complètement en acide arsénique par le litre d'eau de chlore. Si maintenant on prend une dissolution de chlorure de chaux ou d'une combinaison de chlore employée pour le blanchiment et dont on veut connaître le pouvoir décolorant, on peut, en versant ce liquide dans une dissolution d'acide arsénieux, tirer de la quantité de liqueur arsenicale, qui est nécessaire pour la décomposition de l'hypochlorite, une conclusion certaine sur la proportion du chlore contenu dans la dissolution primitive. Pour mettre ce procédé à exécution, on prend par exemple 10 grammes de chlorure de chaux, que l'on broie avec de l'eau et ensuite on ajoute autant d'eau distillée qu'il en faut pour faire exactement le volume d'un litre. A l'aide d'une pipette, on mesure 10 centimètres cubes de la dissolution d'acide arsénieux dans un gobelet de verre, on y ajoute une goutte de solution d'indigo, de façon que le liquide paraisse faiblement coloré, et l'on y verse la solution de chlorure de chaux contenue dans la burette, jusqu'à ce que la coloration ait complètement disparu. On ajoute ensuite une nouvelle goutte de solution d'indigo, puis de la solution de chlorure de chaux, jusqu'à ce que le liquide soit décoloré et qu'il soit devenu clair comme de l'eau. — Pour la préparation de la solution d'acide arsénieux on emploie 4^{gr},4 d'acide arsénieux, 52 grammes d'acide chlorhydrique pur et une quantité d'eau suffisante pour faire un litre. Si 10 grammes de chlorure de chaux contiennent un litre de gaz chlore, le chlorure de chaux est à 100 degrés.

Méthode de Penot. Penot (de Mulhouse) a modifié la méthode de Gay-Lussac de la manière suivante : il emploie, à la place de la solution acide d'acide arsénieux, de l'arsénite de sodium et, au lieu de la solution d'indigo, un papier iodé incolore, qui blenit sous l'influence de la plus faible quantité d'acide libre. Pour préparer le papier iodé, on chauffe jusqu'à dissolution et décoloration 1 gramme d'iode, 7 grammes de carbonate de sodium cristallisé et 3 grammes d'amidon avec 1/4 de litre d'eau, on étend jusqu'à 1/2 litre et l'on humecte du papier blanc avec ce liquide. La liqueur arsenicale titrée est une dissolution de 4^{gr},44 d'acide arsénieux et de 15 gram-

mes de carbonate de sodium cristallisé dans un litre d'eau. Au moyen d'une burette, on verse cette liqueur dans la solution de chlorure de chaux (10 grammes de chlorure de chaux pour 1 litre d'eau), jusqu'à ce qu'une goutte de cette dernière ne colore plus le papier iodé. *Fr. Mohr*¹ a modifié la méthode précédente. Il prépare la liqueur arsénicale en dissolvant 4^{sr},95 d'acide arsénieux et 10 grammes de bicarbonate de sodium dans un litre d'eau; il prépare en outre une solution d'iode en dissolvant 1^{sr},7 d'iode dans une solution d'iodure de potassium et il étend le liquide à 2 litres. Le papier iodé est du papier d'amidon ioduré simple. Pour effectuer l'essai du chlorure de chaux, on procède de la manière suivante : on broie du chlorure de chaux avec un peu d'eau, ensuite avec une plus grande quantité, jusqu'à ce que toutes les particules du chlorure soient en suspension dans le liquide, puis on ajoute la solution d'acide arsénieux, jusqu'à ce qu'une goutte du mélange, déposée sur un papier d'amidon ioduré, ne produise plus de taches bleues, on ajoute ensuite une petite quantité de solution d'amidon et l'on titre jusqu'au bleu avec la solution d'iode. Si l'on a ajouté à 1 gramme de chlorure de chaux 72 c.c. d'arsénite de sodium, et si l'on a employé 0^{cc},2 de solution d'iode (dont le titre correspond volume à volume à celui de la solution arsénicale), il reste 72^{cc},8 d'arsénite de sodium. Le chlorure de chaux contient par conséquent 25,46 pour 100 de chlore actif, parce que chaque centimètre cube de la solution d'arsenic employée représente 0^{sr},00355 de chlore ($0,00355 \times 71,8 = 0,2546$).

Méthode de R. Wagner. D'après la méthode de *R. Wagner* (1859), l'essai du chlorure de chaux s'effectue *par voie iodométrique* : dans ce but, on précipite au moyen de la solution de chlorure de chaux précédente l'iode d'une dissolution peu concentrée d'iodure de potassium acidulée au dixième par l'acide chlorhydrique et l'on dose par l'hyposulfite de sodium l'iode précipité :



L'essai s'effectue de la manière suivante : avec 25 c.c. de solution d'iodure de potassium (1 : 8), on mélange 100 c.c. de la solution laiteuse de chlorure de chaux (= 1 gramme de chlorure de chaux) obtenue en dissolvant 10 grammes de chlorure de chaux dans un litre d'eau, et l'on ajoute de l'acide chlorhydrique étendu jusqu'à réaction acide. La solution claire et brun-foncé est titrée jusqu'à décoloration avec de l'hyposulfite de sodium (contenant 24^{sr},8 du sel pour 1 litre d'eau ; 1 centimètre cube de la dissolution correspond à 0^{sr},0127 d'iode ou à 0^{sr},00355 de chlore)².

¹ *Traité d'analyse chimique à l'aide de liqueurs titrées*, 2^e édition française, traduite par *C. Forthomme*, p. 341. Paris, 1875.

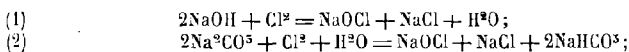
² *Fr. Mohr* a fait plusieurs fois des objections à mon procédé chlorométrique, bien qu'il soit depuis longtemps entré dans la pratique, ce qui ne peut pas être affirmé pour le procédé de *Penot-Mohr*. *Cl. Winkler* qui, en 1870, a soumis ma méthode à un examen rigoureux et sans idée préconçue, est arrivé à cette conclusion, « que le procédé chlorométrique de *R. Wagner*, qui surpasse tous les autres en simplicité et en élégance, mérite d'être employé généralement dans l'industrie ».

Degrés chlorométriques. En Allemagne, en Angleterre, en Russie et en Amérique on exprime la force du chlorure de chaux en *degrés*, qui représentent la richesse centésimale en chlore actif; en France (ainsi que dans quelques fabriques allemandes) les degrés indiquent le nombre de litres de gaz chlore à 0° et à la pression barométrique de 760 millimètres, qui peuvent être dégagés de 1 kilogramme du chlorure de chaux à essayer. Le tableau suivant indique les *degrés chlorométriques* pour la France et pour l'Allemagne (et l'Angleterre) :

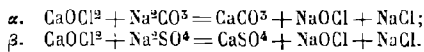
FRANCE	ALLEMAGNE
65	20,02
65	20,05
70	22,24
75	23,85
80	25,42
85	27,01
90	28,60
100	31,80
105	33,56
110	34,95
115	56,54
120	38,13
125	39,72
126	40,04

Pour calculer la richesse centésimale avec les degrés français on multiplie ces derniers par 0,318 (1 litre de gaz chlore pèse 3,18 grammes).

Chlorures alcalins. — Parmi les *chlorures* dits *alcalins* on emploie l'*hypochlorite de potassium* ou *chlorure de potasse* (*eau de Javel*) et la *combinaison de sodium* correspondante (*eau de Labarraque*). On prépare ces liquides décolorants (eaux à détacher) en faisant passer un courant de gaz chlore à travers une dissolution des alcalis caustiques (1) ou carbonatés (2) :

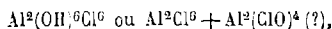


ou bien en lessivant du chlorure de chaux avec de l'eau et en traitant le liquide par le carbonate ou du sulfate de sodium; il se sépare du carbonate ou du sulfate de calcium, tandis que l'hypochlorite et le chlorure du métal alcalin restent en dissolution.

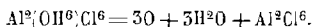


[Planeau (1876) obtint une eau de Javel beaucoup plus riche que celle préparée par les méthodes précédentes, en ajoutant du chlorure de chaux (1 kilogramme) à une dissolution froide de potasse (400 grammes de potasse et 3 litres d'eau); on agite, on laisse reposer et on décante.]

L'*hypochlorite d'aluminium* (chlorure d'alumine ou liqueur décolorante de Wilson),

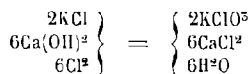


s'obtient en mélangeant une solution de chlorure de chaux avec du sulfate d'aluminium ; il agit uniquement en mettant de l'ozone en liberté, et il se produit du chlorure d'aluminium.



L'*hypochlorite de magnésium* (chlorure de magnésie, liquide décolorant de Ramsay ou de Grouvelle), préparé par décomposition du chlorure de chaux à l'aide du sulfate de magnésium, est comme la combinaison d'alumine un décolorant énergique. Pour le blanchiment des tissus fins il a (d'après les expériences de Jokisch) sur le chlorure de chaux l'avantage de ne pas agir en même temps comme une terre alcaline caustique. L'*hypochlorite de zinc* (sel décolorant de Varrentrapp) a été recommandé dans ces derniers temps comme un décolorant énergique ; on mélange du chlorure de chaux avec du sulfate ou du chlorure de zinc : dans le premier cas il se précipite du sulfate de calcium et de l'oxyde de zinc et il reste en dissolution de l'acide hypochloreux, qui, dans le second cas, est mélangé avec du chlorure de calcium. L'*hypochlorite de baryum* (chlorure de baryte), qui, mélangé avec de l'acide sulfurique étendu, donne de l'acide hypochloreux en même temps qu'un précipité de sulfate de baryum, est aussi digne d'attention.

Chlorate de potassium. — Le *chlorate de potassium* KClO^3 (contenant dans 100 parties 58,5 parties de potasse et 61,5 parties d'acide chlorique), qui cristallise en tables rhomboïdales, est un sel blanc, que l'on préparait autrefois en faisant passer un courant de chlore à travers une solution concentrée de carbonate de potassium, dont l'acide carbonique se dégageait et il se produisait une solution qui contenait du chlorate et du chlorure de potassium. Le chlorate de potassium cristallise le premier dans le liquide. L'eau-mère donne par évaporation du chlorure de potassium. Les cristaux de chlorate de potassium sont lavés avec de l'eau froide et purifiés par une nouvelle cristallisation. 100 kilogrammes de carbonate de potassium donnent 9 à 10 kilogrammes de chlorate. Maintenant on prépare ce sel d'après la méthode indiquée par Graham et perfectionnée par v. Liebig, méthode qui consiste à faire agir le gaz chlore sur un lait de chaux à une haute température ; il se produit du chlorure et du chlorate de calcium, et ce dernier est décomposé par du chlorure de potassium. La méthode ordinaire de préparation consiste à faire passer un courant de chlore dans un mélange de 1 molécule de chlorure de potassium et de 6 molécules d'hydrate de chaux, réduites en une bouillie claire avec de l'eau. En évaporant et en laissant ensuite refroidir la dissolution, le chlorate de potassium cristallise, tandis que le chlorure de calcium reste dans l'eau-mère.



On se sert dans ce but de l'appareil représenté par la figure 147. B, B.... sont des vases en grès producteurs de chlore, qui sont placés dans un bain-marie

ou dans un bain de chlorure de calcium. Par le tube de plomb FF le chlore passe d'abord dans le vase de plomb C maintenu froid, où il se dépouille de la vapeur d'eau et du liquide qui s'y trouve mêlé; par *g*, il arrive ensuite dans le vase à absorption A garni de plomb, dans lequel se trouve un lait de chaux. E est un agitateur de fer recouvert de plomb, *h* un tube pour emmener le gaz non absorbé et *d* un tube pour extraire le contenu du vase. Le lait de chaux est introduit chauffé à 50 ou 60° dans le vase A ou bien il y est chauffé par de la vapeur à cette température; sous l'influence du chlore, la température s'élève ensuite presque jusqu'au point d'ébullition. Malgré cette

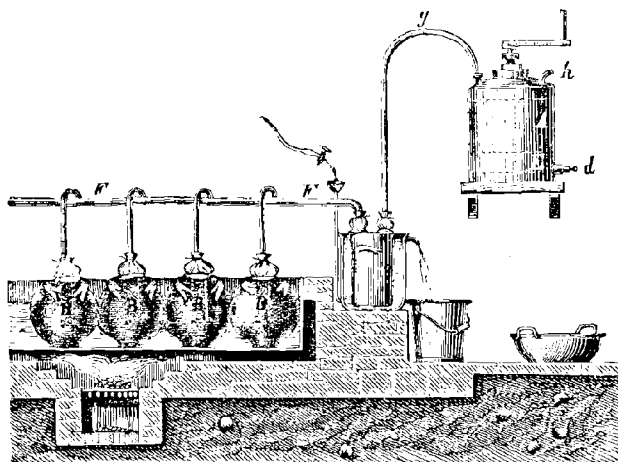


Fig. 147. — Appareil pour la préparation du chlorate de potassium.

haute température, il se produit toujours un peu de chlorure de chaux avec le chlorate de calcium. Dès que le chlore n'est plus absorbé, on abandonne le liquide trouble dans un réservoir en plomb ou seulement garni de plomb pour que les parties non dissoutes se déposent. On évapore le liquide clarifié dans des chaudières de plomb à 25 ou 30° B.; l'hypochlorite de calcium se transforme alors immédiatement en chlorate, on ajoute ensuite le chlorure de potassium dissous dans l'eau chaude, on évapore encore un peu et on laisse cristalliser. D'après le calcul, pour 2 parties $\frac{1}{4}$ de chaux employée, 1 partie de chlorure de potassium est nécessaire; cependant, on a coutume de prendre pour 3 parties de chaux 1 partie de chlorure de potassium.

En Angleterre, où est produite la majeure partie du chlorate de potassium qui se trouve dans le commerce, ce sel est préparé, d'après *G. Lunge*, de la manière suivante. On se sert pour la saturation du lait de chaux de deux cylindres en tôle revêtus de plomb communiquant ensemble et munis d'agitateurs. La communication des cylindres entre eux et avec l'appareil à chlore est établie à l'aide de tubes de façon que le contenu de l'un approche de l'état de saturation la plus forte, tandis que le chlore qui peut ne pas avoir été

absorbé le sera dans l'autre par de la chaux fraîche. Aussitôt que, dans le premier appareil, la saturation est complète, on remplace le contenu par un lait de chaux frais et l'on dirige le courant de chlore de manière que maintenant il pénètre d'abord dans le second vase. La solution de chlorure et de chlorate de calcium ainsi obtenue offre une couleur rouge-rose, qui d'après quelques auteurs est due à de l'acide permanganique, et qui, d'après d'autres (*Crace-Calvert, G. E. Davis*), se manifeste même en l'absence du manganèse¹. Et dans le fait, la coloration rouge-rose du liquide qui vient d'être mentionnée est également le signe de la saturation complète, lorsque le chlore employé est préparé sans peroxyde de manganèse, comme cela a lieu dans la fabrique de *Kunheim*, à Berlin, où l'on se sert, pour la fabrication du chlorate de potassium, du chlore obtenu par la méthode *Deacon*. Le liquide rouge, après clarification, est évaporé avec du chlorure de potassium, jusqu'à une densité de 1,28 et abandonné à cristallisation. L'eau-mère, séparée des cristaux qui se sont d'abord déposés, est de nouveau évaporée jusqu'à une densité de 1,55, et l'on obtient ainsi une seconde cristallisation de chlorate de potassium, mais peu abondante. Une partie (environ 12 pour 100) du chlorate de potassium reste toujours dans l'eau-mère, qui pour cette raison doit être traitée pour chlore. Les cristaux obtenus contiennent encore des impuretés consistant en chlorure de calcium et fer. Pour éliminer ces substances, on dissout le chlorate de potassium brut dans aussi peu d'eau bouillante que possible; on ajoute à 10 hectolitres de la solution 2 kilogrammes 500 de carbonate sodique, et après que le carbonate de calcium et l'oxyde de fer se sont déposés, on laisse cristalliser. Les cristaux séparés sont desséchés dans une étuve, les plus gros sont livrés tels quels au commerce, mais les plus petits sont pulvérisés entre des cylindres. Malgré toutes les précautions employées, cette opération donne quelquefois lieu à des explosions. Aussi, d'après *Lunge*, serait-il préférable de faire cristalliser le sel en l'agitant continuellement, afin de l'obtenir sous forme d'une fine poudre cristalline. Dans tous les cas, la purification serait plus facile, parce qu'on pourrait, de la poudre cristalline, éliminer les sels facilement solubles par un simple lavage à l'eau.

En faisant bouillir une dissolution de chlorure de chaux et en l'évaporant à sec, il se forme du chlorate de calcium qui est converti en chlorate de potassium par le carbonate ou le chlorure de potassium. Du chlorure de chaux ancien, qui a déjà perdu la plus grande partie de sa force décolorante, contient du chlorate de calcium et peut être encore employé avec avantage pour la fabrication du chlorate de potassium.

Tandis qu'en Angleterre on fabrique de grandes quantités de chlorate de

¹ [*Th. P. Blunt* (1876) attribue cette coloration à la présence de ferrate de calcium; mais des expériences récentes ont montré que la pierre calcaire et la craie employées pour la préparation de la chaux caustique ne sont jamais absolument exemptes de manganèse, de sorte que l'acide ferrique ne jouerait ici aucun rôle; d'ailleurs les solutions colorées en rouge-rose, examinées au microspectroscope, ont toutes donné le spectre d'absorption caractéristique du permanganate de potassium.]

potassium, il paraît qu'en Allemagne, où du reste on opère d'une manière analogue à celle qui vient d'être indiquée, cette branche de fabrication est peu rémunératrice. D'ailleurs plusieurs fabriques ont dû, dans ces derniers temps, cesser de préparer cette substance. D'après les expériences effectuées par *F. Hobrecker* (1874), 100 parties de chlorate de potassium exigent

4431,0 d'acide chlorhydrique (à 20° Baumé),
 772,0 de peroxyde de manganèse (à 65 pour 100),
 418,0 de chaux,
 72,7 de chlorure de potassium (à 92 pour 100),
 2262,0 de lignite.

Le chlorate de potassium cristallise en lamelles nacrées qui sont inaltérables à l'air, et solubles dans 16 parties d'eau à 15°, dans 8 à 55° et dans 1,6 à 100°; lorsqu'on chauffe le chlorate de potassium, il abandonne son oxygène, et lorsqu'on le broie avec des corps combustibles il donne lieu à une explosion très-vive. 1 kilogramme de chlorate de potassium, calciné au rouge intense ou chauffé avec 500 grammes de peroxyde de manganèse ou 1 kilogramme de peroxyde de fer, donne 594^{gr},2 ou 275 litres 1/2 d'oxygène. Il est employé principalement dans la pyrotechnie, il entre dans la composition de la pâte des capsules et des amorces des fusils à aiguille, c'est un élément de la poudre blanche ou américaine et d'autres mélanges explosifs¹. Il sert pour préparer les matières à allumer et le permanganate de potassium; et on l'emploie comme oxydant dans l'impression des tissus, par exemple pour la production du noir d'aniline, et depuis quelque temps on en consomme de très-grandes quantités pour la préparation des couleurs violettes avec la diméthylaniline. Pour la production du noir d'aniline, on ajoute aux couleurs à imprimer quelques centièmes de chlorate de potassium et l'on fixe la couleur après l'impression par de la vapeur d'eau à une haute pression (3 ou 4 atmosphères). A cette haute température il se produit une décomposition du chlorate de potassium en contact avec la substance organique, ce qui occasionne une oxydation et une destruction partielle de la matière colorante. Fréquemment la matière colorante devient sous l'influence de ce traitement plus vive et plus belle².

Perchlorate de potassium. — Depuis quelques années le *perchlorate de potassium* ($KClO_4$) est employé dans la pyrotechnie pour remplacer le chlorate de potassium, dont l'usage est dangereux. Les compositions d'artifice préparées avec ce sel produisent, à cause de la richesse plus forte de celui-ci en oxygène, un éclat plus grand et une lumière plus intense. Il se forme lorsqu'on chauffe avec précaution le chlorate de potassium, jusqu'à ce que

¹ Comme le mélange du chlorate de potassium avec des substances combustibles est une opération dangereuse, *H. Spréngel* (1874) emploie, pour éviter le frottement, des liquides combustibles (benzine, pétrole) qui, mis en contact avec des gâteaux ou des fragments poreux de chlorate de potassium, sont absorbés par ceux-ci tranquillement et sans aucun danger.

² En 1872, la production du chlorate de potassium s'est élevée dans la Grande-Bretagne et l'Irlande à 7,500,000 kilogr., représentant une valeur de 2 millions de francs.

la masse d'abord fluide soit devenue pâteuse et visqueuse, et par recristallisation dans l'eau bouillante il peut être facilement séparé du chlorure de potassium produit en même temps.

ALCALIMÉTRIE⁴

La *potasse* (qu'elle ait été préparée avec la cendre de bois, avec le charbon des vinasses de betteraves, avec le kelp, ou dans une fabrique de produits chimiques avec le chlorure de potassium de l'eau de la mer ou de la carnalite ou avec le sulfate de potassium de la kainite), est un mélange de carbonate de potassium avec d'autres sels de potassium ou de sodium, et la *soude* un mélange de carbonate de sodium avec des sels étrangers (principalement du sulfate de sodium et du sel marin). Dans la plupart des cas la valeur de ces deux corps est basée sur la quantité du carbonate alcalin qu'ils renferment. Depuis que l'on s'efforce de faire progresser l'industrie en s'appuyant sur des bases scientifiques, on a songé à découvrir un procédé au moyen duquel on puisse d'une manière facile et rapidement exécutable, et avec une exactitude suffisante pour les usages industriels, déterminer la richesse de la potasse en carbonate de potassium pur. La chimie offre pour cela deux voies différentes.

a. On peut déterminer la quantité d'acide qui est nécessaire pour neutraliser le carbonate de potassium;

b. On peut déterminer la quantité de l'acide carbonique qui peut être expulsé de la potasse par l'addition d'un acide fort.

Les deux procédés ne peuvent, on le comprend, être employés que si indépendamment du carbonate alcalin la potasse ne renferme pas d'autres carbonates. Toutes les méthodes qui ont pour but de déterminer la richesse de la potasse en carbonate de potassium sont appelées *méthodes potassimétriques*, et leur ensemble porte le nom de *potassimétrie*. On comprend aussi fréquemment sous la dénomination d'*alcalimétrie* les méthodes d'essai de la potasse et de la soude (*sodamétrie*.)

Méthode volumétrique. — D'après l'ancienne méthode employée d'abord par *Descroizilles* et perfectionnée plus tard par *Gay-Lussac*, et dont l'idée a été empruntée à *Richter*, la quantité d'hydrate d'acide sulfurique que l'on emploie pour expulser tout l'acide carbonique du carbonate de potassium de la potasse, est la mesure qui sert pour la détermination de la valeur de cette dernière substance. Les pesées, que d'ailleurs on a coutume d'employer dans les essais chimico-techniques, sont ici, autant que cela est possible, remplacées par des *mesures*, c'est pourquoi la méthode est nommée *méthode volumétrique*, ou, parce qu'on doit employer un acide ayant un *titre* exactement déterminé, *méthode par les liqueurs titrées*. On obtient l'*acide titré* en

⁴ Voy. *P. Bolley*, Manuel d'essais et de recherches chimiques, 2^e édition française, traduite par *L. Gautier*, p. 250 à 269. Paris, 1877.

mélangeant 100 grammes d'acide sulfurique pur d'une densité de 1,842 avec 1,000 grammes (= 1,000 centimètres cubes = 1 litre) d'eau distillée. Au lieu de peser cette quantité, on peut aussi mélanger 54^{cc},268 d'acide sulfurique avec 1 litre d'eau. 50 c. c. de l'acide titré sont suffisants pour transformer 4^{gr},807 de potasse en sulfate. Les burettes dont on se sert pour l'essai sont celles que l'on emploie ordinairement dans l'analyse par les liqueurs titrées. Avec l'acide titré on remplit jusqu'au 0 la burette qui est divisée en 100 demi c. c., on pèse ensuite 4^{gr},807 de carbonate de potassium, on dissout cette quantité dans l'eau bouillante et au moyen de la burette on ajoute l'acide titré, jusqu'à ce que la saturation soit achevée. Afin de pouvoir déterminer exactement le point de saturation, on colore en bleuâtre la solution de potasse avec un peu de teinture de tournesol; on ne cesse l'addition de l'acide titré que lorsque la dissolution a acquis une couleur rouge vineux. Du nombre des demi c. c. d'acide titré employés on déduit la richesse de la potasse essayée. Pour procéder avec une certitude complète, on retranche 1/2 degré de la quantité employée. Par conséquent, si l'on avait employé, par exemple, 60 demi c. c. pour la saturation de la potasse, la potasse serait à 59 degrés 1/2. Si, outre le carbonate de potassium, la potasse contient des sulfures, des sulfites et des hyposulfites, il se produit, dans cette méthode d'essai, des erreurs, qui pour les potasses ordinaires peuvent cependant ne pas être prises en considération. De la richesse centésimale en potasse caustique trouvée par l'analyse, on déduit la richesse centésimale en carbonate de potassium, en multipliant la première par 1,47. Si, par exemple, une potasse a une richesse en potasse caustique (K²O) de 50 pour 100, elle contient $50 \times 1,47 = 73,5$ pour 100 de carbonate de potassium.

Méthode de Mohr. — Mohr¹ a beaucoup perfectionné la méthode d'essai des potasses par les liqueurs titrées. Ces perfectionnements sont relatifs soit aux appareils, soit à l'acide titré. L'ancienne burette de Gay-Lussac a plusieurs inconvénients, qui se font sentir à chaque fois qu'on s'en sert. Avant tout, il est difficile de remplir l'instrument exactement jusqu'au 0; en outre, il n'est pas possible, quand on verse, de lire la quantité du liquide employé. Mohr fait disparaître ces inconvénients par l'emploi de l'acide oxalique cristallisé (C²H²O⁴, 2H²O = 126; 1/2 molécule = 63), qui se recommande pour cet usage par les avantages suivants: 1° il est fortement acide et n'est pas inférieur à l'acide sulfurique sous le rapport de son action sur la teinture de tournesol; 2° à l'état sec, il est inaltérable, il n'est ni déliquescent, ni efflorescent, et pour ces raisons il peut être pesé en quantité quelconque avec une grande exactitude; 3° sa dissolution peut être conservée sans altération et ne moisit pas comme la solution des acides tartrique et citrique; 4° dans les liquides chauds et bouillants il ne se volatilise pas. 63 grammes d'acide oxalique (= 1/2 molécule) sont dissous dans l'eau de manière que la dissolution ait exactement le volume de 1 litre. A cette liqueur acide titrée

¹ *Traité d'analyse chimique à l'aide de liqueurs titrées*, 2^e édition française, traduite par C. Forthomme, p. 75. Paris, 1875.

en correspond une deuxième qui consiste en une dissolution de potasse caustique (KOH). Cette dernière est titrée de telle sorte que lorsqu'on la mélange avec un égal volume d'acide oxalique titré, la dernière goutte de la solution de potasse fait passer du rouge au bleu la couleur de la teinture de tournesol ajoutée, ce qui est toujours produit par une seule goutte lorsque la solution est exempte d'acide carbonique. Pour un essai potassimétrique, on pèse en grammes $\frac{1}{20}$ de molécule de la potasse calcinée et anhydre, par conséquent 6^{gr},911 de potasse ou 5^{gr},32 de soude. Comme la liqueur titrée contient dans 1,000 c. c. $\frac{1}{2}$ molécule d'acide oxalique, 100 c. c. de ce liquide saturent exactement $\frac{1}{20}$ de molécule de l'alcali. On introduit la potasse, avec un peu de teinture de tournesol, dans un petit ballon et l'on y verse l'acide titré, qui décompose la potasse avec effervescence. La couleur passe du bleu au violet et l'effervescence devient plus faible. On porte maintenant le liquide à l'ébullition, et l'on ajoute encore de l'acide titré, jusqu'à ce que la couleur soit devenue tout à fait rouge pelure d'oignon, on ajoute une nouvelle quantité d'acide titré, de manière qu'il y en ait un excès et un nombre entier de centimètres cubes. L'alcali est maintenant certainement sursaturé; en faisant bouillir et agitant le liquide, en soufflant dans le ballon et enfin en aspirant avec un tube de verre on enlève les dernières traces d'acide carbonique. Le point de saturation est maintenant dépassé d'environ 2 à 5 centimètres cubes et il doit être déterminé exactement. Dans ce but, on remplit jusqu'au zéro avec de la potasse caustique une pipette graduée par dixièmes de centimètre cube, et l'on en fait tomber goutte à goutte le contenu dans le liquide alcalin rouge, pendant que l'on imprime à celui-ci un mouvement de rotation. La couleur passe maintenant rapidement du rouge clair au violet et ensuite subitement au bleu clair. On lit les centimètres cubes de potasse caustique employés et on les retranche des centimètres cubes d'acide titré; le reste donne la richesse centésimale en carbonate de potassium pur. 3^{gr},45 = $\frac{1}{40}$ de molécule de potasse ont employé, par exemple, 56 c. c. d'acide titré et 3 c. c. de potasse caustique titrée = 33 c. c. d'acide titré = 66 pour 100 de carbonate de potassium (parce que, n'ayant employé que $\frac{1}{4}$ de molécule au lieu de $\frac{1}{20}$, on a dû doubler les centimètres cubes de l'acide pour obtenir la richesse centésimale).

Méthode de Fresenius et Will. — Parmi les procédés potassimétriques, qui reposent sur la détermination de la quantité d'acide carbonique qui peut être expulsée de la potasse par addition d'un acide fort, celui de *Fresenius* et *Will* tient le premier rang. L'appareil employé pour cela est représenté par la figure 148. On introduit la potasse pesée dans le ballon A que l'on remplit ensuite jusqu'au tiers avec de l'eau; B est rempli à moitié avec de l'acide sulfurique anglais ordinaire. Le tube *a* est fermé à son extrémité *b* par une boule de cire. Les bouchons sont ensuite mis en place et l'appareil est pesé. On aspire maintenant un peu d'air par le tube *d*, et l'on raréfie par conséquent l'air dans tout l'appareil. Il en résulte que l'acide sulfurique qui se trouve en B s'élève au sommet du tube *c* et s'écoule dans le ballon A.

L'acide carbonique qui se produit en A ne peut se dégager qu'à travers l'acide sulfurique, où il abandonne toute son eau. Lorsque, après avoir aspiré plusieurs fois, il ne se dégage plus d'acide carbonique sous l'influence d'une nouvelle quantité d'acide sulfurique, on enlève la cire de l'extrémité du tube *a* et l'on aspire en *d*, jusqu'à ce que tout l'acide carbonique qui remplissait encore l'appareil soit remplacé par de l'air. On laisse refroidir l'appareil, on le sèche et on le pèse, après avoir replacé la boule de cire sur *a*. Comme la diminution de poids doit être nécessairement égale au poids de l'acide carbonique dégagé, cette diminution fait connaître la quantité de l'acide carbonique, et par conséquent aussi celle du carbonate de potassium qui correspond à celui-ci. Il est clair que la méthode précédente doit subir certaines modifications en rapport avec la composition de la potasse. Tous les sels

qui contiennent des acides volatils doivent, s'ils se rencontrent dans la potasse, constituer une source d'erreur; le carbonate de calcium ne doit pas ici être pris en considération, parce que si ce sel est présent, il peut être séparé par un simple traitement de l'essai avec de l'eau. Au contraire, si la potasse contient du sulfure de potassium, un sulfite ou un hyposulfite, on ajoute à l'essai une petite quantité de chromate jaune de potassium; l'hydrogène sulfuré aussi bien que l'acide sulfureux sont décomposés par ce sel au moment où ils deviennent libres et tous les produits (sulfate de chrome, eau et soufre) qui prennent naissance restent dans le ballon. Si la potasse contenait de la potasse caustique, comme cela a lieu pour les potasses de l'Amérique du Nord, le procédé indiquerait une richesse en potasse trop faible. Dans ce cas, qui se rencontre rarement pour les potasses allemandes et russes, on humecte préalablement la potasse avec du carbonate d'ammonium, on la dessèche et la calcine.

Expression de la valeur commerciale. — Comme la potasse est extrêmement hygroscopique, il ne suffit pas, pour déterminer exactement sa valeur commerciale, d'indiquer uniquement combien de carbonate de potassium s'y trouve contenu; cette indication doit se rapporter à la potasse anhydre et l'on doit en outre savoir combien d'eau elle renferme. Pour connaître la teneur en eau, on chauffe une quantité pesée de potasse, 10 grammes par exemple, dans une petite capsule de tôle au-dessus d'une lampe à alcool ou à gaz ou d'un feu de charbon, jusqu'à ce que toute l'eau soit expulsée, ce que l'on reconnaît lorsqu'un disque de verre maintenu au-dessus de la capsule ne se couvre plus d'humidité; cinq minutes sont en général suffisantes pour cette opération. La perte de poids, exprimée en décigrammes, indique la teneur centésimale en eau. 66^{er},23 de cette potasse

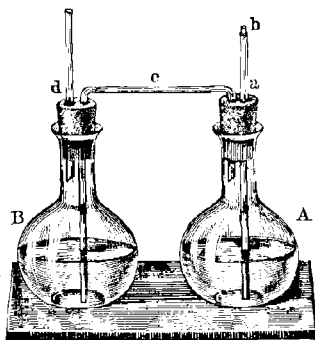


Fig. 148. — Appareil de Fresenius et Will.

ainsi desséchée sont pris et ensuite traités comme il a été dit précédemment. Comme 6^{re},29 de carbonate de potassium et 4^{re},84 de carbonate de sodium, s'ils étaient des carbonates purs, contiennent exactement 2 grammes d'acide carbonique, chaque quantité de 2 centigrammes de perte indique 1 pour 100 de carbonate. Si dans l'essai d'une potasse la perte de poids de l'appareil s'élevait à 1,64 (= 164 centigr.), cette potasse contiendrait $164/2 = 82$ pour 100 de carbonate de potassium. Pour les usages scientifiques, il serait suffisant d'exprimer en centièmes les résultats ainsi obtenus, et par exemple de dire une potasse contient dans 100 parties :

Carbonate de potassium.	82
Sels étrangers.	8
Eau	10
	100

Mais pour les transactions commerciales et pour la représentation de la valeur commerciale (*titre*) cette méthode est incommode, parce que la potasse attire l'humidité et que sa composition varie avec sa teneur en eau. C'est pourquoi *Will* et *Fresenius* ont indiqué une autre méthode beaucoup plus convenable, qu'il serait désirable de voir admettre partout. Dans cette méthode, l'indication de la richesse centésimale de la potasse se rapporte toujours à l'état anhydre; cette richesse centésimale est représentée par le numérateur invariable d'une fraction, dont le dénominateur variable indique la teneur variable en eau. Supposons que l'on veuille indiquer qu'une potasse à l'état anhydre contient 60 pour 100 de carbonate de potassium, on écrit alors 60/100; si maintenant on admet qu'elle a attiré assez d'humidité pour que 100 kilogr. pèsent 105 ou 109 kilogr., on a dans le premier cas 60/105 et dans le second 60/109. Par conséquent, le prix de la potasse est fixé par le fabricant d'après ce mode de désignation, et la richesse de la marchandise est désignée par une fraction, dont le numérateur indique la teneur en carbonate de potassium, tandis que le dénominateur 100 désigne l'absence d'eau. De la potasse à 60/100 coûte par exemple 75 fr. Le dénominateur, qui augmente avec la proportion d'eau absorbée, indique immédiatement au marchand quelle quantité de la marchandise hydratée doit lui être livrée pour le même prix. Si de la potasse à 60/100 devient par absorption d'eau à 60/105 ou à 60/109, 105 ou 109 kilogr. ne coûteront que 75 fr. Il est évident que ce mode de désignation, tout en étant aussi simple, est beaucoup plus sûr que l'ancien. Toute espèce de doute est ainsi éloignée, tout malentendu prévenu. Le marchand, s'il peut se confier dans la probité du fabricant, n'a besoin que d'effectuer une détermination d'eau, pour juger de la valeur réelle de la marchandise à acheter, en d'autres termes, il n'a besoin que de vérifier le dénominateur de la fraction, parce que ce nombre est variable, et il regarde comme exact le numérateur invariable. En général, on indique la richesse de la soude en degrés. En France, les degrés indiquent la richesse centésimale en carbonate de sodium, et en Angleterre la richesse centésimale en soude caustique. Comme maintenant

le carbonate de sodium se compose pour 100 parties de 58,6 parties de soude et de 41,4 parties d'acide carbonique :

80°	français =	46°,9	anglais.
86°	— =	50°,9	—
96°	— =	52°,8	—

Procédé de Grüneberg pour la détermination de la valeur des potasses. — Les méthodes d'essai des potasses mentionnées précédemment offrent un grave inconvénient; en effet, dans ces méthodes on ne tient pas compte de la soude qu'elles renferment et on ne s'occupe guère de la qualité des sels potassiques. Et cependant ces derniers ont pour l'industriel une valeur très-variable; le carbonate de potassium vaut plus que le chlorure de potassium, et ce dernier moins que le sulfate de potassium. Il n'y a par conséquent rien autre chose à faire, lorsqu'il s'agit de déterminer la valeur d'une potasse, que d'exécuter une analyse complète, c'est-à-dire de doser chaque sel qui s'y trouve contenu, de fixer pour chaque sel une valeur centésimale et ensuite de réunir ces valeurs en un total représentant la valeur du produit. Par l'emploi de l'analyse volumétrique cela est maintenant facile. La marche de la méthode décrite par *H. Grüneberg* est la suivante : on cherche la richesse alcalimétrique de la potasse à essayer d'après le procédé de *Gay-Lussac*, on détermine le chlore avec l'azotate d'argent et l'acide sulfurique avec l'azotate de plomb. La potasse est séparée à l'état de bitartrate, qui fait connaître la quantité de cette base. Tout le chlore trouvé est calculé sous forme de chlorure de potassium, et tout l'acide sulfurique à l'état de sulfate de potassium; le reste de la potasse qui n'est pas combiné avec le chlore et avec l'acide sulfurique, abstraction faite de petites quantités négligeables de silicate de potassium, qui est trouvé à l'état de carbonate, est sous forme de carbonate de potassium et calculé sous cette forme. Le carbonate de potassium ainsi déterminé est retranché du carbonate de potassium trouvé par l'alcalimétrie, et le reste est transformé en carbonate de sodium suivant la proportion 69,1 : 55,0.

AMMONIAQUE ET SELS AMMONIACAUX

Généralités sur l'ammoniaque. — L'ammoniaque se trouve toute formée dans l'air et à l'état de sels ammoniacaux dans quelques minéraux; elle se rencontre aussi en assez grande quantité dans les produits volcaniques. La plus grande partie de l'ammoniaque et des sels ammoniacaux qui est employée dans l'industrie, est cependant extraite par distillation sèche de la houille (par traitement des eaux ammoniacales des fabriques de gaz); on retire des quantités d'ammoniaque relativement faibles des produits secondaires des fabriques de noir d'os et de prussiate de potassé, de l'urine putréfiée, par transformation de certains éléments des betteraves à sucre et par

L'action de la vapeur d'eau surchauffée sur certaines combinaisons du cyanogène. L'extraction de l'ammoniaque par réduction de l'acide azotique, des gaz des hauts fourneaux et enfin des eaux d'égouts des grandes villes mérite également d'être mentionnée. Les sources d'ammoniaque utilisées par l'industrie sont les suivantes :

- α. Sources minérales.*
1. Carbonate d'ammonium naturel.
 2. Préparation des sels ammoniacaux dans l'extraction de l'acide borique.
 3. Chlorure d'ammonium d'origine volcanique.
 4. Ammoniaque préparée avec l'acide azotique dans la purification de la soude.
 5. Ammoniaque préparée avec l'azote et l'acide azotique.
 6. — — l'azote de l'air.
 7. — — certaines combinaisons cyaniques.
- β. Sources organiques.*
8. La houille fournit de l'ammoniaque :
 - a. Dans la distillation sèche en vue de la préparation du gaz d'éclairage;
 - b. Dans sa transformation en coke;
 - c. Dans son emploi comme combustible.
 9. Ammoniaque de l'urine putréfiée.
 10. — extraite par distillation des os et d'autres substances animales.
 11. — extraite du jus de betteraves.

L'ammoniaque, AzH^3 , se compose de 1 volume d'azote et de 3 volumes d'hydrogène, qui se sont condensés en 2 volumes de gaz ammoniac; c'est un gaz incolore, qui possède l'odeur pénétrante que l'on connaît et une saveur alcaline brûlante. L'eau absorbe, à 15°, 727 volumes de gaz ammoniac et, à 0°, 1,050; l'ammoniaque liquide (esprit de sel ammoniac, hydroxyde d'ammonium) ainsi obtenue a un poids spécifique de 0,824 (= 31,5 pour 100 AzH^3). Mais pour les usages industriels et pharmaceutiques un liquide moins concentré est plus convenable et d'une conservation plus facile; on prépare presque exclusivement l'ammoniaque avec un poids spécifique de 0,960 (= 9,75 pour 100 AzH^3). Le tableau suivant indique la relation qui existe entre le poids spécifique de l'ammoniaque liquide et sa richesse en gaz ammoniac :

POIDS SPÉCIFIQUE	AzH^3 POUR 100	POIDS SPÉCIFIQUE	AzH^3 POUR 100
0,875	32,50	0,959	10,0
0,824	31,50	0,961	9,5
0,900	26,00	0,963	9,0
0,905	25,59	0,965	8,5
0,925	19,54	0,968	8,0
0,932	17,52	0,970	7,5
0,947	15,46	0,972	7,0
0,951	12,0	0,974	6,5
0,955	11,5	0,976	6,0
0,955	11,0	0,978	5,5
0,957	10,5		

Le gaz ammoniac se dissout aussi en grande quantité dans l'alcool. L'am-

moniaque a de nombreuses applications industrielles; ainsi, par exemple, on l'emploie pour extraire l'orseille des lichens, le carmin de la cochenille, pour mouiller le tabac dans la fabrication du tabac à priser, pour enlever au gaz d'éclairage l'acide carbonique et l'hydrogène sulfuré, pour saponifier les graisses et les huiles, pour fabriquer le prussiate de potasse avec le sulfure de carbone, d'après le procédé de *Gélis*, pour dissoudre l'argent (le chlorure d'argent) des minerais; elle sert aussi comme antichlore dans le blanchiment, ainsi que dans les fabriques de laques et de couleurs pour l'extraction de l'indigo¹, etc. En ce qui concerne l'emploi de l'ammoniaque pour l'extraction du cuivre de ses minerais sulfurés, *G. Barruel* a émis, en 1852, l'idée que ce métal pouvait, sans grillage préalable, être extrait des minerais (pyrite cuivreuse, cuivre gris) au moyen de l'ammoniaque. Dans ce but, il faut faire traverser par un courant d'air le minerai finement pulvérisé et mélangé avec de l'ammoniaque. Le cuivre se dissoudrait complètement et resterait après la distillation du liquide ammoniacal à l'état d'oxyde de cuivre sous forme de lamelles noires micacées; *v. Hauser*, en essayant cette méthode, n'a pas obtenu des résultats satisfaisants. *Schönbein* a étudié les réactions qui se produisent dans l'extraction du cuivre par l'ammoniaque, et il a trouvé que ce n'est pas l'ammoniaque qui dissout le cuivre des minerais à l'état d'oxyde, mais plutôt l'acide azoteux formé par oxydation de l'ammoniaque. Relativement à l'application pratique de la méthode précédente, on a trouvé dans des expériences effectuées dans la vallée du Rhin, que l'ammoniaque, bien que l'on ait travaillé dans des vases hermétiquement clos, ne pouvait être récupérée qu'en partie. *Von Liebig* a cherché à expliquer ce phénomène en se basant sur l'observation de *Way* (qui, en réalité, a été faite par *Bronner* de Wiesloch, près Heidelberg); il pense que les éléments argileux du cuivre schisteux employé dans la vallée du Rhin enlèvent l'ammoniaque à la dissolution, absolument comme cela a lieu pour la terre arable. L'emploi de l'ammoniaque pour l'extraction du cuivre se trouve ainsi jugé, parce qu'il n'existe aucun moyen pour empêcher son absorption par la poudre du minerai. La propriété des terres riches en argile et des mélanges de composition analogue d'enlever de leur solution aqueuse l'ammoniaque et les sels ammoniacaux, ne doit jamais être perdue de vue dans les applications industrielles de l'ammoniaque. Lorsqu'il s'agit de dissoudre le cuivre contenu sous forme de malachite et d'azurite dans les minerais, la richesse en chaux de ceux-ci étant considérable, on peut employer l'ammoniaque (aussi bien caustique que carbonatée) avec succès, comme l'ont montré les expériences de *Langsdorf* à Thal-Itter. L'emploi de l'ammoniaque pour la fabrication directe de la soude avec le sel marin (*procédé par l'ammoniaque*) d'après la méthode de *Schlösing* et *Rolland* et de *E. Solvay* présente une très-grande importance (voy. p. 424).

L'emploi de l'ammoniaque pour la *production artificielle de la glace*,

¹ A Java (d'après des indications au chimiste belge *J. Sasser*), on ajoute à la masse en fermentation, au lieu de la chaux, de l'ammoniaque, et l'on obtient ainsi un produit plus pur (*M. Seidel*).

d'après le procédé *Carré*, mérite aussi d'être mentionné ; le principe de cette méthode de fabrication de la glace est le suivant : au moyen de la chaleur on expulse de sa dissolution aqueuse le gaz ammoniac, que l'on recueille immédiatement dans un condensateur suffisamment solide et qu'on liquéfie par refroidissement et pression. Si, après l'expulsion du gaz ammoniac, on place le vase dans de l'eau froide, il se produit un vide dans l'appareil et il s'ensuit une nouvelle évaporation de l'ammoniaque liquide renfermée dans le condensateur, qui est de nouveau absorbée par l'eau contenue dans le vase. Mais pour reprendre son état gazeux, l'ammoniaque doit absorber une grande quantité de chaleur, qu'elle enlève à ce qui la touche immédiatement, et c'est ce qui produit l'abaissement de température nécessaire pour la production de la glace. [L'appareil lui-même se compose d'une chaudière cylindrique A ou générateur (fig. 149 et 150) et d'un vase

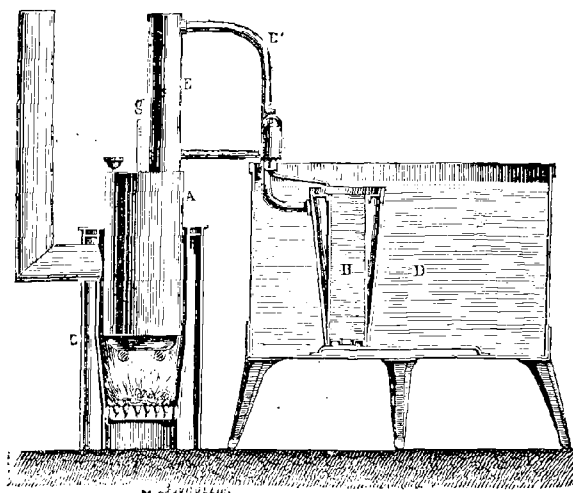


Fig. 149. — Appareil Carré pour la fabrication de la glace; liquéfaction de l'ammoniaque.

conique B ou congélateur placé dans un grand bac contenant de l'eau D. Ces deux vases communiquent entre eux par les tubes E et E'. Le générateur A est rempli aux trois quarts avec de l'ammoniaque du commerce à 22° et placé dans un fourneau G (fig. 149). En élevant peu à peu la température à l'aide d'un feu de charbon, la dissolution ammoniacale laisse dégager son gaz, qui passe, par les tubes E et E', dans le congélateur B. Ce dernier et les tubes E et E' faisant avec le vase une enceinte parfaitement close, l'ammoniaque ne peut sortir, et, comme le congélateur n'offre qu'une très-petite capacité, elle arrive à une pression considérable, sous laquelle elle se liquéfie. On est certain que tout le gaz ammoniac de la chaudière est dégagé, lorsque le thermomètre *y* marque 150°. Cette première opération terminée, on retire la chaudière A du feu et on retourne l'appareil comme dans la figure 150, de

façon que le congélateur soit à l'air libre et la chaudière dans le bac D. L'ammoniaque liquéfiée dans le vase B reprend alors rapidement l'état gazeux et distille en A, où elle est absorbée de nouveau par l'eau refroidie. Dans le vase conique se trouve un tuyau (fig. 149) aux parois duquel l'ammoniaque emprunte la chaleur qui lui est nécessaire pour repasser à l'état gazeux ; si donc on place dans ce tuyau un moule *d* en fer-blanc (fig. 150),

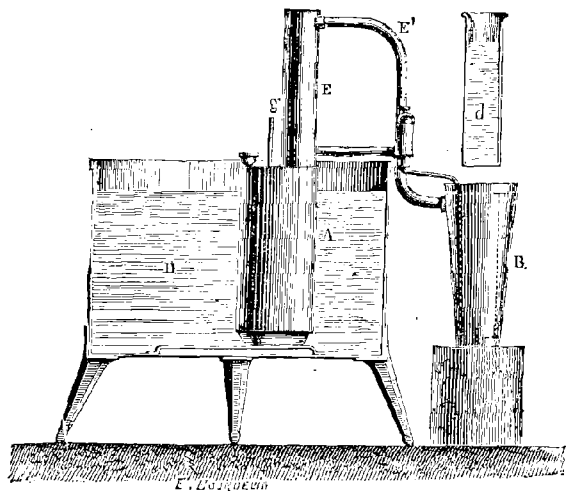


Fig. 150. — Appareil Carré pour la fabrication de la glace; congélation de l'eau par le retour de l'ammoniaque à l'état gazeux.

rempli d'eau aux trois quarts, cette eau se congèlera presque instantanément. Le gaz ammoniac qui s'est redissous dans l'eau de la chaudière A, reproduit la solution ammoniacale primitive et peut ainsi servir indéfiniment. Cet appareil fournit environ 5 kilogr. de glace par kilogramme de charbon brûlé¹.

Enfin, on ne doit pas passer sous silence la proposition faite par *Fournier*, d'employer le gaz ammoniac pour s'assurer de l'imperméabilité des tuyaux de conduite pour le gaz d'éclairage. Dans ce but, on fait passer ce dernier à travers de l'ammoniaque, avant de le faire arriver dans le tuyau de conduite. Il suffit maintenant, le bec étant fermé, de promener dans toute la longueur du tuyau une baguette imbibée d'acide chlorhydrique ou du papier rouge de tournesol, pour découvrir s'il y a des fuites, que du reste l'odeur est souvent suffisante pour faire reconnaître. — Pour ce qui est de l'importance de l'ammoniaque et des sels ammoniacaux en général, nous pouvons dire qu'elle augmente de jour en jour, non-seulement en ce qui concerne leur emploi en agriculture et en tant que l'ammoniaque est un corps

¹ [*Mignon* et *Rouart* construisent maintenant, d'après les mêmes principes que le petit modèle qui vient d'être décrit, un grand appareil Carré qui fonctionne d'une manière continue et permet de fabriquer à l'heure 400 kilogr. de glace, avec une consommation de 1 kilogr. de charbon pour 8 à 10 kilogr. de glace, suivant les dimensions de l'appareil.]

indispensable pour la formation du salpêtre, mais encore parce que cette base est dans beaucoup de cas employée à la place de la potasse pour certains usages industriels.

Dans ces derniers temps, le gaz ammoniac a été aussi employé comme *moteur*. Le principe sur lequel reposent les *machines mues par le gaz ammoniac* consiste à expulser par la chaleur le gaz d'une solution aqueuse d'ammoniaque. On fait agir le gaz dans une machine à piston, qui est disposée exactement comme une machine à vapeur munie de condensateurs. Lorsque le gaz ammoniac a agi dans le cylindre, il est absorbé par de l'eau froide. Des machines de ce genre ont été construites par *v. Waeyenberch* et d'autres. *A. Tellier* a proposé le gaz ammoniac pour faire le vide dans des tonneaux; *Fromont* a construit des pompes mues par le gaz ammoniac. Le télégraphe pneumatique de *Tomasin* et *Michel* (1873) est également basé sur le grand pouvoir dissolvant de l'eau pour l'ammoniaque. Les boîtes contenant les télégrammes ne sont pas mises en mouvement dans les tubes par de l'air raréfié ou comprimé, mais à l'aide du gaz ammoniac; dans ce but, on fait arriver sous une pression convenable du gaz ammoniac à une extrémité du tube derrière les boîtes, et devant celles-ci on fait absorber le gaz par de l'eau.

Préparation de l'ammoniaque. — On prépare l'ammoniaque en décomposant à chaud le sel ammoniac ou le sulfate d'ammonium par la chaux caustique et en faisant absorber par de l'eau froide le gaz ammoniac qui se dégage. Dans la pratique, la chaux est toujours employée en excès; on prend parties égales de sel ammoniac et de chaux. Dans certaines opérations chimico-techniques, il se dégage du gaz ammoniac en grande quantité, ainsi, par exemple, dans la préparation du carbonate d'ammonium par sublimation d'un mélange de sel ammoniac et de craie, opération dans laquelle pour 100 parties de carbonate d'ammonium obtenues, environ 14 parties de gaz ammoniac deviennent libres et peuvent être recueillies dans l'eau. *R. Wagner* a fait remarquer que dans certaines conditions locales la fabrication de l'ammoniaque (destinée aux usages industriels) peut être combinée avec celle du blanc de baryte (sulfate de baryum); dans ce but, on précipite à l'état de blanc de baryte à l'aide de la baryte caustique l'acide sulfurique d'une dissolution de sulfate d'ammonium, et l'on sépare le liquide clair du précipité.

Pour préparer en grand l'ammoniaque, on emploie le dispositif représenté en coupe par la figure 151. L'appareil producteur du gaz est une chaudière en fonte *A*, qui est fixée dans un fourneau jusqu'au point où commence l'hémisphère qui la surmonte. Une plaque de fer maintenue avec des vis et lutée avec un mastic de minium ferme le col de la chaudière; à travers cette plaque passe un tube de fer *m*, qui conduit le gaz ammoniac dans le laveur *B*. Ce dernier est un vase de tôle fermé établi dans une cuve de bois, et dont l'ouverture supérieure est traversée par un large tube *o*, dans lequel pénètre le tube abducteur *m*. Le laveur doit seulement contenir assez d'eau pour que l'extrémité des tubes *n* et *o* plonge dans ce liquide, parce

que dans le cours de l'opération une assez grande quantité de vapeur d'eau provenant de la chaudière vient se condenser dans ce vase. Dans la chaudière on introduit 100 parties de chaux éteinte et réduite avec de l'eau en un lait peu épais; lorsque le lait de chaux s'est complètement refroidi, on ajoute 100 parties de sel ammoniac pulvérisé ou de sulfate d'ammonium, en ayant soin de brasser le lait de chaux avec une baguette de fer. Lorsque le couvercle de la chaudière a été vissé et luté, on commence à

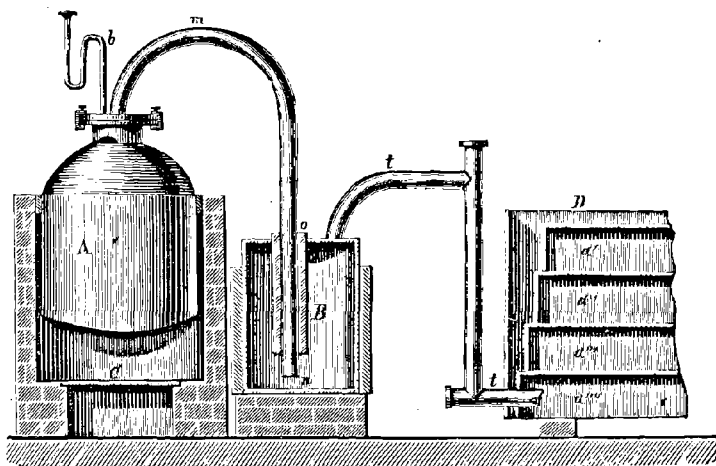


Fig. 151. — Appareil pour la préparation de l'ammoniaque.

faire le feu sur la grille C. Le manomètre à mercure *b*, qui se trouve sur le couvercle de la chaudière permet d'observer la marche du dégagement. Le gaz ammoniac passe par le tube *t* du laveur dans l'appareil à absorption D imaginé par *Brunnquell*, et que l'on doit recommander partout où l'on opère sous une faible pression. Cet appareil se compose d'une grande caisse et de quatre plus petites *a'*, *a''*, *a'''*, *a''''*, dont les ouvertures sont tournées par en bas, et placées l'une sur l'autre. Le fond de ces dernières caisses est muni d'orifices occupant alternativement l'un des côtés étroits de chaque boîte. La grande boîte est remplie avec de l'eau. Si maintenant le gaz ammoniac arrive par le tube *t* dans la boîte *a''''*, il se répand au-dessous de celle-ci en formant une bulle prenant un accroissement de plus en plus grand (à peu près comme les bulles d'air au-dessous de la glace), jusqu'à ce qu'elle ait atteint les orifices par lesquels le gaz s'élève en bulles isolées, pour reproduire le même phénomène sous le fond de la deuxième, de la troisième et de la quatrième boîte. La grande boîte est placée dans une cuve de bois parcourue par un courant d'eau destiné à la refroidir. La chaudière de fonte A a une capacité telle qu'elle peut contenir 20 kilogr. de sulfate d'ammonium et 80 litres d'eau. L'opération est terminée lorsque le fond de la chaudière est chauffé au rouge sombre et que le mercure du manomètre occupe le niveau le plus bas. Le liquide

qui se trouve dans le vase laveur B peut être employé pour délayer la chaux éteinte destinée à une autre opération. Depuis quelque temps on prépare de grandes quantités d'ammoniaque (destinée à des usages industriels) au moyen de l'eau du gaz provenant de la fabrication du gaz d'éclairage, en distillant ce liquide avec de l'hydrate de chaux (voyez plus loin).

Les recherches de *H. Rose*, de *Persoz* et de *Rammelsberg* ont montré que le chlorure de calcium absorbe le gaz ammoniac et le restitue lorsqu'on le chauffe ; *Knab* a cherché à appliquer cette propriété pour l'emmagasinage du gaz ammoniac. Tandis que l'ammoniaque la plus forte ne contient que 25 pour 100 AzH³, la préparation de *Knab* en renferme 50 pour 100. Au point de vue du transport la proposition de *Knab* n'est pas sans intérêt.

Sources minérales de l'ammoniaque. — Avant de décrire la préparation des sels ammoniacaux avec les os, la houille et l'urine, nous parlerons brièvement des *sources minérales de l'ammoniaque*, dont quelques-unes ont déjà acquis une importance industrielle.

1° Le *carbonate d'ammonium naturel* se trouve en grande quantité dans les dépôts de guano du Pérou, du Chili et de la côte occidentale de la Patagonie. Il a été importé pour la première fois en Allemagne comme article de commerce en l'année 1848. L'analyse d'un échantillon a donné 20,44 d'ammoniaque, 54,55 d'acide carbonique, 21,54 d'eau et 21,54 de substances insolubles, et d'après cette analyse l'ammoniaque se trouve à l'état de bicarbonate (AzH³) HCO³.

2° L'extraction du *sulfate d'ammonium naturel* comme produit accessoire de la fabrication de l'acide borique en Toscane a acquis depuis quelques années une extension considérable. Les suffioni contiennent indépendamment de l'acide borique, des sulfates de potassium, de sodium, d'ammonium, de rhubidium, etc. Une expérience effectuée à Travale montre combien est grande la quantité de ces substances. Quatre suffioni n'ont pas donné, dans l'espace de 24 heures, moins de 5,000 kilogr. de sel, se composant de 150 kilogr. d'acide borique, de 1,500 kilogr. de sulfate d'ammonium, de 1,750 kilogr. de sulfate de magnésium, de 750 kilogr. de sulfate de fer et de sulfate de manganèse, etc. L'ammoniaque est probablement un produit de décomposition des corps organiques azotés qui se rencontrent en grande quantité dans les montagnes de la Toscane. La terre qui entoure les lagunes contient du sulfate d'ammonium en grande quantité ; en combinaison avec les sulfates de fer, de sodium et de magnésium, ce sel forme la *boussingaultite*, minéral découvert par *Bechi*.

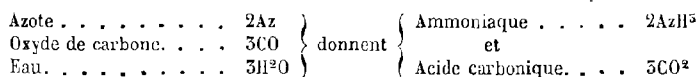
3° Les sels ammoniacaux *d'origine volcanique* offrent peu d'importance pour l'industrie. Le sulfate d'ammonium se trouve sous le nom de *mascagnin* comme produit de sublimation du Vésuve et de l'Etna. Il en est de même pour le sel ammoniac, qui se rencontre plus fréquemment et quelquefois en grande quantité ; ainsi il s'est trouvé, par exemple, à l'Etna, dans les années 1655 et 1669, en quantité telle qu'il a pu être recueilli et mis en vente

dans les villes de Catane et de Messine. Le courant de 1852 déposa une assez grande quantité de sel ammoniac pour que le guide du géologue *Élie de Beaumont* pût en le recueillant gagner une somme suffisante pour l'entretien de sa vie.

4° Dans un grand nombre d'opérations chimiques ayant pour but la fabrication de produits minéraux il se forme de l'ammoniaque, mais le plus souvent la quantité de cette base n'est pas suffisante pour que son extraction paraisse avantageuse. C'est ce qui a lieu, par exemple, dans la *préparation de la soude caustique* (voy. page 431), et dans la purification de celle-ci par le nitrate de sodium. La quantité d'ammoniaque qui se dégage dans ces dernières opérations est si considérable que la condensation de l'alcali semble rémunératrice ; dans ce cas on n'aurait qu'à faire communiquer la chaudière qui sert pour l'évaporation de la lessive avec une colonne à coke ordinaire. Lorsqu'on prépare l'arséniure de sodium en dissolvant de l'acide arsénieux dans une lessive de soude, en évaporant à sec la dissolution d'arsénite de sodium et en chauffant le résidu mélangé avec du nitrate de sodium, il se produit également de grandes quantités d'ammoniaque.

5° On a aussi cherché à obtenir l'ammoniaque comme *produit accessoire de la fabrication de l'acide sulfurique*, en transformant en ammoniaque les vapeurs nitreuses qui se dégagent. D'après *W. Neath*, on fait passer ces vapeurs mélangées avec de la vapeur d'eau à travers une cornue chauffée au rouge et remplie de morceaux de charbon de bois. L'ammoniaque qui se dégage est recueillie à la manière ordinaire dans de l'acide sulfurique. Il n'est pas probable que la méthode précédente puisse être employée avec avantage pour la condensation et l'utilisation des vapeurs qui se dégagent des chambres de plomb, parce que l'absorption des vapeurs nitreuses par l'acide sulfurique ne laisse rien à désirer ; cependant, dans certaines circonstances, elle pourrait peut-être être appliquée dans les fabriques de produits chimiques, ainsi, par exemple, pour la préparation de la nitrobenzine dans les fabriques d'aniline, de l'acide picrique, etc.

6° Les nombreuses tentatives pour transformer directement l'azote de l'air en ammoniaque n'ont conduit jusqu'à présent à aucun résultat pratique. Le procédé proposé par *Fleck* est peut-être digne d'attention ; il consiste à faire passer un mélange d'azote, d'oxyde de carbone et de vapeur d'eau sur de l'hydrate de chaux chauffé au rouge ; il se forme de l'ammoniaque et de l'acide carbonique :



7° L'utilisation *indirecte* de l'azote atmosphérique pour la production de l'ammoniaque est plus importante. D'après le procédé proposé par *Marguerite*, on prépare d'abord du *cyanure de baryum* et on en expulse l'azote à 300° à l'état d'ammoniaque au moyen d'un courant de vapeur. D'après le

brevet anglais, on calcine dans un creuset du carbonate de baryum avec 20 ou 30 pour 100 de goudron de houille, afin de diviser la masse et la rendre poreuse. Après avoir ainsi préparé de la baryte, on laisse refroidir le mélange carbonifère, et on l'introduit dans une cornue d'argile ou de fer. On fait ensuite arriver un courant d'air, que l'on a préalablement saturé avec de la vapeur d'eau, en le faisant passer sur de l'eau en ébullition. Si l'on a soin de maintenir constamment le mélange à la température de 300°, il se dégage une abondante quantité d'ammoniaque, parce que l'azote du cyanure de baryum qui se produit d'abord est expulsé sous forme d'ammoniaque. Le baryte qui reste sous forme de carbonate est de nouveau employée. La pratique ne s'est pas encore prononcée sur la valeur de la méthode précédente. A cette occasion, nous mentionnerons le dégagement d'ammoniaque qui se produit lorsque la soude brute sort du four, et qui se continue jusqu'au refroidissement de la masse. Cette ammoniaque se forme sans doute par l'action de l'air humide sur les cyanures alcalins, qui se trouvent dans la soude brute en quantité considérable. Dans la fabrique de produits chimiques de *Kuhlmann*, à Lille, des expériences ont été effectuées dans le temps sur ce mode de production d'ammoniaque. La formation de l'ammoniaque dans les hauts fourneaux alimentés avec du coke doit aussi être indiquée; si l'on considère que, d'après *Bunsen* et *Playfair*, le haut fourneau Alfreton produit chaque jour au moins 112 kil. 350 de cyanure de potassium, et que, dans ce même haut fourneau, on peut extraire par jour des gaz du gueulard 107 kilogrammes de sel ammoniac, sans augmenter beaucoup la dépense et sans apporter le moindre trouble dans l'opération, il est présumable que cette ammoniaque est un produit de décomposition des cyanures qui se forment dans le haut fourneau.

Sources organiques de l'ammoniaque. — Les *sources organiques* de l'ammoniaque sont pour l'industriel beaucoup plus importantes que les sources minérales, et parmi celles-là la *houille* occupe le premier rang. La houille cède sous forme d'ammoniaque son azote, qui en moyenne forme 0,75 pour 100 du poids du charbon séché à l'air, dans trois applications de ce produit :

α. Dans la distillation sèche en vue de la *préparation du gaz d'éclairage* : dans ce cas l'ammoniaque se rend dans l'eau de condensation ou eau du gaz, qui consiste essentiellement en une dissolution aqueuse de sesquicarbonate d'ammonium. Cette source d'ammoniaque est extrêmement abondante. A Londres seulement on distille annuellement 1 million de tonnes de houille pour la fabrication du gaz d'éclairage. En admettant qu'il soit possible d'extraire tout l'azote à l'état de sel ammoniac, on obtiendrait environ 9,723,000 kilogrammes de ce sel comme produit annuel.

β. Dans la transformation de la houille en coke il se forme également de l'ammoniaque que l'on a récemment essayé de transformer aussi en sels ammoniacaux. Après de nombreuses expériences demeurées sans résultats, on est parvenu dernièrement dans la grande usine à coke d'Alais (Gard), à extraire avec avantage des sels ammoniacaux. Dans l'usine à coke de la So-

ciété de carbonisation de la Loire, près Saint-Etienne, on extrait dans le four à coke de *Knab* de grandes quantités de sels ammoniacaux. Nous ferons remarquer, à cette occasion, qu'en présence de l'importance toujours croissante des couleurs de goudron, on devrait abandonner l'ancienne méthode de préparation du coke, et imaginer un nouveau procédé permettant l'extraction de la benzine indispensable à l'industrie des couleurs de goudron et facilitant celle des sels ammoniacaux.

γ. Dans l'emploi de la houille comme combustible, une partie de l'azote de cette matière se dégage sous forme d'ammoniaque. Bien que les conditions dans lesquelles la houille brûle le mieux et le plus complètement dans un foyer soient précisément celles dans lesquelles la formation de l'ammoniaque est empêchée, et que la condensation de l'ammoniaque des gaz de la fumée offre de grandes difficultés, de nombreuses tentatives ont cependant été faites pour résoudre ce problème si important pour l'industrie. Il est difficile d'enlever l'ammoniaque aux gaz de la combustion en faisant passer ceux-ci sur du plâtre, du sulfate de fer, du protochlorure de manganèse, du lignite en poussière et des substances analogues; aussi semble-t-il avantageux de faire en sorte que pendant la combustion même de la houille, l'ammoniaque se transforme en un sel facilement condensable, en chlorure par exemple, et s'échappe sous cette forme avec les gaz de la combustion. Dans ce but, la houille est humectée avec une dissolution de chlorure de magnésium, telle que l'eau mère des salines et du traitement de la carnallite. L'acide chlorhydrique dégagé du chlorure de magnésium par la chaleur de combustion, se combine avec l'ammoniaque qui prend en même temps naissance et forme du sel ammoniac. Les gaz de la combustion sont amenés de la cheminée dans une chambre (peut-être à l'aide d'un appareil à épuisement) où se dépose le sel ammoniac, qui est purifié par sublimation. *Kuhlmann* procéda de la manière suivante avec les vapeurs mélangées aux gaz de combustion de la houille qui s'échappent du four dans lequel on brûle les os : avant leur arrivée dans la cheminée, il les fit passer dans un grand réservoir de pierre, où une solution de chlorure de manganèse était continuellement élevée à l'aide d'une sorte de roue à godets et versée sous forme de pluie. Du liquide contenant du sel ammoniac, on extrayait ensuite ce produit. Cependant le résultat ne répondit pas à ce qu'on attendait, parce que la suie qui se déposait rapidement devenait un obstacle pour l'absorption¹.

Extraction de l'ammoniaque des eaux du gaz. — Les indications précédentes montrent que les résultats des efforts tentés dans le but d'utiliser, sous forme d'ammoniaque, l'azote de la houille dans la préparation du coke, et dans l'emploi de cette matière comme combustible, n'ont ac-

¹ [*E. Solvay* a indiqué récemment (1875) un procédé de fabrication artificielle de l'ammoniaque basé sur les mêmes principes : sur du coke imprégné d'un chlorure décomposable (chlorure de baryum, de calcium, de magnésium) et chauffé à l'incandescence dans une espèce de cubilot, il fait passer un courant d'air et de vapeur d'eau, et il recueille les produits de la combustion qui renferment du chlorure d'ammonium.]

tuellement pour l'industrie qu'une importance secondaire; mais il n'en est pas de même pour la *distillation sèche de la houille*, en vue de la fabrication du gaz d'éclairage, qui constitue la source d'ammoniaque la plus importante qui existe. Dans la distillation de la houille, il se forme, indépendamment des produits gazeux qui constituent le gaz d'éclairage, des vapeurs qui après leur condensation se présentent sous forme de goudron et d'eau du gaz ou de condensation. Cette dernière consiste essentiellement en une solution aqueuse de sesquicarbonate d'ammonium, qui contient en outre du sulfure d'ammonium et du cyanure d'ammonium, avec de petites quantités de sulfocyanure d'ammonium et de sel ammoniac. En outre elle est toujours colorée et rendue impure par des particules goudronneuses.

L'eau de condensation n'a pas, on le comprend, une richesse constante en ammoniaque; cette richesse dépend du degré d'humidité de la houille, de la teneur en azote de celle-ci et de la température à laquelle la distillation est effectuée. Plus la température est élevée et plus longtemps elle a agi, plus est grande la quantité d'azote qui est expulsée à l'état d'ammoniaque, ainsi que celle qui est transformée soit en aniline, chinoline, lépidine, etc., soit en cyanogène. La houille telle qu'elle est employée dans les fabriques de gaz (avec environ 5 pour 100 d'eau hygroscopique) contient 0,75 pour 100 d'azote; 100 kilogr. d'une houille de ce genre peuvent par conséquent dans des circonstances favorables fournir seulement 910 grammes d'ammoniaque¹. En moyenne on a trouvé que 1 mètre cube d'eau du gaz donne au moins 50 kilogr. de sulfate d'ammonium sec, de telle sorte que pour la préparation de 100 kilogr. de ce sel 20 hectolitres d'eau du gaz sont nécessaires².

L'ammoniaque de l'eau du gaz peut être extraite de diverses manières. Dans les localités où l'on a des débouchés pour le sel ammoniac impur

¹ D'après A. W. Hofmann (Report by the Juries, London, 1855, p. 57), la houille ne donne même, lorsqu'on la distille, que 1/3 de son azote; 2/3 restent dans le coke. Cependant il n'existe pas d'expériences exactes sur ce point.

² D'après A. Wagner, de Manich (1871), l'eau de condensation d'une grande fabrique de gaz qui se sert de houilles de Saarbrück et de Bohême (environ 10,000,000 de kilogr. par an), contenait :

Dans le réservoir commun	0,76 p. 100 AzH ³ .
— le barillet	0,19 —
— le condenseur au commencement de la charge.	0,52 —
— le condenseur une heure après la charge	2,00 —
— le laveur.	2,43 —

Ces chiffres montrent combien il est irrationnel de traiter pour ammoniaque l'eau de condensation du réservoir commun.

La fabrique de gaz mentionnée plus haut obtient annuellement 1,000,000 de kilogr. d'eau de condensation, avec une moyenne de 0,7 pour 100 AzH³. On obtient ainsi par an 7,000 kilogr. d'ammoniaque, ou environ 70,000 kilogr. d'ammoniaque liquide, d'un poids spécifique de 0,96. Comme il est important pour l'épuration du gaz d'absorber l'ammoniaque aussi complètement que possible et qu'une condensation aussi grande que possible augmente beaucoup la valeur des eaux de condensation, les fabriques de gaz (d'après M. Seidel, 1875) livrent depuis quelque temps ce liquide avec une teneur en ammoniaque beaucoup plus élevée qu'autrefois.

(ou le sulfate d'ammonium) et du combustible à bas prix, on peut neutraliser directement l'eau du gaz par l'acide chlorhydrique et ensuite évaporer le liquide. Ce procédé est mis en pratique, par exemple, dans une fabrique de sel ammoniac de Liverpool, où pendant l'hiver on prépare environ 15,000 kilogrammes de sel ammoniac brut par semaine. Dans les localités où on emploie pour la préparation du gaz de la houille contenant du chlorure de sodium, l'ammoniaque se trouve contenue dans l'eau du barillet, en partie à l'état de chlorure, qui peut alors être extrait avec facilité (*Gerlach et R. Gasch, 1872*).

Dans la plupart des cas, l'eau du gaz est soumise à une distillation afin

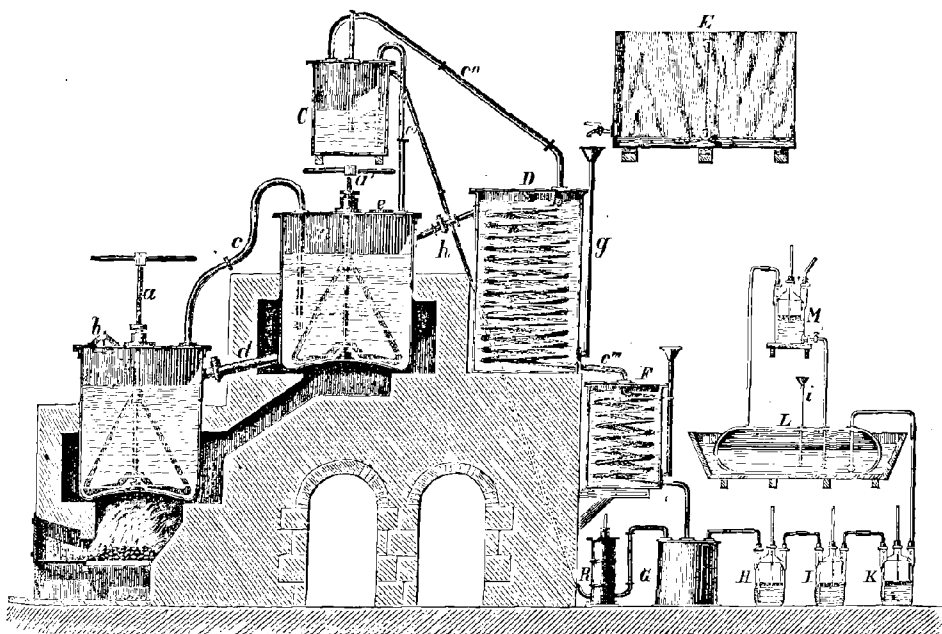


Fig. 152. — Appareil de Mallet pour le traitement des eaux du gaz.

d'en éliminer le carbonate d'ammonium, qui est transformé soit en sulfate d'ammonium (comme dans l'appareil construit par *Mallet*), soit en ammoniaque (comme dans l'appareil de *Rose*).

Appareil de Mallet. — L'appareil de *Mallet*, employé dans plusieurs grandes fabriques de gaz, est représenté en coupe verticale par la figure 152. Le principe de cet appareil est le suivant : de la vapeur d'eau est amenée dans un grand vase rempli avec de l'eau du gaz ; la vapeur déplace l'ammoniaque pure ou carbonatée, suivant qu'on a ou qu'on n'a pas ajouté préalablement de la chaux, et cette ammoniaque arrive dans un liquide acide, où elle est convertie en sulfate d'ammonium. Il se compose de deux (ou trois) chaudières A et B en tôle forte disposées en gradins. A est placée di-

rectement sur le foyer, et son couvercle est muni d'un tuyau de plomb *c*, qui plonge dans la deuxième chaudière B, laquelle est chauffée par la chaleur perdue du foyer. Chaque chaudière porte un trou d'homme *b* et *e* et un appareil agitateur *a* et *a'*. Les deux chaudières A et B communiquent entre elles non-seulement par *c*, mais encore par le tuyau *d*, au moyen duquel l'eau du gaz épuisée peut être amenée de B en A, pour être retirée de A à l'aide d'un tube muni d'un robinet (qui n'est pas visible dans le dessin). Ces deux chaudières sont remplies d'eau du gaz additionnée d'un lait de chaux. L'ammoniaque est mise en liberté, et il se forme du carbonate et du sulfure de calcium, qui restent dans l'eau après l'expulsion de l'ammoniaque. Les eaux du gaz, déjà chaudes, arrivent du réfrigérant D dans les deux chaudières au moyen du tuyau *h*. Le réfrigérant D est alimenté par le réservoir E, dont le liquide s'écoule dans le tube à entonnoir *g*. Le gaz ammoniac qui se dégage de la chaudière A passe avec un courant de vapeur dans la chaudière B, il échauffe l'eau du gaz qui se trouve dans cette dernière, et en chasse l'ammoniaque. Le gaz passe de B par le tube *c'* dans l'appareil laveur C et de là par le tube *c''* dans le réfrigérant D, où il est refroidi avec de l'eau du gaz, et enfin, par le tube *c'''*, dans le réfrigérant F, que l'on alimente avec de l'eau ordinaire. L'eau condensée dans les deux réfrigérants et le gaz ammoniac arrivent dans le vase G; au moyen de la pompe R le liquide est amené de ce vase dans le vase C, duquel on le fait écouler de temps en temps dans la chaudière B pour en chasser une seconde fois l'ammoniaque. Le gaz ammoniac non condensé passe du vase G dans un appareil de *Woulf*. Le premier flacon H contient de l'huile d'olives, qui doit retenir les hydrogènes carbonés mélangés avec l'ammoniaque, le flacon I une lessive de soude pour dépouiller le gaz de tous les corps étrangers, enfin le flacon K est rempli à moitié avec de l'eau pure. De ce dernier flacon laveur le gaz ammoniac se rend dans un grand vase L garni de plomb, contenant de l'acide sulfurique étendu, si l'on veut préparer du sulfate d'ammonium, ou de l'eau, si c'est de l'ammoniaque liquide que l'on veut obtenir. Le vase L est refroidi avec de l'eau, et il est muni d'un tube à entonnoir *i* pour verser l'acide, et d'un autre tube qui conduit le gaz non absorbé dans le vase M rempli d'eau. Lorsque la neutralisation est achevée, le contenu du vase à saturation est évaporé à cristallisation.

Appareil de Rose. — Lorsqu'il s'agit de préparer de l'ammoniaque liquide, on peut recommander l'appareil construit par *Rose*, de Schönigen, près de Brunswick, que la figure 153 représente en coupe verticale. Cet appareil se compose de la chaudière A chauffée directement, des caisses B et C, qui sont chauffées par les tubes condensateurs *d*, *e* et *f*; D, E et F sont des vases à absorption qui communiquent avec les condensateurs au moyen du tuyau *g*, et dont les deux derniers sont en communication l'un avec l'autre au moyen des filtres à gaz G et H. L'eau du gaz préalablement chauffée dans B et C peut être amenée dans la chaudière par les tubes *m* et *l* munis de robinets, tandis que l'eau du gaz froide n'arrive pas dans la chaudière, mais toujours dans les deux réfrigérants B et C. La chaudière est remplie aux deux

tiers avec l'eau du gaz à laquelle on ajoute de l'hydrate de chaux. Les filtres à gaz G et H en fer-blanc communiquent ensemble au moyen du tube de plomb K, et sont chargés avec du charbon de bois fraîchement calciné, qui enlève au gaz qui le traverse toutes les matières empyreumatiques. Le vase à absorption D contient de l'acide chlorhydrique, les deux autres (E et F) de l'eau pure. Lorsque la chaudière, les caisses B et C et les vases à absorption sont chargés et que les filtres à gaz sont en place, on commence à chauffer sous la chaudière A ; le gaz ammoniac mélangé avec de la vapeur d'eau perd dans les condensateurs *e* et *f* une partie de son eau qui retombe dans la chaudière. Dans le liquide de la chaudière on plonge un étui en fer-blanc *b* rempli avec de la limaille de laiton, au milieu de laquelle est placé

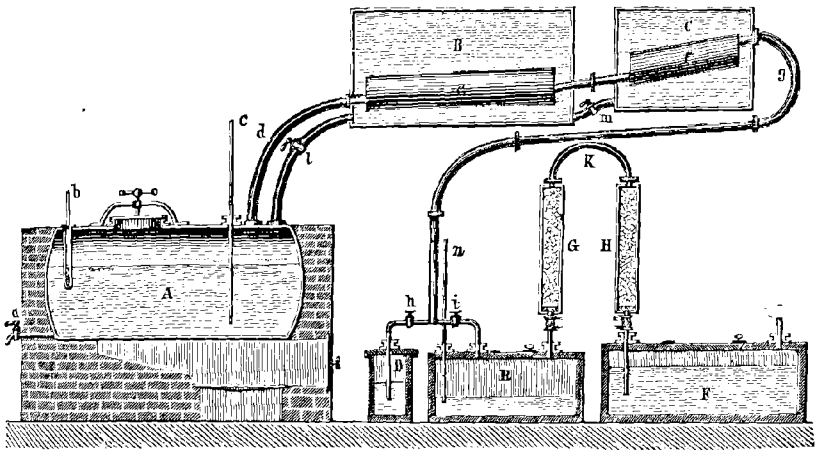


Fig. 153. Appareil de Rose pour le traitement des eaux du gaz.

un thermomètre. Dès que la température a atteint 92 ou 94°, on ouvre le robinet *h* et l'on ferme le robinet *i*, qui jusque-là était ouvert, afin que le gaz ammoniac arrive dans l'acide chlorhydrique du vase D. Lorsque les filtres à gaz où l'ammoniaque a été purifiée ont été remplacés par des nouveaux, on ferme *h* et l'on fait arriver de nouveau le gaz par *i* dans E, et de là par les filtres à gaz G et H, dans le principal vase à absorption F. Les filtres à gaz sont renouvelés aussitôt que la température de la chaudière A s'es élevée à 96, 98 et 100°. Quand la température a atteint 105° (en supposant le point d'ébullition de l'eau dans le lieu où on opère = 100°), toute l'ammoniaque du liquide contenu dans A s'est dégagée et on laisse écouler celui-ci par le robinet *a*. La chaudière est chargée de nouveau avec de la chaux et de l'eau du gaz préalablement chauffée dans les caisses B et C. Pendant que la température s'élève peu à peu dans la chaudière A à 105°, la caisse B s'échauffe à 90° et la caisse C à 25 ou 32°. Le vase F contient 120 à 150 litres d'eau, qui est transformée en ammoniaque d'un poids spécifique de 0,910 à 0,920. L'appareil décrit précédemment, dans lequel on peut contrôler la grandeur

de la pression gazeuse au moyen des tubes de sûreté *c* et *n*, peut, dans les fabriques de gaz, être disposé de manière que les eaux de condensation à odeur infecte puissent, au moyen de tubes de fonte, être dirigées d'abord dans des citernes cimentées et fermées, et ensuite dans les caisses B et C, ce qui permet d'effectuer le traitement sans aucune gêne pour le voisinage.

Appareil de Lunge. — L'appareil indiqué par *G. Lunge* est bien préférable au précédent. *a* (fig. 154) est la chaudière distillatoire, *h* le tube de dégagement s'adaptant au serpentín *c*, qui est placé dans le vase *d* en tôle (ou mieux en bois revêtu de plomb) rempli avec de l'eau ammoniacale. Le tube

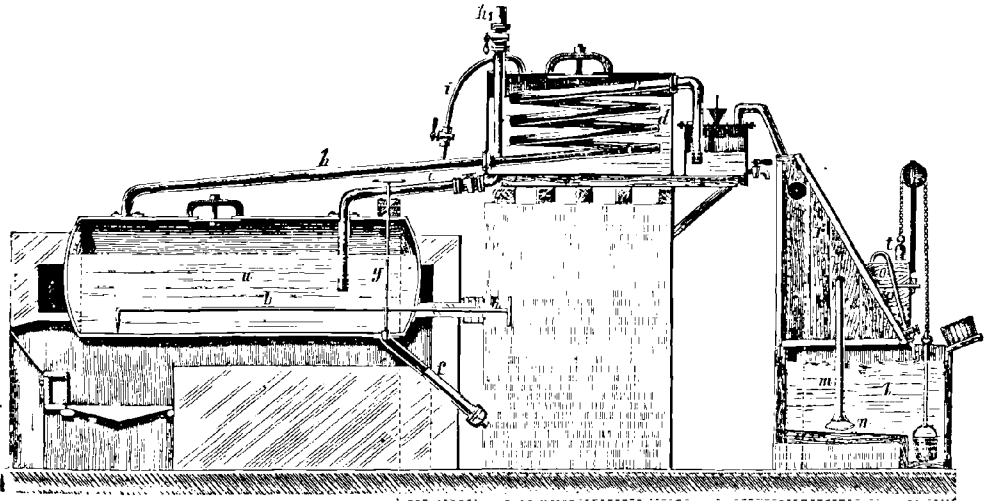


Fig. 154. — Appareil de Lunge pour le traitement des eaux du gaz.

c muni d'un robinet permet de faire écouler le contenu de *d* dans *a*, quand après la fin de l'opération ce dernier a été vidé. Le tube de vidange *f* est disposé de manière qu'il ne puisse pas être bouché par la chaux et qu'on puisse toujours le nettoyer sans difficulté; *g* est la soupape conique ou à boulet, qui ferme le tube de vidange pendant l'opération. L'agitateur *h* en forme de râteau sert pour empêcher la chaux d'adhérer au fond de la chaudière et pour la brasser avant de vider celle-ci. *k* est un tube destiné au remplissage du vase *d*, *i* un autre tube qui met en communication le vase *d* avec le tube *h*; il est muni d'un robinet que l'on ouvre lorsque le liquide de *d* est trop chaud, ce qui permet aux vapeurs produites en *d* de se dégager et celles-ci, en passant par *i*, vont vers *h* et *c* avec les vapeurs provenant de la chaudière *a*. En continuant leur marche, les vapeurs arrivent dans le laveur *k*, que l'on peut remplir avec un lait de chaux; on pourrait aussi mettre dans ce vase du charbon de bois par exemple, et dans ce cas il faudrait, à la place de l'entonnoir, pratiquer une ouverture plus large. Les vapeurs parviennent encore dans le vase à absorption *l*, qui est en bois revêtu de plomb. Le plomb ne

doit pas être soudé, mais les bords des différentes feuilles qui garnissent le vase doivent être unis par fusion à l'aide de la flamme du gaz oxyhydrogène. Le gaz pénètre par le tube de plomb *m* terminé inférieurement en *n* en forme d'entonnoir ; au-dessous de ce tube se trouve une capsule de plomb. L'emploi de cette capsule constitue un perfectionnement, parce que la portion du fond de plomb où viennent crever les bulles gazeuses est très-rapidement détruite. On ne peut pas recourber en haut le tube de plomb, parce qu'il se boucherait trop facilement. *o* est un petit vase revêtu de plomb et ouvert par en haut dans lequel on vide les bombonnes d'acide ; l'acide coule ensuite par le siphon *p* muni d'un robinet de verre dans le vase à saturation *l*, et on règle sa quantité de manière que le liquide conserve toujours le même degré d'acidité. Les vapeurs qui se dégagent sont recueillies dans le dôme *r* et sont conduites au moyen d'un large tuyau (ponctué dans la figure) dans la cheminée la plus proche, ou mieux dans un foyer. On peut aussi amener les carneaux de la chaudière *a* sous le fond de *l*, qui alors ne doit pas être en bois, mais en fer ; mais cela est à peine nécessaire, parce qu'une quantité de sel très-abondante se dépose en *l*. Par l'ouverture placée à droite, on fait tomber le sel du fond incliné dans une cavité, où se trouve un seau de plomb percé de trous ; lorsque celui-ci est plein de sel, on l'élève au moyen de la chaîne et de la poulie représentées dans la figure, ce qui peut être fait sans peine au moyen du contre-poids *t* ; on le laisse égoutter quelques instants et ensuite on le vide dans des paniers d'osier, dont un certain nombre se trouve sur le bord du vase *l*. On procède du reste comme avec l'appareil de *Rose* ; seulement, il n'y a pas besoin d'évaporation, parce que toutes les eaux mères retombent en *l*.

Afin d'expulser l'ammoniaque, on insuffle quelquefois de l'air dans le liquide chauffé (d'après les indications de *Braby* et *J. Baggs*). Quelques fabricants anglais se servent (d'après *Seidel*) d'appareils analogues au laveur des usines à gaz, dans lesquels l'eau du gaz coule de haut en bas, tandis que de la vapeur d'eau arrive par le bas ; l'efficacité de ce procédé est douteuse, parce que ces fabricants ne peuvent pas du tout employer de chaux, ou seulement d'une manière peu convenable.

Dans la fabrique de *Van der Elst* et *Matthes*, à Amsterdam, l'eau de condensation de la plupart des usines à gaz hollandaises est traitée de la manière suivante pour sulfate d'ammoniaque. L'eau est distillée au moyen de la vapeur dans des chaudières en tôle qui contiennent 35 à 50 hectolitres de liquide ; la vapeur est fournie par cinq générateurs ayant chacun une force de 50 chevaux. Les chaudières distillatoires sont placées à la même hauteur, et chaque paire forme un appareil dans lequel on peut distiller alternativement, parce que les chaudières sont en communication à l'aide de tubes à robinets. Les combinaisons ammoniacales volatiles sont d'abord distillées sans addition de lait de chaux, et ensuite on introduit au moyen de la vapeur la quantité de lait de chaux nécessaire pour la décomposition des sels fixes. Les produits de la distillation arrivent d'abord dans un collecteur et de là dans de grands récipients con-

tenant de l'acide sulfurique, où l'ammoniaque est absorbée sans la moindre perte. Les vapeurs aqueuses en excès, auxquelles sont mélangées de grandes quantités d'hydrogène sulfuré et d'acide carbonique, sont entraînées des récipients dans une cheminée particulière munie d'un dispositif pour la combustion de l'hydrogène sulfuré. Avant d'arriver dans la cheminée, ces vapeurs parcourent de longs tuyaux, à l'aide desquels les eaux du gaz sont préalablement échauffées à 50 ou 60°. On réalise ainsi une grande économie de combustible, et en outre on a l'avantage de précipiter la grande quantité de vapeur d'eau qui accompagne l'hydrogène sulfuré, ce qui facilite beaucoup la combustion du gaz. La production annuelle de la fabrique de *Van der Elst* et *Matthes* s'élève à environ 200,000 kilogr. de sulfate d'ammonium.

Toutes les fabriques qui traitent les eaux du gaz sur une grande échelle sont obligées de veiller avec le plus grand soin aux émanations nuisibles qui se produisent nécessairement dans cette industrie. Lorsque des dispositions convenables font défaut, non-seulement les voisins sont fortement incommodés par la quantité considérable d'hydrogène sulfuré qui se dégage, mais encore les ouvriers eux-mêmes sont atteints de violentes ophthalmies. Les progrès réalisés dans cette direction consistent essentiellement dans le perfectionnement des brûleurs (pour la destruction de l'hydrogène sulfuré), et la construction de cheminées avec tirage énergétique. La *Compagnie parisienne d'éclairage et de chauffage par le gaz*, qui, dans trois établissements, produit annuellement 3 millions de kilogr. de sulfate d'ammonium, et en outre de grandes quantités d'ammoniaque caustique, a décrit dans un mémoire particulier les dispositions qu'elle a adoptées pour l'amélioration de ses usines au point de vue hygiénique. Nous devons encore mentionner comme un perfectionnement important les soupapes de sûreté, dont maintenant on ne manque jamais de munir les chaudières distillatoires. Bien que ces appareils, avec une marche normale, ne travaillent qu'à une faible pression, il peut cependant se produire de diverses manières des obstructions dans les tuyaux par lesquels les gaz se dégagent, lesquelles peuvent donner lieu à des explosions, comme cela est arrivé, par exemple, en 1867, dans l'établissement de *Van der Elst* et *Matthes*, à Amsterdam, et dans celui de *Kunheim et Cie*, à Berlin. Avec l'emploi des soupapes, ce danger n'est plus à craindre.

Ammoniaque extraite de l'urine putréfiée. — *L'urine putréfiée* est une source importante d'ammoniaque. Lorsque des matières organiques azotées entrent en putréfaction, il se forme toujours de l'ammoniaque, et si le corps organique est une substance protéique, il se transforme partie en carbonate d'ammonium, partie en sulfure d'ammonium; si, au contraire, le corps organique est exempt de soufre, et il n'y a que les substances de ce genre qui peuvent être employées pour la préparation de l'ammoniaque, il ne se produit que du carbonate d'ammonium. C'est ce qui a lieu dans la putréfaction de l'urine, où l'urée, $\text{CH}^{\text{Az}}\text{N}_2\text{O}$, passe à l'état de carbonate d'ammonium en absorbant de l'eau. *L'urine putréfiée* est employée telle quelle, par exemple

pour désuinter la laine et pour dégraisser le drap, ou bien elle est soumise à la distillation. Le produit de celle-ci se nomme *esprit d'urine*.

L'appareil qui convient particulièrement pour cette distillation est celui qu'emploie *Figuera* dans sa fabrique de Bondy, près Paris. Le contenu des latrines et des cloaques de Paris, dépoté à la Villette, est, au moyen de pompes colossales, envoyé dans un tuyau qui, longeant le canal de l'Ouercq, vient à quelques kilomètres de distance déboucher dans de vastes réservoirs établis près de Bondy, au milieu de la forêt de ce nom. Au bout de quelque temps, il se sépare dans ces réservoirs une masse solide qui, après fermentation et dessiccation, est livrée au commerce sous le nom de *poulrette*. On fait écouler dans d'autres bassins le liquide assez clair qui surnage ce dépôt. On nomme ce liquide *eaux vannes*. Les eaux vannes, à leur arrivée dans les bassins, ne renferment que peu d'ammoniaque, mais il s'en forme une grande quantité dès qu'elles entrent en putréfaction. Au bout d'un mois environ, le liquide est bon à *distiller*. L'appareil de *Figuera* (fig. 155) consiste

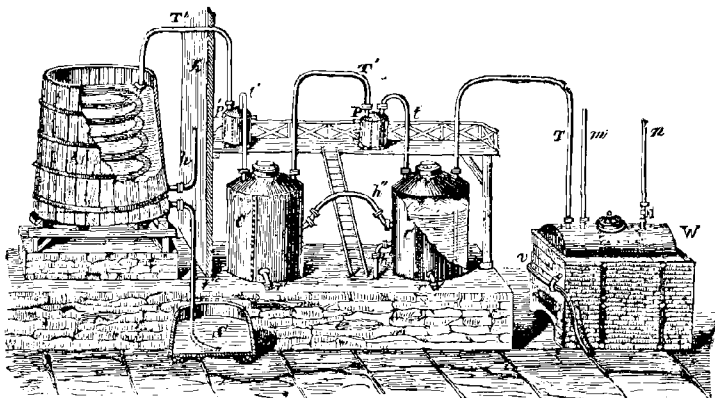


Fig. 155. — Appareil de Figuera employé à Bondy pour le traitement des eaux vannes.

essentiellement en un générateur, dont la vapeur arrive dans deux grands cylindres en tôle, qui sont remplis d'eaux vannes; le carbonate d'ammonium expulsé se condense d'abord dans le serpentín de plomb d'un réfrigérant et arrive à l'état liquide dans une solution acide, où il est transformé en sulfate d'ammonium. L'appareil est disposé de la manière suivante : La cuve de bois A contient 250 hectolitres, et on la remplit d'eaux vannes au moyen du tuyau *h*, descendant le long de la cloison *k*. C et C' sont deux vases de tôle ayant chacun 400 hectolitres de capacité et munis des tuyaux de vidange *r* et *r'*; P et P' sont des vases analogues, mais beaucoup plus petits, dont la destination sera indiquée ultérieurement. Au commencement de l'opération, le générateur W, d'une contenance de 150 hectolitres, est rempli avec le liquide de C et C', presque épuisé par la distillation précédente; il contient encore de petites quantités d'ammoniaque, et en outre il est assez chaud pour que l'opération puisse être

continuée sans interruption. Les eaux vannes préalablement échauffées en A passent par un tube qui traverse le fond de la cuve A dans le vase C, où elles pénètrent par *h'* et de là par le tuyau *h''* dans le vase C', après quoi A est de nouveau remplie avec des eaux vannes fraîches. Le générateur est muni de trois tubes; T est le tube qui donne issue à la vapeur; le tube *m* descend dans la chaudière jusqu'à quelques centimètres du fond, et il s'élève au-dessus de la toiture de la fabrique; il sert de tube de sûreté et indique en même temps si le niveau du liquide du générateur est descendu au-dessous de son orifice inférieur; dans ce cas, l'écume sort par l'extrémité de ce tube; enfin *n* est un tube ordinaire muni d'un robinet. La vapeur dégagée dans le générateur passe par le tube T et entraîne avec elle la petite quantité d'ammoniaque que contenait encore le liquide du générateur. La vapeur arrive d'abord en C, d'où elle dégage du carbonate d'ammonium, qui par le tube *t* est amené dans le vase P. Le rôle de ce dernier vase est le suivant : sous l'influence de l'ébullition que produit la vapeur en arrivant dans le liquide contenu dans C, celui-ci mousse et développe une écume considérable. Dans les circonstances normales, l'écume doit s'élever dans le tube *t*; elle peut même atteindre une certaine hauteur dans le vase P, mais elle ne doit jamais s'élever jusqu'à la partie supérieure de celui-ci, parce que, s'il en était ainsi, il serait à craindre qu'entraînée dans le tube T', elle ne vint souiller le liquide du vase C'. Pour vérifier jusqu'à quelle hauteur l'écume s'élève dans le vase P, l'ouvrier enlève de temps en temps l'une des trois fiches en bois qui se trouvent à gauche de ce vase et regarde par lequel des orifices ainsi ouverts l'écume peut s'échapper. S'il juge par cet essai que l'opération marche trop rapidement, il doit diminuer le feu sous le générateur. Du vase P, au moyen du tube T', la vapeur pénètre dans le vase G, où elle agit de la même façon qu'en C', puis s'échappe par le tuyau *l'*, passe dans le deuxième vase témoin P', et de là, au moyen du tube T'', dans le tube de plomb du réfrigérant, où, refroidie par les eaux vannes contenues dans celui-ci, elle se condense. Les produits condensés se rendent au moyen du tube *l'* dans une cuve en bois doublée de plomb S, qui contient une quantité d'acide sulfurique suffisante pour la saturation de l'ammoniaque. Lorsque la distillation, qui dure environ douze heures, est terminée, on vidange au moyen du tube *v* le générateur, que l'on charge immédiatement avec le liquide de C et de C', et l'on recommence une nouvelle opération. La richesse en ammoniaque des eaux vannes traitées à Bondy n'est pas constante; mais en moyenne on peut admettre qu'elles fournissent de 9 à 12 kilogr. de sulfate d'ammonium par mètre cube. Chaque distillation produit environ 200 kilogr. de ce sel. Comme l'usine de Bondy possède onze de ces appareils en marche, elle produit par jour environ 2,500 kilogr. de sulfate d'ammonium, ce qui correspond à un traitement de 2,500 à 3,000 hectolitres d'eaux vannes. — Le traitement des sels ammoniacaux de l'urine est une industrie très-importante, qui le deviendrait encore bien davantage si l'on transformait en ammoniaque les 800,000 mètres cubes d'urine qui à Paris se perdent chaque année dans les égouts, et

qui fourniraient environ 7 à 8 millions de kilogr. de sulfate d'ammonium.

Ammoniaque des os. — En soumettant à la *distillation sèche* les *substances animales*, telles que les os, la corne (sabots des chevaux, des bêtes à cornes, tournures de corne), les rognures de peaux (queues, têtes et pieds provenant des tanneries), la chair des animaux morts, les excréments desséchés de l'homme ou des animaux, etc., la substance organique se décompose et la plus grande partie de celle-ci se transforme en carbonate d'ammonium, eau, cyanogène et sulfure d'ammonium, et en une huile, huile animale ou huile d'os, dans laquelle *Anderson* a découvert, indépendamment de quelques bases encore inconnues dans leur constitution et d'un certain nombre de bases de la série de l'éthylamine, les bases organiques suivantes : pyridine C^5H^5Az , picoline C^6H^7Az , lutidine C^7H^9Az et collidine $C^8H^{11}Az$. La partie organique des substances dites animales contient de 12 à 18 pour 100 d'azote ; ainsi, par exemple, la matière animale des os en renferme 18 pour 100, de telle sorte que la richesse en azote des os, dans lesquels la matière animale forme le tiers du poids, s'élève à environ 6 pour 100. La corne de buffle contient 17 pour 100 d'azote, les chiffons de laine en renferment 10 pour 100, le vieux cuir en contient 6, 7 pour 100.

La quantité de l'ammoniaque contenue dans les produits de la distillation varie non-seulement avec l'espèce et la qualité des matières brutes, mais encore avec le mode de distillation et de refroidissement, et aussi avec la température à laquelle celle-là est effectuée. Le carbonate d'ammonium qui constitue le produit principal de la distillation sèche, se dépose en partie à l'état solide dans des réfrigérants sous forme de *sel de corne de cerf* (*sal cornu cervi*), ou bien il reste en partie dissous dans le liquide aqueux (*esprit de corne de cerf*, *spiritus cornu cervi*).

La fabrication des sels ammoniacaux par distillation sèche des substances animales, autrefois pratiquée d'une manière irrégulière, et constituant la source la plus importante de l'ammoniaque, a perdu toute son importance depuis la généralisation de la fabrication du gaz d'éclairage à l'aide de la houille et la transformation des eaux de condensation en sels ammoniacaux, et elle ne se pratique que dans les localités où la carbonisation des substances animales a pour but la fabrication du noir animal, du prussiate de potasse et du phosphore. Dans presque tous ces cas la préparation des sels ammoniacaux est considérée comme un inconvénient impossible à éviter. Les substances animales, les os, par exemple, sont carbonisées de la manière suivante : on les introduit dans des cornues ou cylindres en fonte, semblables à celles où l'on distille la houille pour la préparation du gaz d'éclairage, et l'on recueille les produits qui se dégagent dans des récipients et des réfrigérants. La figure 156 représente un appareil de ce genre. Les cinq cornues *a* qui servent pour la distillation des os sont établies sous la voûte d'un four *A* et munies à leur extrémité postérieure de tubes *c, c*, qui conduisent dans la première chambre de plomb *B* les gaz et les vapeurs ; ce qui ne se condense pas dans cette chambre passe par le tube *d* dans la deuxième chambre *C*. La masse condensée dans les chambres est purifiée par sublimation

dans les vases de fonte D, D... munis de couvercles de plomb. Si à la place des os on soumet à la distillation sèche d'autres substances animales, comme la corne, les chiffons de laine, les poils de veau ou des rognures de cuir, en vue de la préparation du prussiate de potasse, on n'obtient pas de carbonate d'ammonium solide, mais un liquide ammoniacal marquant 13° ou 15° B., qui peut être traité de différentes manières. L'eau ammoniacale est neutralisée telle quelle avec de l'acide sulfurique ou de l'acide chlorhydrique, ce qui en général donne lieu à un dépôt de particules goudronneuses brunes,

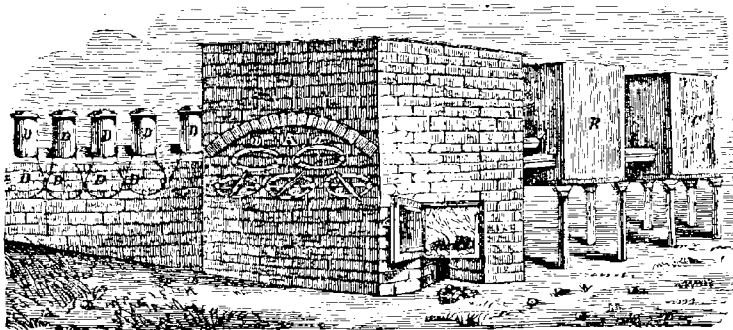


Fig. 456. — Appareil pour la distillation des matières animales.

et après la filtration on extrait du liquide le sel ammoniacal. L'eau ammoniacale peut encore être traitée d'une autre façon; ainsi *Gentile* a proposé le moyen suivant, dans le cas où la fabrication du phosphore ne constitue pas une branche d'industrie indépendante, mais est effectuée en même temps que la fabrication de la colle d'os, du sel ammoniac et du prussiate de potasse. L'opération est alors conduite de la manière suivante : les substances animales employées pour la préparation du prussiate de potasse sont carbonisées; le charbon animal sert pour la préparation du prussiate de potasse, le carbonate d'ammonium extrait comme produit accessoire est employé à la préparation du sel ammoniac. Les os, après avoir été dégraissés, sont traités par l'acide chlorhydrique et la matière qui reste comme résidu est transformée en colle d'os. On précipite par le carbonate d'ammonium le phosphate de calcium dissous dans l'acide chlorhydrique et on l'emploie pour la préparation du phosphore. La solution de chlorure d'ammonium qui surnage le précipité est traitée pour sel ammoniac.

Lorsque les circonstances locales le permettent, on emploie pour la préparation du sel ammoniac les eaux mères des sources salées, celles qui proviennent du traitement de la carnallite pour chlorure de potassium, celles de l'eau de mer, etc., qui toutes sont très-riches en chlorure de magnésium, et dans ce but on précipite ces liquides avec de l'esprit de corne de cerf. Les procédés proposés par *Dyar* et *Hemming*, par *Schlösing*, et par d'autres, procédés qui consistent à mélanger l'eau contenant le carbonate d'am-

monium avec une solution concentrée de sel marin et à y faire ensuite passer un courant d'acide carbonique, en vue de la fabrication du sel ammoniac et du bicarbonate de sodium, sont maintenant entrés dans la pratique, grâce aux efforts de *E. Solvay* et de *M. Gerstenhöfer* (voy. page 442).

Ammoniaque des betteraves. — Pendant la cuisson du jus des betteraves, il se dégage une grande quantité d'ammoniaque, que l'on transforme en sulfate d'ammonium. L'ammoniaque est un produit de la décomposition de l'acide aspartique et de la bétaine, qui se trouvent dans le jus des betteraves. Une fabrique qui traite annuellement 10 millions de kilogrammes de betteraves, pourrait extraire comme produit accessoire 42,850 kilogrammes de sulfate d'ammonium (d'après *Renard*, 1869). D'après les indications précédentes, l'empire d'Allemagne, en admettant une mise en œuvre de 5 milliards de kilogrammes de betteraves, pourrait produire 13,155,000 kilogrammes de sulfate d'ammonium.

Sels ammoniacaux importants au point de vue industriel. — Le sel ammoniac (chlorure d'ammonium, chlorhydrate d'ammoniaque) AzH^4Cl se compose pour 100 parties de :

Ammoniaque.	51,83	ou	Ammonium	33,75
Acide chlorhydrique	68,22		Chlore.	66,25

et il était autrefois importé de l'Égypte, qui du treizième siècle à la deuxième moitié du dix-huitième posséda le privilège exclusif de fournir toute l'Europe de sel ammoniac. En Égypte, on préparait le sel ammoniac en brûlant la fiente des chameaux, qui dans ce cas sert de combustible. La nourriture du chameau se compose presque exclusivement de plantes salées. Une portion du sel ammoniac se trouve toute formée dans la fiente des chameaux, tandis que l'autre portion, il est vrai la plus considérable, ne prend naissance que pendant la combustion des excréments, aux dépens des substances azolées et des chlorures métalliques (chlorure de potassium, de sodium) que renferment ces matières. Le sel ammoniac est contenu dans la suie qui se forme lors de la combustion de la fiente de chameau desséchée au soleil. La suie était recueillie avec soin, et ensuite soumise à la sublimation dans des appareils spéciaux.

En se basant sur le procédé usité autrefois en Égypte, on a tenté d'établir des fabriques de sel ammoniac dans les localités où le fumier n'a que peu de valeur et est employé comme combustible, et dans ce but on mélangeait les excréments des animaux avec du sel marin, on les desséchait et ensuite on les brûlait. En Europe, on a d'abord préparé le sel ammoniac en soumettant à la distillation sèche les tourteaux d'huile et au moyen de la suie résultant de la combustion de la houille brune. La première fabrique de sel ammoniac établie en Allemagne fut celle des frères *Gravenhorst* de Brunswick (1759). Aujourd'hui le sel ammoniac est préparé avec l'ammoniaque obtenue comme produit de la distillation sèche des os et de la houille, ainsi que de la distillation de l'urine putréfiée. Comme on l'a expli-

qué précédemment, on obtient ce sel par neutralisation de l'eau du gaz au moyen de l'acide chlorhydrique (voy. page 544), ou en évaporant cette eau, si par suite de l'emploi de houilles salifères pour la préparation du gaz l'ammoniac se trouve déjà sous forme de chlorure; comme produit accessoire de la fabrication de la colle d'os et du phosphore (voy. page 554), au moyen du carbonate d'ammonium et d'une solution de sel marin ou d'une eau mère contenant du chlorure de magnésium, etc. (voy. page 554), et enfin avec le sulfate d'ammonium et le sel marin. Le sel ammoniac brut préparé par l'une ou l'autre de ces méthodes est toujours coloré en jaunâtre et il doit être sublimé pour être purifié. La *sublimation* s'effectue dans des *chaudières* de fonte *w* (fig. 157) revêtues intérieurement de briques réfrac-

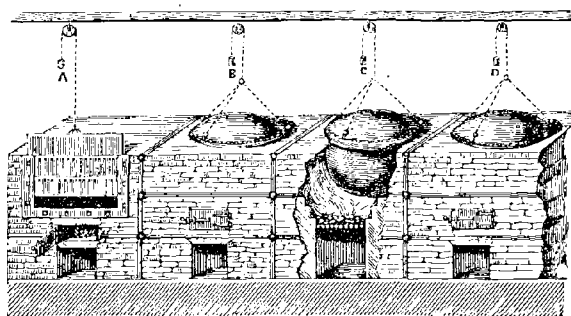


Fig. 157. — Sublimation du sel ammoniac dans les chaudières.

taires. Lorsque le sel ammoniac a été introduit dans la chaudière et fortement tassé, on commence à chauffer celle-ci avec précaution, jusqu'à ce que toute l'eau du sel ait été expulsée. On dispose ensuite sur le bord de la chaudière un lut d'argile et l'on applique sur cette matière des couvercles de fonte F, G et H, qui ont la forme de verres de montre. Ces couvercles peuvent être élevés et abaissés au moyen des poulies et des poids B, C et D. A la place de ces couvercles on emploie aussi des chapiteaux de plomb dont l'ouverture supérieure peut être fermée incomplètement à l'aide d'une tige de fer. Afin que pendant la sublimation le couvercle ne soit pas soulevé par la pression intérieure, on le charge avec des poids ou bien on le fixe sur la chaudière. Durant la sublimation, la tige de fer est enlevée de temps en temps afin de donner issue aux vapeurs non condensées. Peu à peu on augmente le feu. La température doit être réglée avec beaucoup de soin; si la chaleur était trop faible, on obtiendrait un produit poreux et opaque, et non le produit solide et transparent, tel qu'on l'exige dans le commerce. Au contraire, à une température trop élevée les substances organiques contenues dans le sel ammoniac brut pourraient se carboniser et les produits volatils qui prendraient alors naissance altéreraient la pureté du sel ammoniac. L'expérience a appris qu'il est avantageux d'employer des vases à sublimation aussi grands que possible, ayant environ 2^m,50 à 3 mè-

tres de diamètre intérieur. Lorsque le gâteau sublimé a atteint une épaisseur de 6 à 12 centimètres, on interrompt la sublimation, on enlève du couvercle ou du chapiteau la masse solidifiée, et à l'aide d'un couteau on fait tomber les impuretés qui y adhèrent. Une étuve qui se trouve à côté du four à sublimer, et qui peut être fermée au moyen du tiroir E et du mécanisme A, sert pour la dessiccation du sel ammoniac à sublimer.

La sublimation du sel ammoniac se fait maintenant fréquemment dans des pots ou dans des ballons de verre. Le sel ammoniac à sublimer est mélangé avec 20 ou 50 pour 100 de son poids de charbon animal pulvérisé, et le mélange est chauffé jusqu'à ce qu'il soit sec et pulvérulent, dans une capsule d'argile ou de plomb, et ensuite introduit dans les vases à sublimation. Dans quelques fabriques ces vases sont des pots de grès B et M (fig. 158),

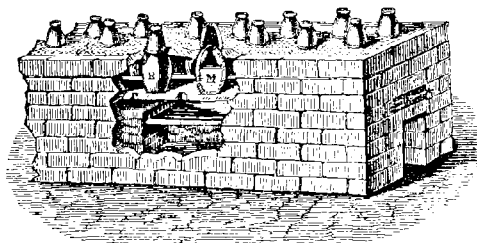


Fig. 158. — Sublimation du sel ammoniac dans les pots.

qui sont placés sur deux rangs sur une voûte au-dessus d'un foyer G. Chaque pot a une hauteur de 0^m,50. Aux deux tiers environ de leur hauteur, les pots se trouvent enchâssés dans une plaque de tôle percée de trous correspondant à chaque pot, qui est recouvert avec un autre vase semblable à un pot, qui le plus souvent est un pot à fleurs. Les pots à sublimer sont enfoncés dans le sable jusqu'à la naissance du pot à fleurs. Dans les fabriques où l'on emploie des ballons de verre pour la sublimation, ces ballons ont une hauteur de 0^m,60 avec un diamètre de 0^m,50, et ils ont un fond un peu aplati. Le col de ces ballons est coupé dès sa base. 16 ballons, qui tous sont chargés avec 9 kilogrammes du mélange de sel ammoniac et de charbon, sont disposés sur deux rangs dans un fourneau de galère et placés dans des capsules de tôle contenant du sable, de manière que le tiers de leur hauteur dépasse le bord des capsules. Chaque ballon est recouvert presque jusqu'à la naissance du col d'une couche de sable de l'épaisseur du doigt; au commencement de l'opération on laisse les vapeurs de sel ammoniac se dégager pendant quelques minutes des ballons maintenus ouverts, afin que l'air contenu dans ceux-ci soit expulsé, et l'on couvre ensuite les vases avec une plaque de plomb fermant bien. Aussitôt que cette dernière paraît couverte d'un sublimé brillant et vitreux, on débarrasse de tout le sable la partie des ballons qui s'élève au-dessus des capsules, et maintenant on fait en sorte que les plaques de plomb n'adhèrent pas trop fortement

aux ballons ; dans ce but, l'ouvrier frappe de temps en temps sur la face inférieure des plaques. Lorsque le sel ammoniac paraît vitreux et que les plaques de plomb ne sont plus soulevées avec dégagement de vapeur lorsqu'on les frappe, on laisse les plaques immobiles sur les ballons, afin que le sel ammoniac se sublime en une masse vitreuse. On doit éviter l'obstruction complète de l'ouverture des ballons en perçant de temps en temps la couche de sel à l'aide d'une pointe de fer. Au bout de 12 à 16 heures la sublimation est terminée. Les plaques de plomb sont ensuite enlevées et remplacées par des bouchons de liège ou des tampons de coton, et on laisse les capsules refroidir lentement. Pendant le refroidissement le sel ammoniac se dilate et brise les ballons. Du pain de sel ammoniac débarrassé des fragments de verre, on enlève à l'aide d'un couteau toutes les parties qui ne sont pas propres, et ensuite on l'emballé. Le sel ammoniac sublimé de cette manière est cristallin et complètement blanc. Lorsqu'il s'agit de l'obtenir tout à fait exempt de fer, on mélange le sel ammoniac à sublimer avec 5 pour 100 de phosphate acide de calcium ou 3 pour 100 de phosphate d'ammonium. Le chlorure de fer est décomposé, et le fer reste dans le ballon sous forme de phosphate, tandis que le sel ammoniac sublime sans entraîner de fer.

Le sel ammoniac qui se rencontre dans le commerce est soit sublimé, soit cristallisé. Le premier se présente sous forme de disques méniscoïdes du poids de 5 à 15 kilogrammes (les pains de sel ammoniac anglais pèsent jusqu'à 50 kilogrammes), qui sont blancs, transparents, sonores et formés de couches parallèles fibreuses et faciles à séparer. Ils sont ordinairement formés de plusieurs couches. Pour obtenir le sel ammoniac cristallisé ou fleur de sel ammoniac, on délaye en une bouillie épaisse, avec une solution saturée bouillante, le sel ammoniac purifié par cristallisation, et l'on tasse ensuite cette bouillie dans des moules à sucre en grès ou en fonte émaillée ; lorsque le liquide s'est écoulé, on retire le pain du moule, et quand il est complètement sec on le livre au commerce, emballé dans du papier bleu. Le sel ammoniac n'a plus maintenant l'importance qu'il offrait autrefois parmi les sels ammoniacaux. On en emploie cependant encore une certaine quantité pour les usages médicaux. Dans l'industrie, on s'en sert pour l'étamage et le zincage du cuivre, du fer et du laiton, ainsi que pour souder. On l'emploie en outre dans l'impression des tissus, la fabrication des couleurs ; avant l'invention du procédé de *Deville*, il servait dans l'extraction du platine et dans la fabrication de la mousse du platine ; enfin, il est employé dans la fabrication du tabac à priser, pour préparer le mastic de fer (1 partie de sel ammoniac, 2 parties de soufre et 50 parties de limaille de fer), l'ammoniaque pure, le carbonate d'ammonium et d'autres préparations d'ammoniaque.

Sulfate d'ammonium. — Le *sulfate d'ammonium* $(\text{AzH}^4)^2\text{SO}^4$ se trouve dans la nature en petite quantité dans le minerai appelé *mascagnin* et en grande quantité à côté de l'acide borique en Toscane ; il fait en outre partie de la *boussingaultite* (voy. page 540). Parmi les sels ammoniacaux préparés dans la grande industrie, le sulfate offre maintenant (1875) l'import-

tance la plus grande. Son emploi a augmenté à mesure que celui du sel ammoniac a diminué.

Comme il a été déjà dit précédemment, on obtient le sulfate d'ammonium en neutralisant par l'acide sulfurique (acide des chambres) le carbonate d'ammonium des eaux de condensation des fabriques de gaz, les produits de la distillation sèche des os, l'urine putréfiée ou bien en décomposant ces substances par le plâtre ou le sulfate de fer. On l'extrait en évaporant et en faisant cristalliser la dissolution. Les cristaux généralement colorés en brun que l'on obtient lorsqu'on emploie l'eau goudronneuse peuvent être purifiés par dissolution, filtration de la solution à travers du charbon animal et cristallisation, ou bien en évaporant la solution jusqu'à cristallisation et en retirant du liquide les cristaux qui se séparent pendant l'évaporation; puis on laisse égoutter ceux-ci dans les paniers et ensuite on les dessèche avec soin sur des briques réfractaires chauffées. Les particules goudronneuses qui adhèrent au sel peuvent être chauffées jusqu'à décomposition complète, sans que le sulfate d'ammonium soit altéré, et l'on obtient maintenant ce sel complètement pur en le traitant avec de l'eau, filtrant et évaporant la dissolution. La propriété que possède le sulfite d'ammonium préparé par saturation du carbonate d'ammonium avec l'acide sulfureux (obtenu par grillage des pyrites, de la blende, etc.) de passer peu à peu au contact de l'air à l'état de sulfate d'ammonium offre une certaine importance relativement à la préparation de ce dernier sel. Le sulfate d'ammonium est le plus important de tous les sels ammoniacaux, en tant qu'il constitue le point de départ pour la fabrication du sel ammoniac, du carbonate d'ammonium, de l'ammoniaque, etc. Seul il est très-employé dans la fabrication des aluns et des engrais. Une solution aqueuse de sulfate d'ammonium (1 : 10) a été recommandée pour préserver de l'incendie les tissus facilement inflammables.

Carbonate d'ammonium. — Le *carbonate d'ammonium*, tel qu'il est employé dans l'industrie et dans la pharmacie, est du sesquicarbonate d'ammonium et il a la composition représentée par la formule $(AzH^4)^4 C^2O^8$ ou $2[(AzH^4)^2 CO^2 + C O^2]$. On l'extrait directement des produits de la distillation sèche des os ou par sublimation d'un mélange de sel ammoniac et de craie.

En ce qui concerne la première méthode, on obtient dans la distillation sèche des os, outre l'esprit de corne de cerf, consistant essentiellement en une solution aqueuse de carbonate d'ammonium, un sublimé solide de carbonate d'ammonium (*sel de corne de cerf*), qui se dépose dans les chambres de condensation en pierre; ce sublimé par suite de son mélange avec du goudron animal et de l'huile possède une couleur jaune brunâtre et est transformé par sublimation en carbonate d'ammonium pur. Pour la pharmacie on prépare le carbonate d'ammonium par sublimation d'un mélange de craie et de sel ammoniac ou mieux de sulfate d'ammonium. Pour la sublimation on emploie le même appareil que pour la purification du sel de corne de cerf. Dans le vase à sublimer on introduit un mélange

de 4 parties de craie, de 4 parties de sulfate d'ammonium et de 1 partie de poudre de charbon de bois. La température est élevée peu à peu, jusqu'à ce que le fond de la chaudière soit devenu rouge. On obtient toujours un sublimé pur et blanc. On fait absorber par des fragments de coke imprégnés d'acide sulfurique le gaz ammoniac qui se dégage en grande quantité dans cette opération, ou, si l'on veut préparer de l'ammoniaque, on conduit simplement le gaz dans de l'eau. *Kunheim*, de Berlin, prépare le carbonate d'ammonium en décomposant le sel ammoniac par le carbonate de baryum, et il obtient comme produit secondaire du chlorure de baryum. Le carbonate d'ammonium fraîchement sublimé constitue une masse blanche cristalline et transparente, qui au contact de l'air abandonne de l'ammoniaque en absorbant de l'eau et se transforme alors à sa surface en bicarbonate d'ammonium (hydrocarbonate d'ammonium $AzH^4 \left\{ \begin{array}{l} \\ H \end{array} \right\} CO^3$); ce dernier forme une couche

de poussière cristalline blanche, qui peut être facilement enlevée par le raclage ou le brossage. A cause de son odeur pénétrante le carbonate d'ammonium porte le nom de *sel odorant* (sel volatil d'Angleterre). Le carbonate d'ammonium impur est la matière brute qui sert pour la préparation des autres sels ammoniacaux, on l'emploie en outre aux mêmes usages que l'ammoniaque caustique impure pour détacher, pour dissoudre la graisse, pour extraire la matière colorante des lichens, en vue de la préparation de l'orseille à laquelle la fabrication des couleurs d'aniline a enlevé presque toute son importance, etc. Le carbonate d'ammonium pur est employé dans la thérapeutique et il sert en outre dans la préparation des pâtisseries et des pains d'épice pour faire lever la pâte. Le bicarbonate d'ammonium mis en contact avec une solution saturée de sel marin, en précipite le sodium à l'état de bicarbonate; sur cette réaction est basé le *procédé dit à l'ammoniaque* pour la fabrication directe de la soude avec le sel marin (voy. page 442).

Nitrate d'ammonium. — Le *nitrate d'ammonium* (azotate d'ammonium) ($AzH^4 AzO^3$), s'obtient en décomposant le sulfate d'ammonium par le nitrate de potassium; il se produit dans le liquide un précipité de sulfate de potassium et le nitrate d'ammonium qui reste en solution est extrait par évaporation de la liqueur et cristallisation; il cristallise en prismes hexagonaux comme le salpêtre et il est extrêmement soluble dans l'eau. Lorsqu'on le dissout dans l'eau, il produit un abaissement de température tellement considérable qu'on l'a employé sous le nom de *sel réfrigérant* pour préparer de la glace dans les glaciers. Lorsqu'on le chauffe, il se dédouble en protoxyde d'azote et vapeur d'eau ($Az^2O + 2H^2O$), propriété que l'on pourrait très-probablement utiliser dans la préparation de la poudre de mine et d'autres mélanges explosifs analogues. Les inconvénients que présente l'hygroscopicité de ce sel peuvent (d'après *H. Sprengel*, 1874) être évités par l'emploi de cartouches imperméables ou par l'incorporation d'un hydrocarbure comme la paraffine, et dans ce dernier cas la combustion du mélange a lieu avec formation d'azote, d'acide carbonique et de vapeur d'eau.

Sulfure d'ammonium. — Le *sulfure d'ammonium*, $\text{AzH}_4^+\text{HS}^-$, qui est si employé dans l'analyse chimique, se prépare en petit en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré dans de l'ammoniaque caustique; mais en grand on expose (d'après *Spence*) à l'action de la vapeur d'eau du sulfate d'ammonium mélangé avec le double de son poids de charrées de soude, et l'on condense les produits.

[*Phosphate d'ammonium.* — Voyez plus loin : *Fabrication du superphosphate de calcium et du phosphate d'ammonium.*]

FABRICATION DU SUPERPHOSPHATE DE CALCIUM ET DU PHOSPHATE D'AMMONIUM

[**Superphosphate de calcium.** — Il existe dans la nature de nombreux gisements de phosphate de calcium sous forme de rognons ou nodules (pseudo-coprolithes). En France, les plus importants sont situés dans les départements des Ardennes, de la Meuse, de la Marne, du Nord, du Pas-de-Calais, de la Seine-Inférieure, du Calvados, du Lot, de Tarn-et-Garonne, de la Drôme, de l'Isère, des Alpes-Maritimes et de la Savoie; en Russie, aux environs de Koursk et de Varonéje, on trouve des quantités abondantes de phosphate de calcium (appelé *samorod*), dont les nodules sont quelquefois agglomérés de manière à former des blocs massifs, à structure schisteuse, semblables à de la pierre de taille. L'*apatite*, qui est assez répandue à la surface du globe, est également un minéral très-riche en phosphate de calcium; les gisements les plus importants sont ceux de Logrosan dans l'Estramadure et de la province d'Alemtejo (Portugal). La *chaux phosphatée terreuse* des départements du Lot et de Tarn-et-Garonne (exploitée seulement depuis 1870) contient presque autant de phosphate calcaire que l'*apatite*¹. Les os, que l'on emploie pour la fabrication du phosphore, renferment également du phosphate de calcium, qui forme les 80 centièmes de leur partie minérale (voy. *Fabrication du phosphore*).

Le phosphate de calcium, qui offre en agriculture une grande importance comme engrais et comme amendement des terres, était autrefois employé exclusivement à l'état naturel (ou calciné lorsqu'il s'agissait des os), après avoir été simplement pulvérisé. Afin de rendre plus rapide l'assimilation de l'engrais par les plantes, on a eu l'idée de transformer le phosphate tribasique insoluble dans l'eau pure $(\text{PhO}^4)^3\text{Ca}^5$, qui se trouve dans le phosphate naturel ou dans les os, en phosphate acide soluble $(\text{PhO}^4)^3\text{CaH}^4$, et l'on a donné le nom de *superphosphate de calcium*, ou simplement de *superphosphate*, au produit de cette transformation².

¹ [La *sombrerite* et son analogue, la *navassite*, sont également des minéraux qui renferment du phosphate de calcium. Voy. t. II, *Fabrication du phosphore*.]

² [Au contact du carbonate calcaire contenu dans le sol, le phosphate acide est, il est vrai, décomposé, mais sans repasser à l'état de phosphate tribasique; il se transforme seulement en sel bibasique extrêmement divisé, forme sous laquelle il se dissout très-facilement dans l'eau chargée d'acide carbonique.]

Le phosphate de calcium est ordinairement converti en superphosphate par l'action de l'acide sulfurique¹. L'opération consistait primitivement à pulvériser le minéral au moyen d'une meule, et on mélangeait ensuite la poudre, à l'aide de rables, avec de l'acide sulfurique étendu, soit sur une aire battue imperméable, soit dans des caisses en bois garnies de plomb; dans d'autres fabriques, le mélange de l'acide et du phosphate était effectué dans des auges demi-cylindriques, au moyen d'agitateurs mécaniques. Dans ces procédés, le travail est intermittent et il se dégage d'abondantes vapeurs acides extrêmement nuisibles pour la santé des ouvriers.

Avec l'appareil construit récemment (1875) par *P. Thibault*, on évite les inconvénients qui viennent d'être signalés. Dans cet appareil, le mélange du phosphate avec l'acide sulfurique a lieu en vase clos, et les vapeurs, aspirées à l'aide d'un ventilateur, sont envoyées dans l'atmosphère, après avoir traversé une colonne de coke humide. Voici comment l'opération est conduite dans la fabrique de *Michelet* à la Villette.

Les phosphates traités dans cette usine proviennent des départements du Lot et des Ardennes et de l'Estramadure²; après avoir été mélangés dans des proportions convenables, ils sont desséchés dans un four à réverbère, puis broyés sous de lourdes meules verticales en fonte, et la poudre est ensuite tamisée sur une toile métallique très-fine. La poudre tamisée est ensuite mélangée avec de l'acide sulfurique à 55° B. dans l'appareil de *Thibault* représenté par les figures 159, 160 et 161; *d* (fig. 159) est un bac en bois doublé de plomb contenant de l'acide sulfurique, *c* une pompe dont les détails sont représentés isolément par la figure 160; le corps de la pompe *bb* est en gutta-percha et le piston *a* en porcelaine; *e* est un anneau en caoutchouc, qui embrasse le piston et dont la portion recourbée est maintenue entre les brides d'assemblage des deux parties dont se compose le corps de pompe; *c* est la soupape d'aspiration et *d* le tuyau de déversement. Cette pompe, dont le tuyau d'aspiration plonge dans la cuve *d* (fig. 159), élève l'acide sulfurique dans un vase *b*, et de celui-ci l'acide s'écoule par le tuyau de plomb *aa* dans un réservoir *e*. Ce réservoir alimente une auge en fonte, de laquelle l'acide sulfurique est monté à l'aide d'un élévateur dans le malaxeur *i*. L'alimenta-

¹ [Il y a quelquefois avantage, par exemple dans certaines fabriques de soude, à remplacer l'acide sulfurique par l'acide chlorhydrique, qui provient de la préparation du sulfate de sodium.]

² [Les phosphates du Lot (*a*) et de l'Estramadure (*b*), analysés par *Thibault*, offraient la composition suivante :

	<i>a.</i>	<i>b.</i>
Humidité	4,29	4,25
Acide phosphorique	55,05	54,65
Chaux	47,09	41,15
Acide silicique	2,71	12,57
Fluorure de calcium	—	6,80
Alumine, peroxyde de fer, magnésie, chlore, fluor, iode (12/10000), acide carbonique	12,86	—
Oxyde de fer, alumine, magnésie, iode (traces), acide carbonique	—	3,80
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00]

tion de l'auge en fonte est réglée au moyen d'un robinet à flotteur dont la figure 161 montre les détails; *h*, qui est le vase désigné par *e* dans la figure 159,

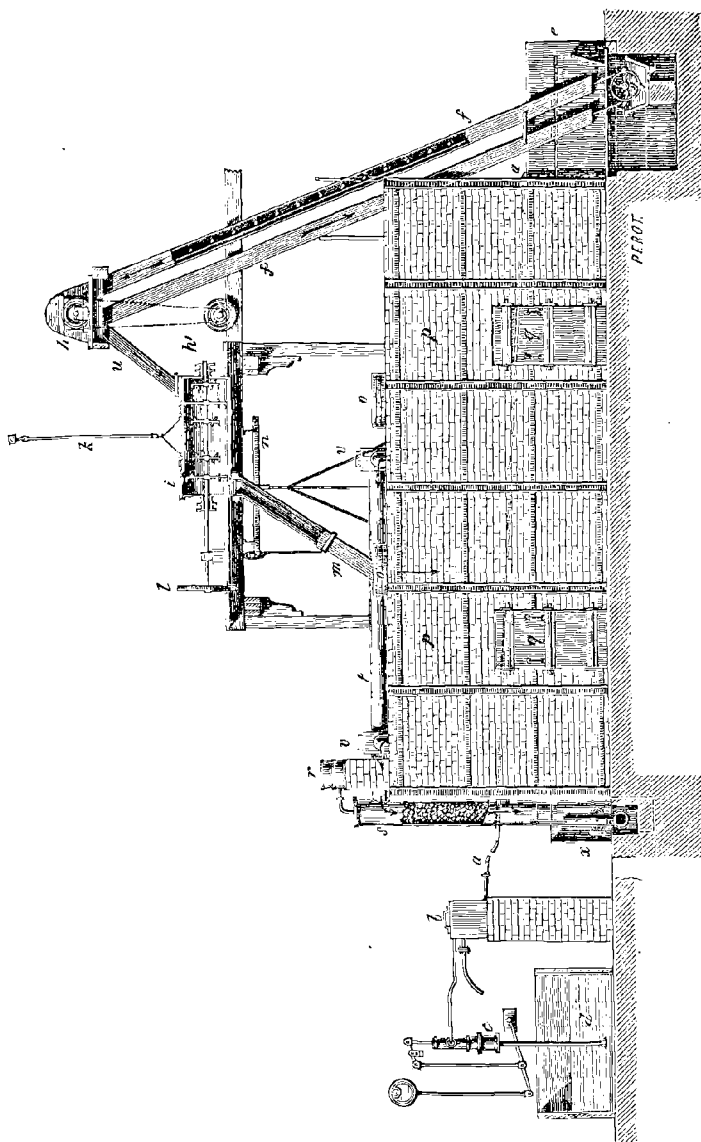


Fig. 159. — Appareil de Tübbault pour la fabrication du superphosphate de calcium.

est un réservoir en bois doublé de gutta-percha; par le tuyau *i*, ce vase communique avec l'auge en fonte et par le tuyau *k* avec le tube *aa* de la figure 159; *n* est un flotteur en gutta-percha suspendu à la tige *m*; celle-ci forme

l'un des bras d'un levier coudé, dont l'autre bras, qui est le court, porte une tige horizontale reliée à une plaque de caoutchouc *l*; suivant que celle-ci s'approche ou au contraire s'écarte des orifices des tuyaux *k* et *k'*, par suite de l'élévation ou de l'abaissement du flotteur, l'écoulement de l'acide sulfurique est diminué ou augmenté. Le phosphate pulvérisé est monté dans le malaxeur *i* à l'aide d'un élévateur *ff'* (fig. 159), qui consiste en une bande de cuir sans fin munie de godets en bois (chaîne à godets). L'élévateur pour l'acide sulfurique est également une chaîne à godets, mais ceux-ci et la bande sans fin sont en gutta-percha; il est placé derrière le premier. Ces deux appareils reçoivent leur mouvement par des cônes différentiels *h h'*, de façon à pouvoir varier leur vitesse suivant les besoins. Les godets des deux chaînes se vident dans le canal *u*, par lequel le phosphate et l'acide tombent dans le malaxeur.

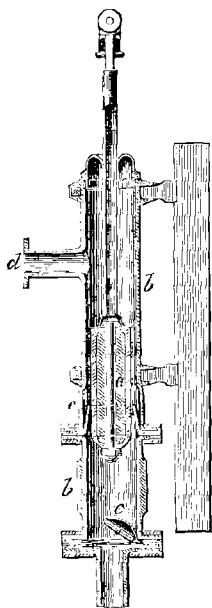


Fig. 160. — Appareil de Thibault; pompe en gutta-percha pour l'acide sulfurique.

Le malaxeur consiste en un cylindre en fonte horizontal muni d'un axe, qui est mis en rotation à l'aide d'une courroie sans fin et de la poulie *l*. L'axe est armé de bras ou de palettes qui malaxent le contenu du cylindre et effectuent le mélange du phosphate avec l'acide sulfurique. La partie supérieure du cylindre présente une ouverture fermée hermétiquement par un couvercle, qui peut être soulevé à volonté à l'aide de la moufle *k*. La masse contenue dans le cylindre est poussée peu à peu par le mouvement des palettes dans le tuyau

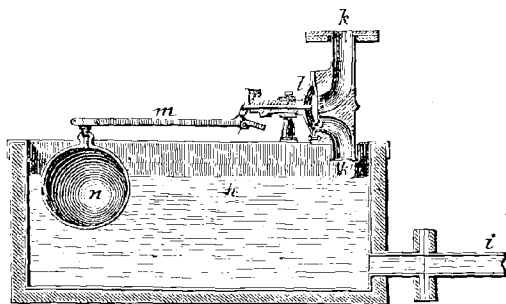


Fig. 161. — Appareil de Thibault; réservoir pour l'acide sulfurique, avec robinet à flotteur.

de bois *m* garni de plomb, à l'aide duquel on peut la verser dans l'une quelconque des chambres en maçonnerie *p, p*, et dans ce but on fait tourner le tuyau *m* au moyen du levier *n*, pour le faire correspondre avec l'orifice *o* de la chambre que l'on veut remplir. Le mélange acide,

qui en entrant dans les chambres offre la consistance d'une bouillie claire, s'y solidifie peu à peu et peut au bout de 36 heures en être retiré par la porte *g*.

s est une colonne à coke en tôle plombée, dans laquelle s'écoule de l'eau fournie par un réservoir *r*. Cette eau est destinée à absorber les vapeurs acides produites dans le malaxeur et dans la chambre. La colonne *s* communique par le tuyau *t* avec les chambres ; mais cette communication peut être supprimée, au moyen du registre *v*, avec la chambre qui ne se trouve pas en activité. En outre, la colonne est, par sa partie inférieure, en rapport avec un ventilateur *x*, qui aspire les vapeurs acides des chambres et les force à passer par *s*. L'eau acide s'écoule par de bas de la colonne, tandis que l'air aspiré des chambres avec les vapeurs acides est envoyé dans la cheminée de la fabrique par le ventilateur. À l'aide d'un broyeur du système *Karr*, qui est établi entre le vase *b* et la colonne à coke *s*, on désagrège et réduit en poudre grenue bien homogène le superphosphate solidifié retiré des chambres. Comme on le voit, le dispositif qui vient d'être décrit non-seulement permet une fabrication continue, mais encore procure une économie considérable de main-d'œuvre et soustrait les ouvriers à l'action nuisible des vapeurs acides.

Michelet fabrique annuellement 6,000,000 à 7,000,000 de kilogr. de superphosphates, avec une teneur de 12 à 14 pour 100 en acide phosphorique soluble, correspondant à 26 ou 30 pour 100 de phosphate de calcium tribasique. D'après *Thibault*, on peut avec son appareil produire par jour 30,000 kilogr. de superphosphates.

Les principaux éléments nuisibles des vapeurs qui se dégagent dans la fabrication des superphosphates sont l'acide fluorhydrique et le fluorure de silicium¹; ces combinaisons se forment par l'action de l'acide sulfurique sur le fluorure de calcium et l'acide silicique, qui se trouvent toujours en quantité plus ou moins grande dans les phosphates naturels (voy. p. 562, note 2)².

Lorsqu'on traite des phosphates calcaires contenant de l'iode (voy. *Extraction de l'iode*, p. 436), les vapeurs contiennent aussi de l'iode et de l'acide iodhydrique, et on trouve alors dans le produit de condensation de ces vapeurs de l'iode de fer, qui a pris naissance par suite de l'attaque du métal de la colonne à coke par les vapeurs d'iode ; en faisant passer ce liquide à plusieurs reprises dans la colonne, il finit par contenir jusqu'à 8 grammes d'iode sous forme d'iode ferreux. Tout l'iode dégagé à l'état gazeux peut

¹ [Lorsqu'on mélange l'acide sulfurique avec les phosphates, il se dégage en outre de la vapeur d'eau et de l'acide carbonique, et quand on emploie comme phosphate du noir animal qui a été plusieurs fois révivifié, il se produit également de l'hydrogène sulfuré; enfin si l'on traite du guano (guanos de Sombrero, de Navassa), il se dégage des combinaisons d'une odeur extrêmement désagréable.]

² [Les parois des chambres et des tuyaux de conduite des vapeurs sont recouvertes à la fin de chaque opération d'un abondant dépôt d'acide silicique, et les tuyaux en tôle sont rapidement perforés par de l'acide hydrofluosilicique; ces deux acides se forment évidemment par décomposition du fluorure de silicium au contact de l'eau. Du liquide résultant de la condensation des vapeurs acides par l'eau dans la colonne à coke, *Thibault* a retiré par évaporation des cristaux de fluosilicure de fer.]

être ainsi recueilli, mais le superphosphate formé retient la majeure partie de celui qui se trouvait dans le phosphate naturel. Pour extraire l'iode des eaux de condensation, on peut le précipiter sous forme d'iodure de cuivre en traitant ces liquides par le sulfate de cuivre, puis laver et dessécher le précipité, chauffer celui-ci avec de l'acide sulfurique dans un appareil convenablement disposé et condenser dans un récipient les vapeurs d'iode qui se dégagent¹.

Si l'on analyse à quelques jours de distance un superphosphate, on trouve que la quantité d'acide phosphorique soluble diminue rapidement; on a donné à ce phénomène le nom de *rétrogradation*. Comme le prix des superphosphates s'établit d'après leur richesse en acide phosphorique soluble, il est important pour le fabricant, aussi bien que pour le cultivateur, de savoir quelle quantité d'acide phosphorique a rétrogradé, c'est-à-dire est rentrée en combinaison après avoir été séparée des bases. La solution de cette question rentrant dans le domaine de la chimie analytique, il nous suffira de renvoyer le lecteur au *Manuel de Bolley*², où le sujet est traité avec tous les détails qu'il comporte.

Phosphate d'ammonium. — L'emploi du phosphate d'ammonium, indiqué d'abord en 1850 par *Kuhlmann* et plus récemment (1873) par *P. Lagrange* pour l'épuration du sirop de sucre, a été appliqué dans ces dernières années dans quelques fabriques de sucre, et paraît devoir se généraliser, surtout depuis que l'on est parvenu à préparer ce sel en grand et à des prix assez modérés (voy. t. II, *Fabrication du sucre*).

Voici, d'après *Lamy* (1874), comment s'effectue dans l'usine d'Asnières la fabrication du phosphate d'ammonium (bibasique). L'acide phosphorique est emprunté aux phosphates naturels employés pour la préparation des superphosphates. Dans une grande cuve en bois d'une capacité d'environ 200 hectolitres, on verse d'abord de l'acide sulfurique très-étendu (à 5° B.), puis peu à peu, et en agitant, une quantité correspondante d'un phosphate riche (phosphate du Lot, par exemple). On laisse reposer pendant 24 heures et l'on décante la liqueur claire dans un autre bac, où l'on neutralise l'acide sulfurique en excès par du carbonate de baryum. Lorsque le précipité de sulfate de baryum s'est déposé, on concentre la dissolution à 20° Baumé en la chauffant à la vapeur dans des chaudières en plomb, et après qu'elle s'est refroidie on la mélange dans d'autres vases semblables avec de l'ammoniaque à 22° Baumé. Cet alcali précipite toute la chaux, l'alumine, le fer, etc., et l'on obtient une dissolution presque pure de phosphate neutre d'ammonium. Pour transformer ce dernier en sel bibasique, on ajoute à la liqueur une nouvelle quantité d'ammoniaque; à cet effet on fait arriver en même temps dans une caisse fermée, sous forme de deux minces filets liquides qui

¹ [Pour recueillir l'iode qui se dégage dans l'attaque des phosphates naturels par l'acide sulfurique, *L. Thiercelin* (1875) dirige les vapeurs iodifères dans une solution de potasse caustique.]

² *Manuel d'essais*, etc. 2° édition française, traduite par *L. Gautier*, p. 4013 et suiv. Paris, 1877.

se rencontrent, la solution de phosphate neutre d'ammonium et l'ammoniaque à 22° Baumé, dans la proportion de 1 équivalent 1/2 de celle-ci pour 1 équivalent de phosphate sec. A mesure que les liqueurs se mélangent, le phosphate bibasique se précipite sous la forme d'une bouillie ou masse cristalline, que l'on comprime dans des sacs et que l'on embarille immédiatement. — Le résidu le plus important de cette fabrication, le précipité produit par la neutralisation du phosphate acide de calcium par l'ammoniaque, qui est très-riche en phosphates, constitue, après qu'il a été comprimé et desséché, un bon engrais, directement assimilable.]

FABRICATION DES SAVONS

Généralités. — Le *savon*, dans le sens ordinaire du mot, est le produit de l'action d'alcalis caustiques sur des graisses, et il se compose essentiellement de stéarate, de palmitate et d'oléate de potassium ou de sodium. Le savon était connu très-longtemps avant notre ère; cependant sa fabrication n'a pu être effectuée d'une manière rationnelle et régulière que depuis que *Chevreul*, dans ses recherches classiques, nous a fait connaître la nature des graisses et la théorie de la saponification, et que le développement de l'industrie de la soude lui a donné une importante impulsion. Les inconvénients résultant de la cherté de la potasse et de la richesse en soude incertaine et toujours faible de la barille, de la blanquette, du kelp et de la soude de varech ayant disparu, l'industrie des savons a pu prendre un développement qu'autrefois il eût été impossible de pressentir. Comme fournissant un puissant appui à la fabrication de la soude, qui est confondue de la manière la plus intime avec presque toutes les branches de l'activité chimico-industrielle, la préparation du savon constitue un point des plus importants dans l'histoire du développement de l'industrie chimique tout entière.

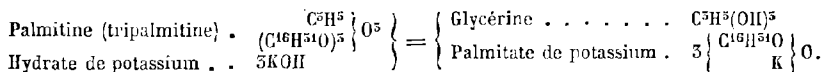
Matières premières de la fabrication du savon. — Les *matières premières* employées pour la fabrication du savon sont de deux espèces différentes : ce sont des *substances grasses* (éthers glycériques neutres des acides gras) que l'on rencontre dans la nature, et des *dissolutions d'alcalis caustiques* ou *lessives*.

Les plus importantes de ces *substances grasses* sont les suivantes :

L'*huile de palme* est une graisse végétale, que l'on extrait, dans la Guinée et dans la Guyane, du fruit d'une espèce de palmier, l'*Avoirà elais* ou *Elais guyanensis*, et d'après d'autres du *Cocos butyracea*, du *Cocos nucifera* et de l'*Areca oleracea*. Elle a une couleur jaune-rouge, une consistance butyreuse et une odeur forte et agréable, qui rappelle celle de la racine de violette. A l'état frais elle fond à 27°, mais le point de fusion s'élève avec le temps à 51° et même à 56°, parce que les graisses contenues dans l'huile de palme finissent par se décomposer en glycérine et en acides gras libres. Elle se compose en majeure partie de palmitine et de petites quantités d'oléine.

La palmitine, autrefois confondue avec la margarine, est saponifiée par

les alcalis et convertie par ceux-ci en glycérine et en palmitate de potassium :



L'acide palmitique, très-analogue à l'acide stéarique et souvent confondu avec celui-ci, est un acide gras solide, blanc et cristallin, qui fond à 62°. L'huile de palme contient souvent 1/3 de son poids d'acide palmitique libre et cette quantité augmente encore avec l'ancienneté de l'huile. La matière colorante jaune-rouge de l'huile de palme n'est pas détruite par la saponification, de telle sorte que le savon préparé avec l'huile de palme brute (savon d'huile de palme, *palm-soap*) possède une couleur jaune. Mais si l'on détruit la matière colorante de l'huile de palme par un moyen chimique, comme en traitant l'huile par le bichromate de potassium et l'acide sulfurique (*blanchiment de l'huile de palme*), on obtient une graisse qui n'est colorée qu'en rouge faible et qui fournit lors de la saponification un savon blanc. Depuis quelque temps l'huile de palme sert aussi pour la préparation des bains blancs dans la teinture en rouge turc.

L'huile d'*illipé* ou de *bassia*, graisse très-analogue à l'huile de palme, est extraite par expression du *Bassia latifolia*, arbre qui croît sur l'Himalaya. Elle est jaune, mais à la lumière elle devient peu à peu blanche et elle possède une odeur faible qui n'est pas désagréable. A la température ordinaire elle a la consistance du beurre. Son poids spécifique = 0,958. Elle fond à 27 ou 30°. Elle est peu soluble dans l'alcool, facilement soluble dans l'éther; la soude et la potasse la saponifient facilement, et il se forme dans cette saponification de l'acide oléique, ainsi que deux acides gras, solides, ayant des points de fusion différents. Le *beurre de Galam* du *Bassia butyracea* est quelquefois confondu avec l'huile de palme, avec laquelle il a beaucoup d'analogie; sa couleur est cependant plus rouge; il fond à la température de 20 ou 21°, et se comporte du reste comme l'huile de palme. Il vient de l'intérieur de l'Afrique. A ces deux espèces de graisses se rattache l'huile de *carapa*, extraite de la graine oléagineuse d'une espèce de *Persoonia*, palmier qui croît au Bengale et sur la côte de Coromandel, et le *suif de vateria* (suif de Malabar) fourni par les fruits du *Vateria indica*; l'huile de *carapa* est jaune clair et à 18° elle se sépare en une huile et en une graisse solide; le suif de *vateria* est jaune blanchâtre, semblable à de la cire, et il fond à 35°. Une nouvelle substance grasse, qui est employée pour la préparation des savons, est le *suif de mafurra*, que les habitants de la côte de Mozambique extraient par ébullition avec de l'eau d'un fruit peu connu en Europe et de la grosseur des petits grains de cacao. Les grains de *mafurra* ne proviennent pas seulement de la côte de Mozambique, les îles de Madagascar et de la Réunion en fournissent aussi. Cette graisse est jaunâtre, elle a l'odeur du beurre de cacao et est plus facilement fusible que le suif. La graisse de la semence du *Brindonia indica*, qui à Goa est employée comme aliment, comme matière éclairante, en onctions et pour la préparation des

savons, est presque blanche, elle fond à 40°, elle est insoluble dans l'alcool froid, et très-peu soluble dans l'alcool bouillant.

L'*huile de coco* est extraite, par expression et ébullition avec de l'eau, de la graine oléagineuse des noix de coco (*Cocos nucifera*, *Cocos butyracea*), que l'on trouve dans les Indes orientales, principalement sur la côte de Malabar et au Bengale, à Ceylan et aux Maldives, ainsi qu'au Brésil; dans ces derniers temps on a aussi préparé en Allemagne, par extraction à l'aide du sulfure de carbone, de l'huile de coco avec des graines importées. L'huile de coco est une graisse blanche de la consistance de la graisse de porc, mais elle est feuilletée, et possède une odeur désagréable. Elle fond à 22° et ne se solidifie qu'à 18 ou 20°. Elle se compose en majeure partie d'une graisse particulière, la *cocinine*, et de petites quantités d'oléine. La cocinine se dédouble par la saponification en glycérine et en *acide cocinique* (acide cocostéarique) $C^{15}H^{26}O^2$. On a commencé à importer en Europe la graine oléagineuse des noix de coco, qui portent dans le commerce le nom de *copperah*, pour en extraire la matière grasse. W. Wicke (1860) a extrait du copperah 61,57 de graisse. L'huile de coco est devenue depuis environ vingt ans une des substances grasses les plus importantes pour la fabrication des savons, parce qu'elle convient particulièrement pour la préparation des *savons brassés*.

Le *suif* est extrait par fusion de la graisse accumulée dans la cavité abdominale du bœuf et du mouton (*suif brut*, *suifen branches*). La dureté du suif dépend de l'espèce de l'animal qui l'a fourni et du genre d'alimentation de celui-ci. Le suif atteint la plus grande dureté avec une nourriture sèche, et la plus faible avec une alimentation composée des résidus des brasseries et des distilleries. Le suif de Russie est beaucoup plus dur que le suif allemand, ce qui tient à ce que, en Russie, les animaux reçoivent une nourriture sèche pendant plus de huit mois. Le suif fond généralement à 37°, et il contient 75 pour 100 de son poids de graisse solide, composée de stéarine (tristéarine) et de palmitine (tripalmitine); le reste est de l'oléine (trioléine). Le suif qui a été conservé trop longtemps avant d'avoir été extrait par fusion du tissu cellulaire a une odeur très-désagréable et le plus souvent aussi une couleur foncée. La séparation de la graisse d'avec la substance celluleuse peut être effectuée de deux manières différentes : 1° On chauffe simplement le suif brut, et les parois des cellules, en se desséchant et en revenant sur elles-mêmes, expulsent le contenu ou la graisse. [Le résidu de ce traitement, auquel on donne le nom de *boulée*, est pressé à chaud et fournit encore une certaine quantité de suif plus ou moins coloré et de qualité inférieure; les tourteaux résultant de ce pressage ou *pains de cretons* sont employés à la nourriture des porcs et des chiens, ou traités par le sulfure de carbone afin de leur enlever la matière grasse qu'ils retiennent encore (voy. p. 493).] 2° On détruit entièrement ou partiellement les membranes par des moyens chimiques, par l'acide sulfurique, l'acide azotique ou une lessive alcaline. Une des meilleures méthodes proposées est celle de *d'Arcet*, qui consiste à employer l'acide sulfurique et à opérer en vase clos. L'acide sulfurique décompose les vapeurs qui se forment, et détruit en grande partie leur action

nuisible ; en même temps on obtient un suif plus abondant et de meilleure qualité. Lorsqu'on emploie une chaudière fermée, on dirige les vapeurs qui se dégagent soit dans un foyer, soit dans un appareil condensateur. D'après *d'Arcet*, on prend pour 100 parties de suif coupé en morceaux 1 partie d'acide sulfurique et 50 parties d'eau. Pendant la fusion par le procédé ordinaire, la perte s'élève ordinairement à 15 pour 100 ; elle descend à 5 ou 8 pour 100 dans le procédé de *d'Arcet*. [Le procédé de *Évrard* mérite aussi d'être recommandé : on fait fondre 100 kilogrammes de suif brut avec 200 litres d'eau dans laquelle on a dissous 1 kilogramme de carbonate de sodium rendu caustique par la chaux ; la fusion a lieu dans des chaudières munies d'un faux fond troué, au-dessous duquel on fait arriver un courant de vapeur perdue. Sous l'influence de l'alcali le tissu adipeux est dissous, le suif se sépare et vient nager à la surface du bain, d'où on l'enlève facilement. Cette méthode fournit des suifs inodores, très-blancs et ne rancissant que très-lentement ; en outre, l'opération pratiquée en vases ouverts ne donne lieu qu'à une odeur très-légère.]

La *graisse de porc* (axonge, saindoux) n'est employée que rarement en Europe pour la fabrication des savons, à cause de son prix élevé ; on s'en sert au contraire beaucoup dans l'Amérique du Nord, notamment à Cincinnati, où l'on produit d'énormes quantités de cette matière grasse, que l'on sépare en grand en graisse solide (42 à 44 pour 100) et en huile de saindoux liquide (*lardoil*), s'élevant à 56 ou 58 pour 100 du poids primitif de la graisse. Cette huile serait employée en Amérique à la falsification de l'huile d'olives.

L'*huile d'olives* est extraite en Provence, en Italie, en Espagne, sur la côte méridionale de l'Afrique, etc., de l'olive, fruit de l'olivier (*Olea europæa*), appartenant à la famille des jasminées. Il est indispensable pour la qualité de l'huile que la récolte des olives soit faite au moment le plus convenable, c'est-à-dire pendant les mois de novembre et de décembre. Il n'y a que les olives tout à fait mûres qui donnent une huile exempte de toute odeur étrangère à celle qui lui est propre ; celles qui ne sont pas parvenues à une maturité suffisante fournissent une huile âpre et amère ; au contraire, celles qui sont trop mûres donnent une huile épaisse et devenant facilement rance. Dans la France méridionale, on procède de la manière suivante à la préparation de l'huile d'olives : Les olives mûres sont écrasées sous une meule et transformées ainsi en une bouillie ; celle-ci est introduite dans des sacs de jonc ou mieux dans des bourses de crin que l'on soumet à l'action d'une presse. L'huile obtenue dans cette première compression est la meilleure sorte et elle porte le nom d'*huile vierge*. Après la première expression, la bouillie contient encore une quantité d'huile assez considérable ; pour extraire celle-ci, on arrose la bouillie avec de l'eau bouillante et la met de nouveau sous la presse. Malgré ces deux expressions, il reste encore dans les tourteaux (grignons) une quantité d'huile suffisante pour que l'extraction soit avantageuse. L'huile obtenue par la deuxième expression possède une belle couleur jaune, mais elle a une tendance à rancir beaucoup plus grande que

l'huile vierge. On emploie certaines sortes de cette huile dans la teinture en rouge de Turquie, pour le graissage de la laine destinée à être filée, etc. Celle qui convient pour le premier usage se nomme *huile tournante*, et celle qui sert pour le graissage de la laine, *huile lampante*. La première a une réaction acide ; elle contient par conséquent des acides gras libres ; elle est épaisse, trouble et rance, et elle possède la propriété de former avec les carbonates alcalins un liquide semblable à une émulsion, qui dans la teinture en rouge de Turquie porte le nom de *bain blanc*. Une huile épaisse, impure, et appelée *huile d'enfer*, se sépare dans les citernes (appelées *enfes*) où l'on conserve l'eau qui a servi lors de la compression des olives. La bouillie deux fois pressée est encore moulue et ensuite comprimée. L'huile extraite par ce procédé ne convient que pour la fabrication des savons. Depuis un certain nombre d'années on préfère, dans quelques localités, employer le sulfure de carbone, au lieu de la compression, pour extraire l'huile des olives et des tourteaux des mares d'olives (voy. p. 495).

[L'*huile d'arachide*, fournie par l'*Arachis hypogæa*, originaire du Brésil et cultivé en Espagne et dans le midi de la France, et l'*huile de sésame*, retirée du *Sesamma orientale*, sont également employées dans la fabrication des savons. Il existe à Marseille plusieurs usines dans lesquelles on se livre à l'extraction de ces huiles. — L'*huile de graines de coton*, obtenue par pression à chaud (75 à 88°) des amandes décortiquées de plusieurs espèces du genre *Gossypium*, est tout à fait convenable pour la préparation de certains savons.]

L'*huile de poisson*, extraite du lard de la baleine, du cachalot, du dauphin, et principalement du phoque, du morse et des autres mammifères marins, diffère suivant l'espèce de l'animal et le mode de préparation. Elle a un poids spécifique de 0,927 à 20°, à 0° elle laisse déposer une graisse un peu solide, elle se dissout dans une grande quantité d'alcool, et elle se compose d'oléine, de stéarine et d'une petite quantité de glycérides de l'acide valériannique et d'acides gras volatils analogues. L'huile de poisson n'est pas seulement une matière importante de la fabrication des savons, elle sert aussi pour le graissage du cuir, pour la fabrication du cuir chamoisé, etc.

L'*huile de chènevis*, extraite des semences du *Cannabis sativa*, qui en fournissent environ 25 pour 100, a, lorsqu'elle est fraîche, une couleur vert-jaune devenant jaune-brun avec le temps. Elle sert principalement pour la préparation des savons verts. — L'*huile de lin*, qui est siccative, est extraite des semences du *Linum usitatissimum*, qui en donne 22 pour 100. Son poids spécifique est 0,9595 à 12°. Elle se compose en majeure partie d'un glycéride oléagineux, qui lors de la saponification fournit un acide différent de l'acide oléique ; elle contient aussi un peu de palmitine. — L'*huile de ricin* du *Ricinus communis* se comporte, lorsqu'on la saponifie, à peu près comme l'huile de coco. Lorsque, comme on l'espère, en France et en Algérie, la culture du ricin aura pris une plus grande extension, l'huile de ricin acquerra quelque importance pour la fabrication du savon. — L'*huile de colza* saponifiée seule avec les alcalis donne un savon mauvais, mousseux et grumeleux ; d'après Al. Müller, on fait disparaître ces inconvénients en transformant d'a-

bord l'huile de colza en *élaïdine de colza*, ce qui se fait de la manière suivante : Dans une cuve de bois on verse, pour chaque quantité d'huile de colza égale à 50 kilogrammes, 500 grammes d'acide azotique étendus avec 750 à 1,000 grammes d'eau, on ajoute quelques clous de fer et l'on brasse l'huile et le liquide acide à plusieurs reprises avec une spatule de bois. L'acide azoteux qui se forme en agissant sur l'huile la solidifie peu à peu en une masse grasseuse jaune, qui au bout de quelques semaines, lorsqu'elle n'augmente plus de consistance, peut être saponifiée directement avec une lessive de soude. — L'acide oléique brut (dissolution d'acide stéarique et d'acide palmitique dans l'acide oléique) qui se produit en grande quantité dans la fabrication des bougies stéariques est également une matière importante pour la fabrication des savons.

[Depuis quelques années on emploie également dans la savonnerie les *graisses* dites de *Rheims* et de *Tourcoing*, extraites des eaux savonneuses provenant du dégraissage des laines dans les filatures. Ces eaux, qui sont très-riches, renferment les acides gras du savon qui a servi à dégraisser la laine, et ceux de la matière grasse avec laquelle la fibre textile a été imprégnée ; la séparation des acides gras s'effectue soit en traitant l'eau par l'acide sulfurique, soit en séparant les acides gras par l'acide chlorhydrique, après avoir décomposé le savon par le chlorure de calcium. La graisse que l'on obtient ainsi offre une couleur jaune et une odeur désagréable ; on peut l'employer immédiatement pour la fabrication des savons communs. — Les matières grasses de rebut, telles que le *flambart* (ou graisse qui se rassemble à la surface des chaudières où les charcutiers font cuire leur viande), les *graisses vertes* (résidus des cuisines), les pains de cretons, le suif d'os, les marcs d'huile, sont aussi employés pour la préparation d'un savon de qualité inférieure, qui est très-convenable pour le dégraissage des laines et des draps.]

Le résidu jaunâtre ou brun-noir foncé, provenant de la distillation de l'essence de térébenthine, ou *colophane*, est apporté en grande quantité de l'Amérique du Nord en Europe, où il sert pour la fabrication des savons de résine, pour le collage de la pâte à papier, et mélangé avec du savon de suif ou d'huile, il est employé comme *savon jaune*. Enfin, nous devons aussi mentionner que l'acide *silicique* (sous forme de verre soluble) peut remplacer en partie les acides gras dans les savons ordinaires.

Lessive. — La *lessive*, qui est une dissolution aqueuse de potasse ou de soude caustique, forme l'autre matière première importante de la fabrication des savons. Elle est importante non-seulement parce qu'elle doit faire partie constituante du savon, mais encore parce qu'elle produit par son action chimique sur les graisses (éthers glycériques neutres des acides gras) la décomposition de celles-ci et leur transformation en savons (sels alcalins à acides gras).

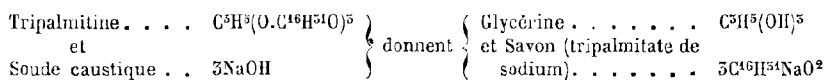
En général, le fabricant de savon prépare lui-même la lessive, et autrefois il se servait ordinairement dans ce but de la cendre de bois et de la potasse ; mais maintenant il emploie le plus souvent la soude. La transformation des carbonates alcalins en alcalis caustiques s'effectue suivant la manière

ordinaire au moyen de la chaux caustique. Cependant depuis quelque temps les fabriques de produits chimiques livrent aux fabricants de savon la soude caustique toute prête à employer, sous le nom de *Pierre de soude* ou *Pierre de savon* (voy. p. 431).

La préparation de la lessive des savonniers avec la cendre de bois s'effectue de la manière suivante : on dépose la cendre tamisée sur un sol pavé, on l'humecte avec une quantité d'eau suffisante pour qu'elle puisse se prendre en masse, on la brasse avec une pelle et on la met en tas. Après avoir pratiqué dans le tas de cendre une cavité, on introduit dans celle-ci $\frac{1}{10}$ à $\frac{1}{12}$ de partie de chaux vive et l'on verse assez d'eau pour que la chaux s'éteigne; pendant qu'a lieu l'extinction de la chaux, on couvre celle-ci avec de la cendre. Après avoir bien mélangé la chaux éteinte avec la cendre, on introduit la masse dans un appareil à lixiviation; cet appareil est un vase en fonte ou fait avec des douelles de tonneau, et il a la forme d'un cône tronqué à partir du quart de son sommet; son fond est muni en avant d'un robinet. A l'intérieur, à environ 15 centimètres au-dessus du fond, se trouve une croix de bois, sur laquelle est placé un deuxième fond percé de trous, de telle sorte que la lessive peut se réunir entre les deux fonds. Au-dessous du robinet se trouve ordinairement un grand réservoir de bois ou de tôle destiné à recevoir la lessive qui s'écoule. La masse, fortement tassée dans l'appareil, est couverte avec un peu de paille, et arrosée avec de l'eau jusqu'à ce que celle-ci ne soit plus absorbée. On ouvre ensuite le robinet, et la lessive qui s'écoule tombe dans le réservoir. De temps en temps on verse de l'eau dans l'appareil, jusqu'à ce que l'eau qui s'écoule soit pure. Ordinairement on obtient trois espèces différentes de lessives : 1^o la *lessive caustique* ou *eau-forte des savonniers*, avec 18 à 20 pour 100 de potasse; 2^o la *lessive claire*, qui renferme 8 ou 10 pour 100 de potasse, et 3^o la *lessive faible*, qui n'en contient que 1 à 4 pour 100. La dernière lessive est versée à la place de l'eau pure sur la cendre à lessiver lorsqu'on commence une nouvelle lixiviation. L'*aluminat de sodium* provenant de la décomposition de la cryolithe est employé pour la saponification, dans l'Amérique du Nord, sous le nom *Natrona refined saponifier*. A la place des alcalis caustiques, on peut aussi employer le *sulfure de sodium* dans la saponification.

Théorie de la formation du savon. — On admettait autrefois que les graisses et les huiles possédaient la propriété de se combiner telles quelles avec les alcalis, mais *Chevreul* a découvert, dans ses recherches sur les substances grasses, que les graisses séparées de leurs combinaisons avec les alcalis possèdent des propriétés différentes de celles qu'elles avaient auparavant. Ce chimiste a trouvé que toutes les graisses se composent d'acides particuliers non volatils, les acides stéarique, palmitique (margarique) et oléique; que certaines graisses odorantes renferment un certain nombre d'acides gras volatils, tels que les acides butyrique, caprique, capronique, caprylique, valérianique, etc., et que ces acides sont combinés avec une substance à saveur sucrée, qui avait déjà été découverte par *Scheele* et nommée par lui *principe doux des huiles*, mais qui a été étudiée avec plus de soin par *Chevreul*

et appelée *glycérine*. Les recherches de *Berthelot* et d'autres chimistes ont conduit à admettre que toutes les huiles et les graisses que l'on emploie dans la fabrication des savons sont des éthers neutres de la glycérine $C^3H^5O^5$, laquelle est regardée comme un alcool triatomique $C^3H^5(OH)^5$. Ainsi, par exemple, la palmitine qui constitue l'élément principal de l'huile de palme est du tripalmitate de glycérile ou tripalmitine, c'est-à-dire de la glycérine dans laquelle 5 atomes d'hydrogène sont remplacés par le radical de l'acide palmitique $C^{16}H^{31}O^5$. La stéarine (tristéarine) $C^{18}H^{35}O^5$ et l'oléine (trioléine) $C^{19}H^{37}O^5$ ont une constitution analogue. Lorsqu'on saponifie les graisses, l'huile de palme, par exemple, avec des alcalis caustiques, comme la soude caustique, la graisse (c'est-à-dire l'éther) se décompose en alcool (c'est-à-dire en glycérine) et en palmitate de sodium (c'est-à-dire en savon), d'après l'équation suivante :



La glycérine qui devient libre dans l'opération de la *saponification* et qui reste dans la lessive après la séparation du savon constitue maintenant la matière principale de la préparation de la glycérine. Les graisses qui, comme celles des plantes tropicales (huile de palme et huile de coco), contiennent les acides gras en partie à l'état libre, peuvent être, on le comprend, beaucoup plus facilement saponifiées que les graisses complètement neutres, telles que le suif et l'huile d'olives, que la lessive doit d'abord dédoubler en acides gras et glycérine. L'acide oléique, produit secondaire de la fabrication des bougies stéariques, peut être transformé en savon par un carbonate alcalin, et il en est de même pour la colophane, qui est essentiellement formée d'un acide résineux, l'acide pinique. Il résulte de là que la production des savons à l'aide de l'acide oléique et de la colophane n'est pas une saponification véritable, parce que la formation de la glycérine, qui caractérise la saponification, fait défaut. La décomposition d'une graisse par un alcali n'a pas lieu instantanément et dans toute l'étendue de la masse à la fois, comme cela se produit dans le dédoublement d'un sel minéral, elle doit au contraire passer par plusieurs phases. Lorsqu'il s'est formé, à la suite du contact de la matière grasse avec la lessive, un mélange semblable à une émulsion, des sels à acides gras acides tenant en suspension le reste de la substance grasse, prennent naissance, jusqu'à ce qu'enfin la graisse libre subisse aussi peu à peu l'action de l'alcali et que les sels acides soient transformés en sels neutres ou savons.

Les graisses saponifiées avec de l'hydrate de potasse (lessive de potasse) forment toujours des savons *mous*, tandis qu'avec l'hydrate de soude (lessive de soude) elles donnent toujours des savons *durs*. C'est pourquoi on divise les savons en :

- α. Savons durs ou savons de sodium,
- β. Savons mous ou savons de potassium.

On distingue en outre, suivant la nature de la substance grasse employée, les savons de suif, les savons d'huile, les savons d'huile de palme, les savons d'acide oléique, les savons d'huile de coco, les savons d'huile de poisson, les savons de résine, etc. Au point de vue industriel, on peut partager les savons (les savons durs ou savons de sodium) en :

- 1^o Savons grenus ou à grains,
- 2^o Savons lisses,
- 3^o Savons brassés.

Le *savon grenu* ou à *grains* est ainsi nommé parce que, étant achevé, il doit, après sa séparation de sa dissolution par le sel marin (par le *salage*), être cuit *au grain*, c'est-à-dire réuni en une masse fondue homogène exempte de bulles d'air, dans laquelle on peut, après la solidification, observer de fines aiguilles cristallines. Les impuretés qui adhèrent toujours en petite quantité au savon se déposent dans la partie qui ne cristallise pas et forment la marbrure naturelle. Le savon salé suivant les règles se sépare d'abord de la lessive sous forme de grumeaux ou grains arrondis demi-liquides. Le savon grenu est le seul qui soit pur, parce que par l'opération du salage il a été dépouillé de la glycérine, de la lessive en excès et des autres impuretés, ainsi que de l'excès d'eau. La plupart des fabricants de savon ne préparent plus maintenant le savon grenu. Les *savons lisses* s'obtiennent par le *lissage* du savon grenu. Si l'on fait cuire dans la chaudière avec de l'eau ou une lessive très-faible le savon grenu achevé, celui-ci absorbe une partie de l'eau, mais il perd la propriété de cristalliser ou de prendre une marbrure. Le salage et la séparation de la plupart des impuretés s'effectuent dans la préparation du savon lisse tout comme dans celle du savon grenu, duquel le savon lisse ne se distingue que par une richesse en eau plus grande. Le *savon brassé*, qui maintenant est malheureusement le plus employé, est le plus mauvais de tous les savons, parce que, lorsqu'on le prépare, on ne sale pas assez pour que la lessive se sépare du savon ; de telle sorte que les matières contenues dans la chaudière restent unies, et sont vendues comme savon. En se refroidissant, la masse tout entière se transforme en un savon solide, dont l'aspect extérieur ne trahit pas la grande richesse en eau. Cette propriété de paraître sec et dur même avec une grande teneur en eau, se remarque particulièrement dans le savon de coco, et c'est pour cela que depuis que l'huile de coco est très-répandue, la préparation des savons brassés a pris une extension d'autant plus grande, qu'ils communiquent à d'autres savons (savon d'huile de palme, savon de suif, etc.) leur propriété de retenir l'eau. Les savons de cette espèce sont souvent si fortement brassés, qu'une production de 250 à 500 parties de savon frais avec 100 parties de graisse est tout à fait ordinaire.

PRINCIPALES ESPÈCES DE SAVONS.

Savon de suif. — Le savon 'à grains de suif' allemand consiste essentiellement en un mélange de stéarate et de palmitate de sodium; on le prépare généralement par voie *indirecte* en saponifiant du suif avec une lessive de potasse et en transformant en combinaison du sodium, au moyen du sel marin (par le salage), le stéarate et le palmitate de potassium ainsi formés.

La chaudière où s'effectue la coction du savon a la forme d'un cône dont la pointe est remplacée par une calotte sphérique en tôle rivée ou en fonte; c'est cette portion de la chaudière qui est en contact avec le feu. La partie supérieure est généralement en bois de sapin, elle a la forme d'un tonneau sans fond s'élargissant par en haut; depuis quelque temps cette partie de la chaudière consiste souvent en une maçonnerie dont les matériaux sont réunis par du ciment, et elle a principalement pour but de ménager un espace pour contenir la masse qui mousse fortement pendant la coction. Si l'on veut, par exemple, transformer en savon 500 kilogr. de suif, on remplit la chaudière avec la quantité nécessaire (environ 500 litres) de lessive caustique à 20 pour 100 (= un poids spécifique de 1,226), on ajoute le suif, on place sur la chaudière un couvercle mobile et l'on fait bouillir pendant cinq heures la masse en brassant de temps en temps, et l'on ajoute peu à peu de nouvelle lessive caustique. Dans cet état la masse est transparente et semblable à une gelée; on lui donne le nom de *colle de savon*. Lorsque la colle a la consistance voulue, elle ne doit pas devenir plus liquide lorsqu'on y ajoute de la lessive fraîche, elle ne doit pas, lorsqu'on la prend avec un ringard, s'écouler goutte à goutte, mais sous forme d'un filet continu, et lorsqu'on la verse sur une pierre froide ou sur une plaque métallique, elle doit se prendre en une gelée solide. La formation de la colle de savon est favorisée lorsqu'on ajoute la lessive non pas en une seule fois, mais seulement peu à peu. D'après les recherches de *Mege-Mouriès*, on peut cependant ajouter toute la lessive en une seule fois, si avec des jaunes d'œufs, de la bile, des corps albumineux ou du savon, on a préalablement émulsionné la graisse, c'est-à-dire si l'on a fait passer cette substance à l'état globulaire. Comme l'ont montré *Fr. Knapp* et *A. Fricke*, dans leurs recherches sur la fabrication des savons (1866 et 1875), il est dans tous les cas avantageux de transformer la graisse en émulsion avec la quantité de lessive nécessaire, d'abandonner le mélange à lui-même pendant longtemps sans chauffer, ou bien à une température d'environ 50° et de terminer par un court traitement à l'ébullition le savon dont la formation a été commencée à froid. Il résulte des travaux de *Fricke* que le savon préparé à froid avec de l'huile d'olive émulsionnée était exactement au même degré de saturation que le meilleur savon analogue du commerce. L'introduction dans la pratique de la méthode en question semble donc désirable,

Lorsqu'on fait la saponification avec la soude, on se sert d'une lessive à

10 ou 12° B. (= un poids spécifique de 1,072 à 1,088). Lorsque la saponification est terminée, on procède au *salage*, qui consiste à ajouter du sel marin à la masse bouillante. On prend par 50 kilogr. de suif de 6 à 8 kilogr. de sel marin. La masse est maintenue à l'ébullition, jusqu'à ce que la colle de savon soit coagulée en une masse granuleuse blanche, et qu'au-dessous de celle-ci se soit séparé un liquide clair, appelé *lessive inférieure*, que l'on fait écouler. Si la chaudière n'est pas munie d'un robinet pour l'écoulement de la lessive inférieure, on transporte le savon dans la cuve à réfrigération. Le salage a pour but de transformer partiellement le savon de potassium en savon de sodium, opération dans laquelle il se forme du chlorure de potassium, qui reste dissous dans l'eau-mère avec le sel marin employé en excès; il a en outre pour effet de dépouiller le savon de la lessive inférieure et par cela même de l'eau (*relargage*), qui rendrait inactive la lessive ajoutée ultérieurement. La colle de savon produite retourne ensuite dans la chaudière, puis on verse par-dessus de la lessive plus faible (de la lessive claire) et l'on chauffe à l'ébullition. Le savon se dissout de nouveau en une bouillie claire, qui se compose en majeure partie de colle de savon de sodium. Pendant l'ébullition on ajoute continuellement de la lessive claire, mais auparavant un nouveau salage est nécessaire. Autrefois, lorsqu'on employait des matières brutes et très-impures, on était souvent obligé de répéter le salage quatre ou cinq fois. Sous l'influence de l'ébullition le savon se concentre de plus en plus, il est d'abord mou, visqueux et mousseux. Dès que la mousse cesse, le savon bout avec fracas et le grenage se produit; on enlève de nouveau le savon de dessus la lessive inférieure pour le transporter dans la cuve à réfrigération. Cette deuxième ébullition a pour but de transformer le savon, qui jusque-là était boursoufflé, en une masse homogène fondue et exempte de bulles d'air. On favorise cette transformation en battant la masse avant son refroidissement avec une tige de fer (*liquidation du savon*). Sous l'influence du battage le savon est marbré, c'est-à-dire que sa masse se couvre de veines de formes variées (appelées amandes ou fleurs). Le savon terminé est maintenant moulé. Dans ce but, on le porte encore liquide dans la *mise* (ou moule à savon), qui est une boîte quadrangulaire de bois de sapin, disposée pour être démontée, et on l'y laisse refroidir. Le fond troué de la mise est recouvert avec une toile, afin que la lessive encore adhérente à la masse du savon puisse s'écouler. Après le refroidissement la mise est démontée, le savon est divisé avec une règle et ensuite coupé avec le *couteau à savon* en fil de fer sous formes de tables ou de pains, que l'on expose dans un lieu aéré jusqu'à complète dessiccation. Depuis quelque temps, on emploie aussi pour couper le savon en morceaux une machine imaginée par *Lesage*. 500 kilogr. de suif donnent en moyenne 850 kilogr. de savon, qui desséchés à l'air perdent environ 10 pour 100.

Comme par le salage répété la transformation du savon de potassium en savon de sodium n'est pas complète, le savon allemand à grains ordinaire est toujours mélangé avec une grande quantité de savon de potassium, qui lui communique une souplesse agréable pour l'usage. D'après les recherches

de A. C. Oudemans (1869), il n'y a que la moitié environ du potassium qui soit remplacée par du sodium.

Savon d'huile d'olives, savon de Marseille. — Le *savon d'huile d'olives*, aussi nommé savon de Marseille, savon de Venise ou savon d'Espagne, se prépare dans les régions méridionales, où l'on cultive l'olivier, avec l'huile d'olives, à laquelle on a souvent ajouté d'autres huiles, comme les huiles de lin, d'œillette, de sésame, d'arachide, de coton, etc. Dans la préparation du savon d'huile d'olives on emploie deux espèces de lessives : l'une ne contient que de la soude caustique, et elle sert pour l'empâtage; la deuxième renferme, outre la soude caustique, une certaine quantité de sel marin, et elle est employée pour la séparation de la colle de savon et la coction de celle-ci. *L'empâtage* doit donner lieu à la formation d'une émulsion composée d'huile et d'alcali étendu; comme on le savait longtemps avant les recherches de *Mége-Mouriès*, cette émulsion favorise la formation du savon, parce qu'elle contient dans un état de division extrême l'huile non miscible à l'eau, ce qui augmente considérablement les points de contact avec l'alcali. Pour dépouiller la colle de savon d'une grande partie de l'eau ajoutée avec la lessive de soude, on emploie de la lessive contenant du sel marin, sous l'influence de laquelle la colle de savon, mélange de savon fait et d'émulsion d'huile, se sépare de l'eau (*relargage*). Enfin la troisième opération, ou *coction*, termine la saponification de la colle. Par l'emploi d'une lessive de soude contenant du sel marin, on est en mesure d'obtenir la masse du savon dans un état tel qu'elle peut absorber de l'alcali, sans cependant prendre de l'eau.

L'empâtage s'effectue avec une lessive de soude caustique à 6 ou 9° B. (= un poids spécifique de 1,041 à 1,064), dans de grandes chaudières à parois inclinées et à fond de cuivre, qui peuvent contenir environ 12,500 kilogrammes (fig. 163)¹. On chauffe la lessive jusqu'à l'ébullition, et l'on y ajoute ensuite l'huile à saponifier. Pour favoriser la combinaison, on brasse de temps en temps. La masse entre bientôt en ébullition et écume. L'écume diminue peu à peu et disparaît enfin complètement. L'ébullition continuant,

¹ [La figure 163 représente une disposition de chaudière qui est très-ancienne, mais encore en usage dans un grand nombre de fabriques; le fond A est en cuivre, en tôle ou en fonte et il est muni d'un tube à robinet y pour l'écoulement de la lessive inférieure; les parois bb sont formées par des briques bien cuites, reliées entre elles par un ciment et recouvertes d'un enduit de même matière. Le foyer f se trouve directement sous la chaudière, r est la grille et h le cendrier; les produits de la combustion, après avoir léché le fond du vase, sont conduits par le carneau xx dans la cheminée E; cc est un plancher sur lequel circulent les ouvriers; P est une porte par laquelle on peut pénétrer dans la cheminée lorsqu'elle a besoin d'être nettoyée, et K une fosse destinée à recevoir la suie. Dans la plupart des usines, les parois de ces chaudières, au lieu d'être en briques, sont maintenant formées de plaques de tôle et il n'y a guère qu'à Marseille que l'on ait conservé la disposition primitive. Dequels quel temps on emploie également des chaudières à savon chauffées à la vapeur; dans le dispositif, imaginé par *Morfit*, de Baltimore, le chauffage s'effectue à l'aide d'un serpent in a vapeur qui, étant mobile, sert en même temps d'agitateur; dans d'autres appareils, le chauffage a lieu par l'action directe de la vapeur, soit dans des vases ouverts (chaudière, d'*Atkinson*), soit dans des vases fermés (chaudière de *R. Hodgson* et *E. Holden*); enfin, il existe aussi des dispositifs dans lesquels la saponification est effectuée au moyen de la vapeur d'eau surchauffée.]

la masse prend de la consistance, et il s'élève des vapeurs noirâtres, provenant de la décomposition par le cuivre surchauffé de la chaudière d'une petite quantité de la pâte savonneuse; aussitôt que ce point est atteint, on étend la masse avec de la lessive plus forte à 20° B. (= un poids spécifique de 1,157). Si on a l'intention de fabriquer du savon blanc bleuâtre, on ajoute dans la chaudière, vers la fin de l'ébullition, un peu de sulfate de fer; plus on emploie de ce sel, plus la couleur bleue du savon est foncée. Lorsque la masse a acquis la consistance voulue et est devenue tout à fait homogène, l'opération de l'empâtage est terminée. Si l'on voulait maintenant achever la saponification en ajoutant à la masse de la lessive plus

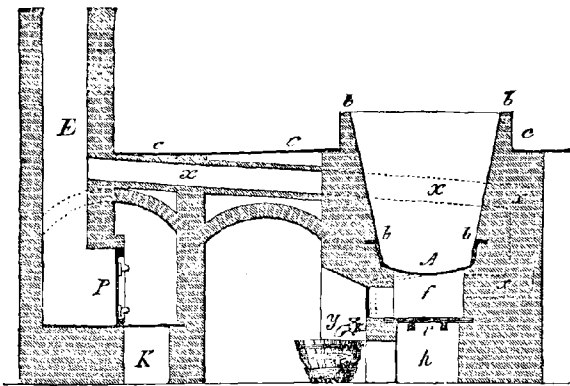


Fig. 162. — Chaudière à savon.

forte, on n'arriverait à aucun résultat, parce que la grande quantité d'eau qu'on a été obligé d'ajouter sous forme de lessive d'empâtage rendrait complètement inactive la lessive forte. De là résulte la nécessité de séparer cette quantité d'eau, ce que l'on fait en ajoutant de la lessive contenant du sel marin. Par le *salage* la colle de savon se sépare en flocons, et au bout de quelques heures la séparation est si complète, que la lessive inférieure peut être écoulée par le tuyau à robinet dont le fond de la chaudière est muni. Après l'écoulement, commence la *coction du savon* avec de la lessive à 18 ou 20° contenant du sel marin. Lorsque le mélange a bouilli pendant quelques heures, on écoule de nouveau la lessive inférieure, et on la remplace par une nouvelle lessive à 20 ou 28° contenant du sel marin. En maintenant la masse à une douce ébullition, le savon acquiert peu à peu une certaine consistance; mais il s'en faut de beaucoup qu'il soit terminé. Aussitôt que la lessive a abandonné tout son alcali à l'huile, la lessive inférieure est écoulée pour la troisième fois et remplacée par de la fraîche. L'écoulement de la lessive inférieure et son remplacement par de la fraîche sont, suivant les circonstances, répétés 4 ou 6 fois. Lorsque le savon est achevé, il se présente sous forme d'une masse dont les grains sont cohérents; en outre, il a perdu l'odeur d'huile et pris une odeur rappelant un peu celle de la violette. Le

grain, aplati dans la main, s'étend après le refroidissement en une masse solide écailleuse. Après la dernière addition de lessive, l'ébullition de la colle de savon doit pendant l'hiver être continuée 10 à 12 heures, et pendant l'été 12 à 18 heures. Le savon achevé se solidifie par le refroidissement en une masse homogène ayant une couleur gris-bleu, produite par la présence d'une certaine quantité de sulfure de fer (qui a pris naissance aux dépens du sulfate de fer ajouté et du sulfure de sodium de la lessive de soude) et de savon de fer. Mais cette coloration bleuâtre n'est pas agréable à l'œil; c'est pourquoi on cherche à la transformer en veines colorées, que l'on obtient au moyen de la *madrure*. Le savon de fer n'est pas soluble à une basse température dans la colle de savon achevée; c'est pour cela qu'il se dépose au fond du vase lorsqu'on laisse reposer la masse, tandis que la partie supérieure se compose de savon blanc. Si maintenant, au lieu de laisser le savon en repos pendant le refroidissement, on le brasse au moment convenable, les particules du savon de fer coloré, au lieu de se déposer au fond du vase, se répandent dans la masse et forment les veines bleuâtres, que l'on cherche à obtenir par la *madrure* en ajoutant au savon presque terminé une dissolution de soude brute contenant du sulfure de sodium; sous l'influence du brassage de la masse mélangée avec du sulfate de fer, la *madrure* prend naissance. Le savon achevé est maintenant retiré de la chaudière, puis versé dans des mises de bois allongées et un peu inclinées, dans lesquelles on le laisse refroidir. Au bout de 8 ou 10 jours, le savon a acquis la consistance voulue. Par l'action de l'air atmosphérique, le sulfure de fer et le savon de fer se transforment peu à peu en savon de peroxyde de fer, ce qui fait que les veines prennent à la surface une coloration jaune-brunâtre. En opérant avec soin, on obtient avec 1,000 kilogrammes d'huile d'olives 1,700 à 1,750 kilogrammes de savon à grains. Un savon marbré de Marseille de qualité normale doit contenir :

	r	n
Acides gras	63	62
Alcali	13	11
Eau	24	27
	<hr/>	<hr/>
	100	100

[Lorsqu'on veut préparer du *savon blanc*, on n'ajoute pas de sulfate de fer pendant l'empâtage, et, après la coction, on agit fortement la masse chauffée doucement avec des lessives alcalines faibles bien blanches; lorsque le savon est transformé en une gelée transparente épaisse, on retire le feu, on couvre la chaudière, et on laisse reposer pendant 15 ou 20 heures. Pendant ce temps, les impuretés les plus lourdes se rassemblent au fond de la chaudière avec la lessive, tandis que les plus légères montent à la surface. On extrait ces dernières avec une écumoire, et à l'aide d'une poche en cuivre (*poidou*) on puise le savon clair et transparent pour le verser dans les mises. La couche qui se trouve au-dessous du savon blanc est colorée en noirâtre, on lui donne le nom de *culot des nègres*, et l'opération de l'en-

lèvement du savon qui surnage cette matière est dite *lever le savon sur nègres*. L'huile et la lessive destinées à la préparation du savon blanc doivent être aussi pures que possible. Le savon blanc de Marseille offre en moyenne la composition suivante :

Acides gras	50,20
Soude.	4,60
Eau.	45,20
	<hr/>
	100,00

1,000 kilogr. d'huile d'olives donnent au maximum 1,350 kilogr. de savon blanc.]

Savon d'acide oléique. -- Le *savon d'acide oléique* ou *savon d'oléine*, se prépare avec l'acide oléique brut que l'on obtient comme produit secondaire de la fabrication des bougies stéariques, si l'on se sert de la chaux pour la saponification du suif et de l'huile de palme. L'acide oléique obtenu par distillation est moins convenable pour la fabrication du savon. L'acide oléique est transformé en savon soit avec du carbonate de sodium, soit avec de la soude caustique. Le premier procédé présente cet inconvénient, qu'il se produit, par suite du dégagement de l'acide carbonique, une vive effervescence, qui entraîne facilement l'élévation de la masse au-dessus des chaudières. D'après *Pitman*, l'acide oléique doit être transformé à chaud en savon avec du carbonate de sodium sec et cristallisé. Cette opération s'effectue dans une chaudière qui est chauffée à feu nu, ou mieux qui est munie d'un agitateur de *Morfit* (voy. p. 578, note); avec cet appareil, la chaudière est chauffée au moyen de la vapeur amenée par les tubes de l'agitateur et en même temps la masse est brassée. On remplit la chaudière au tiers avec de l'acide oléique et l'on chauffe, puis on ajoute 5 pour 100 de résine. Pour les savons fins on n'ajoute pas de résine. Lorsque la résine est complètement dissoute dans l'acide oléique, on y ajoute peu à peu le carbonate de sodium pulvérisé, en même temps on fait tourner lentement l'agitateur, et l'on chauffe. Lorsqu'on a ajouté la quantité de soude nécessaire, que l'effervescence a cessé et que la masse s'est épaissie, on verse celle-ci dans une mise, où par le refroidissement elle se prend en un savon solide. Lorsqu'on emploie de la soude caustique, on ajoute d'abord dans la chaudière la moitié de la lessive nécessaire (à 20 ou 25° B = un poids spécifique de 1,15 à 1,20) et l'on chauffe à l'ébullition. On verse ensuite l'acide oléique en ayant soin de brasser. Lorsque la formation de la colle de savon est achevée, on continue l'ébullition en ajoutant une nouvelle quantité de lessive, jusqu'à ce que le savon se sépare, ce que l'on facilite beaucoup par une addition de sel marin. Lorsque la lessive inférieure est séparée, on coule le savon dans les mises et on le brasse jusqu'à ce qu'il commence à devenir solide. Fréquemment on ajoute au savon d'acide oléique, pour lui donner une plus grande dureté, une petite quantité de suif (5 à 8 pour 100). 100 kilogr. d'acide oléique obtenus par saponification calcaire donnent 150 à 160 kilogr. de savon. L'acide obtenu

par distillation en donne toujours un peu moins. Un bon savon d'acide oléique français contient :

Acides gras	66
Soude	15
Eau	21
	100

Savon jaune de suif et de résine. — A la température de l'ébullition, la colophane et la résine du sapin ordinaire se combinent plus facilement que les graisses avec les alcalis caustiques et même avec les carbonates alcalins. Mais la combinaison obtenue de cette manière ne peut être qu'improprement nommée savon. Elle n'a aucune consistance et elle n'est pas convenable pour le savonnage. On obtient un tout autre produit, en mélangeant une certaine quantité de suif à la résine ; on obtient alors le *savon jaune de suif et de résine*. Ce savon, fabriqué en Angleterre en grande quantité, est très-consistant et facilement soluble dans l'eau. Pour l'obtenir, on prépare d'abord du savon de suif ordinaire, et seulement lorsque celui-ci est achevé on ajoute 50 à 60 pour 100 de résine choisie, qui, pour faciliter la combinaison, a été préalablement cassée en petits fragments. On brasse la masse, jusqu'à ce que la résine soit complètement dissoute et saponifiée. La colle de savon prend une belle couleur jaune et devient un peu fluide et homogène. Lorsqu'elle est achevée, on écoule la lessive inférieure et l'on verse la colle de savon dans une chaudière, où on la dissout au moyen d'une lessive à 7 ou 8° ; et on la purifie de la même manière que le savon blanc (voy. p. 580). Les savons de fer et d'aluminium se séparent, on enlève la mousse produite et l'on verse le savon dans des mises de bois ou de fer-blanc pour qu'il se solidifie. On corrige ordinairement la couleur brune du savon de suif et de résine en ajoutant au suif de l'*huile de palme*, qui communique en même temps au produit une odeur agréable. L'huile de palme n'est ordinairement employée que pour ajouter au suif, cependant on prépare aussi un savon avec l'huile de palme pure, avec addition simultanée de colophane. Le *savon d'huile de palme* que l'on fabrique fréquemment en Allemagne offre, relativement à la préparation, beaucoup d'analogie avec le savon de suif et de résine. On saponifie suivant la manière ordinaire un mélange de 2 parties de suif et de 3 parties d'huile de palme avec une lessive de soude ou de potasse et l'on mélange le savon achevé avec un savon de résine composé avec une partie de résine et la quantité nécessaire de lessive de potasse.

Savons brassés. — La propriété que possède la pâte de savon préparée avec une lessive de soude de retenir une certaine quantité d'eau, sans que cela nuise essentiellement à son aspect, le désir du public de se procurer le savon dont il a besoin à aussi bon marché que possible, malgré le prix élevé des graisses employées dans sa fabrication, ont amené un grand nombre de fabricants de savons à ne préparer que des *savons brassés* (voyez page 575) et à renoncer à la fabrication des savons à grains. Les savons brassés ne sont

pas assez salés pour que la lessive inférieure puisse se séparer de la colle de savon ; par conséquent, tout le contenu de la chaudière reste mélangé, pour être vendu comme savon. Comme la lessive inférieure incorporée au savon se compose essentiellement d'eau, outre la glycérine et les sels, l'eau est par conséquent la substance au moyen de laquelle le fabricant de savon cherche à s'indemniser du prix élevé des matières grasses. Cette espèce de savon, nommé aussi *savon d'Eschweg*, est à l'état frais tout à fait dur et sec, et par suite de la faible quantité des graisses employées pour sa fabrication, son prix est moins élevé relativement à celui du savon à grains, circonstance qui lui a attiré de nombreux partisans. Il est possible de produire avec 100 kilog. de substance grasse plus de 300 kilog. d'un savon dur et ayant bonne apparence ; bien que les savons que l'on rencontre maintenant dans le commerce ne soient pas aussi fortement brassés, une production de 200 à 220 parties de savon frais avec 100 parties de graisse est cependant tout à fait ordinaire. L'huile de coco notamment, qui depuis 1830 est employée en grande quantité dans les fabriques de savon allemandes, convient pour les savons brassés, parce qu'elle communique à d'autres graisses la propriété de former ces sortes de savons.

La marche de la fabrication du *savon d'huile de coco* est un peu différente de celle des savons mentionnés précédemment. L'huile de coco ne forme pas avec des lessives faibles ce mélange laiteux, que l'on remarque pour les autres espèces de savons, mais l'huile flotte à la surface sous forme d'un liquide clair et ce n'est que lorsque par une ébullition continue la lessive a acquis la consistance voulue que la saponification se produit, et elle a lieu subitement et promptement. C'est pour cela que l'on emploie immédiatement une lessive de soude forte pour la préparation de cette sorte de savon. Le savon de coco ne peut pas être séparé de la lessive inférieure, c'est pourquoi on ne doit jamais employer une lessive de potasse, parce que sans cela tout le chlorure de potassium produit lors du salage passerait dans le savon. Comme ici la séparation du savon de la lessive n'a pas lieu, on ne doit employer que la quantité de lessive caustique exactement nécessaire. Le savon de coco pur durcit rapidement. Il est blanc, semblable à de l'albâtre, transparent, léger, et il mousse bien ; mais il a une odeur désagréable, que jusqu'à présent on n'a pu faire disparaître par aucun moyen. Cependant l'huile de coco n'est maintenant que rarement employée seule, mais on la saponifie en l'ajoutant à l'huile de palme et au suif. On peut de cette manière préparer sans ébullition et en peu de temps une grande quantité de savon : dans ce but, on chauffe simplement jusqu'à fusion, au moyen de la vapeur à 80°, la graisse mélangée avec une lessive de soude concentrée, en ayant soin pendant ce temps de bien brasser la masse (*savon à froid, savon chimique*). Le savon ainsi obtenu est, quoique très-riche en eau, dur et tout à fait sec. Mais lorsqu'il est abandonné à l'air pendant des mois il perd beaucoup de son poids et un peu de son volume, et en même temps d'abondantes efflorescences se produisent à sa surface. *B. Unger* (1869) propose de préparer le savon d'Eschweg de la manière suivante : D'une part, on saponifie l'huile de palme avec une

lessive de soude et l'on sale comme à l'ordinaire. Le produit est du palmitate de sodium. D'autre part, on saponifie l'huile de coco avec de la lessive de soude caustique contenant de l'acide carbonique, on ajoute le savon d'huile de palme et l'on fait cuire. En général, on prend pour 2 parties d'huile de palme 1 partie d'huile de coco. Pour 100 parties d'huile de coco on calcule 14,3 parties de soude caustique ($\text{Na}^{\circ}\text{O}$) et 12,8 parties de carbonate de sodium. Ce dernier n'est pas absolument nécessaire pour la formation du savon. D'après *Unger*, le savon d'Eschweg se compose de 5 molécules de sel de sodium à acide gras, de 1 molécule de carbonate de sodium et de x molécules d'eau ; x est un nombre élevé et tout à fait précis. On donne fréquemment aux savons brassés une marbrure artificielle, dont naturellement la formation ne repose pas sur un grenage, mais qui est une coloration simple, qui s'effectue de la manière suivante : on mélange la matière colorante (rouge d'Angleterre, noir de Francfort) avec une petite quantité du savon, de manière à ce que toute la masse paraisse colorée uniformément. On introduit ensuite dans les mises des couches alternatives inégales de la masse colorée et du savon incolore, puis au moyen d'un brassage le savon est facilement marbré. Une telle marbrure peut être facilement distinguée de celle formée par les veines naturelles.

Savons mous. — Comme il a été dit précédemment, la potasse en se combinant avec les graisses solides comme avec les huiles ne forme que des *savons mous* (savons gras)¹, qui ne séchent pas à l'air, mais qui en absorbent l'eau et donnent naissance à une masse gélatineuse. En général, ces savons sont des dissolutions impures d'oléate de potassium dans un excès de lessive de potasse, mélangée avec la glycérine séparée lors de la saponification. C'est pourquoi les savons mous ne peuvent être préparés qu'avec une lessive de potasse, bien que pour des raisons pratiques on remplace presque toujours une partie du potassium par du sodium. L'opération du salage n'a pas lieu pour les savons mous, parce que ceux-ci seraient transformés en savons de soude durs, ce que l'on ne veut pas ; il résulte de là que la pâte du savon n'est pas séparée de la lessive inférieure, qui est incorporée au savon avec toutes ses impuretés. [Les savons mous se fabriquent principalement en Picardie, en Flandre et en Hollande.]

Par suite de la grande solubilité et de la réaction alcaline du savon mou, on le préfère pour certains usages au savon de sodium, ainsi, par exemple, pour le foulage et le dégraissage du drap et des autres tissus de laine. Pour la préparation de la lessive on n'emploie jamais de cendre de bois, mais toujours le carbonate de potassium le plus pur ; on rend la lessive caustique suivant la méthode ordinaire au moyen de la chaux vive, et l'on prépare des lessives de richesses différentes ; la plus faible doit seulement contenir de

¹ [Suivant leur couleur, les savons mous sont aussi désignés sous le nom de *savons verts* ou *noirs* ; ils sont verts quand on les fait avec des huiles jaunes et qu'on y ajoute vers la fin de la coction un peu d'indigo ; ils sont noirs quand on emploie de l'huile de chènevis et qu'on y mélange du sulfate de fer ou de cuivre, de la noix de galle ou du bois de Campêche.]

l'alcali caustique; la plus forte renferme, outre la potasse caustique, du carbonate de potassium, parce que la pratique a appris que la saponification des huiles se fait plus facilement, lorsque les lessives contiennent une certaine quantité de carbonate de potassium. Parmi les différentes espèces de corps gras on emploie : l'huile de poisson (l'huile des mers du Sud notamment), l'huile de chènevis, l'huile de colza, l'huile de lin et l'huile de cameline. Le choix de la matière grasse est basé soit sur le prix, soit sur la saison; en hiver on travaille les *huiles dites molles ou chaudes*, qui à 0° ne se figent pas, comme l'huile de chènevis, l'huile de lin, l'huile de cameline, l'huile de colza d'été, etc.; en été on emploie au contraire les *huiles dures*, comme l'huile de colza d'hiver, l'huile de poisson des mers du Sud et l'huile de harengs. Afin que le savon mou ne soit pas trop mou pendant l'été, la proportion du palmitate de potassium par rapport à celle de l'oléate doit être plus grande que dans le savon d'hiver. Fréquemment on saponifie un mélange de corps gras différents, par exemple l'huile de chènevis avec de l'huile de palme ou du suif, l'huile de poisson avec du suif, etc.

La préparation du savon mou est commencée avec une lessive modérément concentrée contenant 8 à 10 pour 100 de potasse : il se forme d'abord une sorte d'émulsion, qui peu à peu perd son opacité et en même temps devient plus visqueuse. On empêche le débordement de l'écume que forme le savon en battant la masse avec une palette. Dès que toute la potasse est combinée avec la lessive, on ajoute de nouvelle lessive plus forte et l'on continue la coction et l'addition de la lessive, jusqu'à ce que le savon ne se trouble plus par le refroidissement et se prenne en une masse transparente et visqueuse. Si le savon contient un trop grand excès de potasse caustique, ce qu'il est très-facile de reconnaître au goût, on ajoute une nouvelle quantité d'huile. Lorsque l'empâtage est achevé, on procède à la *coction*, qui doit éliminer l'eau en excès. Pour éviter une longue évaporation, quelques fabricants préfèrent employer immédiatement des lessives concentrées. Lorsque la coction a fait perdre au savon une partie de son eau, on remarque qu'au lieu du simple bouillonnement il se forme à la surface de la masse des pellicules grandes comme la main, qui se superposent les unes aux autres et s'entre-mêlent (*feuilletage du savon*). Si un échantillon de savon prélevé sur la masse et placé sur une lame de verre devient après son complet refroidissement assez consistant pour qu'il puisse être enlevé du verre, le savon est fait. Après le refroidissement on le met dans de petits tonneaux que l'on descend à la cave.

On peut incorporer au savon mou une assez grande quantité d'une dissolution de silicate de sodium, sans qu'un salage se produise ou que le savon change d'aspect. Depuis quelque temps on emploie aussi pour le brassage des savons mous des dissolutions de sulfate de potassium, un mélange d'alun et de sel marin, ou, ce qui est préférable, de la fécule de pomme de terre.

Différents autres savons. — Parmi les autres savons nous citerons les suivants : Le savon préparé avec de la *graisse de porc*, mélangé avec l'essence d'amandes amères ou l'essence de mirbane (nitrobenzine) sert sous le

nom de *savon d'amandes* comme cosmétique. Le *savon de poisson* a été préparé en Angleterre à titre d'essai avec de l'huile de poisson, du suif et de la résine. Le *savon de laine* est fabriqué d'après *Chaptal* avec de la laine tontisse et une lessive de potasse. [Le *savon au bois*, proposé récemment (1877) par *G. Feyerabendt*, est obtenu avec un savon de soude préparé avec le suif ou l'huile de coco et de la sciure de bois de frêne ; il serait très-convenable pour le dégraissage des étoffes, dont il n'altère pas les fibres.] Le *savon d'os* n'est autre chose qu'un mélange d'un savon de résine ou de coco ordinaire avec de la gélatine d'os. Pour préparer ce savon, on traite les os par l'acide chlorhydrique, pour dissoudre le phosphate de calcium qu'ils renferment, et la gélatine qui reste, bien lavée avec de l'eau, est ajoutée à la pâte du savon pendant sa coction. Le *savon des pauvres* de Liverpool est une autre espèce de savon d'os qui contient tous les éléments de ceux-ci, c'est-à-dire non-seulement la gélatine, mais encore les substances minérales. Les os cassés en morceaux sont ramollis avec une lessive de potasse, et la masse ramollie est mélangée au milieu d'une ébullition continuelle avec l'huile à saponifier. Comme en fabriquant le savon d'os on a en vue de fournir aux personnes peu aisées un gros morceau de savon pour peu d'argent, le salage et la séparation de l'eau-mère manquent naturellement. Le *savon de silice* est un savon d'huile ou de suif ordinaire qui pour être rendu économique, a été brassé avec de la silice. Au lieu de la silice on ajoute aussi de la pierre ponce pulvérisée et l'on obtient le *savon ponce*. Dans beaucoup de localités on prépare maintenant le savon de silice, en mélangeant la silice avec le savon, non pas mécaniquement, mais sous forme de verre soluble. Cependant d'après les expériences de *Seeber*, on ne peut mélanger le verre soluble qu'en petite quantité avec les savons durs de suif et d'huile, parce que, lorsque la proportion est trop grande, il se produit un salage.

Autrement se comporte le savon de coco, qui avec une richesse de 24 pour 100 en silicate de sodium et de 50 pour 100 en eau, offre encore une dureté remarquable. Comme l'indique *Storer* (1863), on prépare aux États-Unis, de la manière suivante, des savons au verre soluble, comme succédanés des savons de résine plus coûteux : à la solution de savon encore chaude et versée dans les mises, on ajoute le verre soluble et ensuite on brasse bien le mélange presque jusqu'au moment de la solidification. Le mélange du savon avec le verre soluble (silicate de sodium) est d'autant plus intime que la combinaison est plus riche en acide silicique. A la solution de savon on ajoute 25 à 40 pour 100, et même 60 pour 100 du silicate de sodium, qui marque 35° B. (= un poids spécifique de 1,31). Cette espèce de savon pourrait remplacer complètement le savon de résine. *G. Schnitzer* (1872) fait également mention de l'emploi du verre soluble dans la fabrication des savons. Deux savons de toilette au verre soluble, préparés à Vienne, offraient, d'après *Schnitzer*, la composition suivante :

	i	ii
Soude	12 p. 100	12,5 p. 100
Acide silicique.	40 —	8,5 —
Eau	50 —	33,0 —
Acide gras	48 —	46,0 —

Ces savons sont préparés par saponification à froid. L'huile de palme est chauffée jusqu'à son point de fusion (41 à 44°), puis elle est brassée avec une lessive de soude à 38° B., jusqu'à ce que le tout forme une pâte homogène, et ensuite on ajoute une solution de silicate de sodium à 36° B.

Composition de verre soluble. — Sous le nom de *composition de verre soluble*, les fabriques réunies de Ludwigshafen livrent depuis quelque temps au commerce une masse molle et blanche, qui est recommandée comme une excellente substance pour le lavage du linge, du coton, etc. D'après *W. v. Schelhaass*, cette préparation offre la composition suivante :

Acides gras	12,00
Acide silicique	48,07
Soude	7,12
Glycérine	2,84
Eau	59,95
	<hr/>
	99,98

La composition de verre soluble est, par conséquent, un savon d'huile, probablement un savon d'huile de coco, mélangé avec une solution très-concentrée de silicate de sodium et de la glycérine. D'après *H. Meidinger*, on la prépare en ajoutant 5 pour 100 de glycérine et 12 pour 100 d'acide gras à une solution concentrée de verre soluble ordinaire. L'acide gras est naturellement transformé en savon ; son addition a pour but de convertir la composition en une émulsion, de lui donner sa consistance gélatineuse, de la rendre maniable ; en même temps elle favorise la formation de la mousse lors de son emploi. Cette composition doit être tout à fait convenable pour le lavage de la laine, de la soie, des tissus teints, du linge ; les objets de bois sont aussi très-facilement nettoyés avec cette matière ; les chiffons de coton employés pour le nettoyage des locomotives et autres machines, sont même rapidement et complètement dégraissés par la composition de verre soluble. Lorsqu'on s'en sert pour se laver les mains, la peau devient rude, les pores se remplissent d'une poudre blanche, que l'on ne peut enlever qu'à l'aide de plusieurs lavages à l'eau pure.

L'addition du verre soluble au savon est avantageuse à deux points de vue : 1° Une partie du sel alcalin gras qui, dans les eaux dures, donne lieu à la formation d'un savon calcaire insoluble, lequel se dépose dans les tissus sous forme d'une masse visqueuse devenant jaune, et qu'on ne peut enlever mécaniquement qu'en altérant les fibres, est remplacée par du verre soluble, qui produit la séparation de silicate de calcium et d'acide silicique libre, faciles à éliminer par des lavages ; 2° Le verre soluble, facilement décomposable, exerce, à la faveur de son alcali, une action dissolvante sur les graisses et les autres impuretés. Cependant une dissolution de verre solu-

ble, employée seule, ne pourra jamais remplacer le savon pour le nettoyage du linge. Le liquide n'est pas agréable à manier dans des vases ouverts, il se sépare promptement de l'acide silicique qui forme une croûte dure. A la faveur de son alcali, le verre soluble nettoie bien le linge, seulement l'acide silicique séparé altère et use fortement les fibres textiles, circonstance qui a conduit *H. Vohl* à rejeter comme nuisible l'addition du verre soluble au savon. Toutefois cette action fâcheuse de l'acide silicique disparaîtra avec la nouvelle préparation, la composition de verre soluble, parce que le sel alcalin gras acide qui se sépare lors de la décomposition du savon, enveloppe les fines particules d'acide silicique libre et les empêche d'adhérer au tissu, de sorte qu'elles peuvent être enlevées facilement par des lavages. *A. Hilger* (d'Erlangen), recommande également la composition de verre soluble.

Depuis que l'on produit de grandes quantités d'aluminate de sodium dans le traitement de la cryolithe, on se sert aussi, aux États-Unis, d'une dissolution de ce composé pour la préparation d'un savon contenant de l'alumine.

[Le *savon de fiel de bœuf* (savon à détacher) se prépare en mélangeant par fusion deux parties de savon de Marseille avec une partie de fiel de bœuf ; on ajoute aussi quelquefois du miel, du sucre et de la térébenthine.]

Savons de toilette. — En Angleterre le fabricant de savons de toilette ne prépare que rarement son savon lui-même à cause des lois bursales, mais il l'achète aux fabricants de savons proprement dits et le transforme en savon de toilette en le faisant fondre, le parfumant et le moulant. Aussi les espèces fines des savons de toilette anglais possèdent-elles, outre les avantages qui leur sont propres, toutes les propriétés qui distinguent les bons savons ordinaires. Au contraire, en France et en Allemagne, la pâte du savon est en général préparée par les parfumeurs eux-mêmes, qui se servent le plus souvent de la méthode de fabrication à froid, au moyen de laquelle il est extrêmement difficile d'obtenir un bon savon de toilette. En effet, abstraction faite de ce que le produit ne mousse pas lorsque la saponification est incomplète, l'expérience a appris que la présence d'un alcali libre offre cet inconvénient, que souvent les essences employées s'altèrent rapidement par l'influence de ce corps et que l'arôme du savon disparaît au bout de peu de temps. Un savon complètement neutre et ne contenant aucun excès de graisse et d'alcali ne peut être obtenu à froid qu'après une longue pratique, en ayant toujours soin de choisir les matériaux de qualité constamment identique⁴.

On fabrique les savons de toilette de trois manières différentes :

- 1° En refondant des savons bruts ;
- 2° En parfumant à froid des savons inodores, et

⁴ [Suivant *Mialhe* (1873), on obtient un savon entièrement neutre en exposant dans une chambre close à l'action de l'acide carbonique du savon de toilette préparé à froid et réduit en copeaux très-minces ; l'alcali libre du savon absorbe le gaz carbonique et se transforme en bicarbonate. Le savon ainsi traité est adoucissant, onctueux, et tout à fait convenable pour la toilette.]

5° Par préparation directe.

La *méthode par refonte* se pratique simplement de la manière suivante : dans une chaudière on fond, en le brassant continuellement, le savon finement divisé, et lorsque la fusion est complète, on ajoute au savon les substances odorantes, puis on mélange bien le tout avant de le couler dans les moules. D'après le procédé qui consiste à *parfumer le savon à froid*, on coupe le savon inodore en bâtons, à l'aide d'une machine on transforme ceux-ci en copeaux; ces copeaux sont ensuite arrosés avec la substance odorante et chargés de pigments, puis malaxés entre des cylindres, jusqu'à ce que le savon paraisse uniformément coloré et parfumé. La machine transforme la masse de savon en larges plaques de l'épaisseur que l'on désire. Une machine convenable pour cet usage (*machine à piler*) a été construite par Fr. Struve, de Leipzig. Les savons préparés avec cette machine portent le nom de *savons pilés*. [Le savon est ensuite aggloméré sous forme de petits pains, à l'aide d'une machine spéciale (appelée *peloteuse*). *Lesage*, de Paris, effectue le broyage et le moulage du savon à l'aide d'un seul appareil.] Dans la *préparation directe* des savons de toilette, l'arome et le pigment sont incorporés au savon préparé avec les matériaux les plus purs et lorsqu'il est encore mou. Les substances que l'on incorpore de cette façon sont le cinabre, la coralline et la fuchsine pour le rouge, les couleurs violettes de goudron pour le violet, l'outremer pour le bleu, une dissolution de sucre de raisin dans un alcali pour le brun, ou mieux du caramel. Les veines couleur fleurs de pêcher, que portent certaines espèces de savons parfumés anglais, seraient produites par l'addition d'un peu de bitartrate de potassium aux savons parfumés avec l'essence d'amandes amères.

Nous donnerons comme exemple les règles de la préparation de quelques savons de toilette. On obtient le *savon de Windsor* de la manière suivante : on saponifie 20 kilogr. de suif de mouton et 7 kilogr. 500 à 10 kilogr. d'huile d'olives avec une lessive de soude à 19°, on termine le savon d'abord avec une lessive à 15° et enfin avec une lessive à 20°, en procédant exactement comme pour un savon grenu, mais il faut avoir soin qu'il soit neutre et qu'il ne contienne pas du tout de lessive en excès. Lorsque le savon est achevé, on le laisse reposer dans la chaudière pendant six ou huit heures, afin que la lessive inférieure se sépare aussi complètement que possible, on le verse ensuite dans une mise plate, où on le comprime jusqu'à ce qu'il ne présente plus du tout de marbrures. On le parfume avec un mélange d'essence de curmin, d'essence de bergamote, d'essence de lavande, d'essence de houblon et d'essence de thym. On lui communique sa couleur brune avec du caramel. On prépare le *savon à la rose* en fondant ensemble trois parties de savon d'huile, deux parties de savon de suif et un peu d'eau; la masse est parfumée avec de l'essence de rose, de l'essence d'œillet, etc., et colorée avec du cinabre. Le *savon à barbe* que l'on emploie pour se raser doit mousser, mais ne doit pas contenir d'alcali libre. On le prépare quelquefois en faisant cuire des acides gras avec un mélange de carbonate de sodium et de carbonate de potassium, et parfumant le savon obtenu avec de l'essence de

menthe poivrée. Les savons à barbe sont souvent des savons mous préparés avec la potasse. [Tels sont, par exemple, le savon à barbe odorant (*ambrosial cream*) et le savon à barbe de Naples (*Naples shaving-soap*), qui sont très-connus en Angleterre. Le premier, qui est violet, se prépare avec de la graisse de porc bien pure, et le second avec de l'huile de baleine. La *crème d'amandes nacrée* est également un excellent savon à barbe, que l'on obtient en fondant ensemble du saindoux (10 kilogr.) et de l'huile de coco (5 kilogr.), et ajoutant ensuite, peu à peu une lessive de potasse à 42° B. (6 kilogr. 600); lorsque le savon est devenu solide, on le broie avec de l'essence d'amandes amères (25 gr.) dissoute dans l'alcool rectifié (125 gr.). La masse, ainsi broyée pendant un certain temps, prend un aspect nacré caractéristique.] Le *savon léger* ou spongieux renferme, à volume égal, moitié moins de substance que les autres savons. Pour le préparer on fond un savon d'huile (savon d'huile de palme ou savon d'huile d'olives) en y ajoutant de 1/3 à 1/8 de son volume d'eau, et l'on brasse continuellement avec un agitateur muni d'ailes, jusqu'à ce que la masse écumeuse ait atteint le double de son volume. On le coule ensuite dans des mises. Il est à remarquer que les savons d'huile sont les seuls qui puissent former des savons spongieux. Les savons spongieux sont parfumés avec différentes essences. Pour préparer les *savons transparents*, on arrose avec son poids d'alcool du savon de suif complètement sec et divisé en copeaux et l'on chauffe le mélange dans un alambic jusqu'à ce que le savon soit dissous. On laisse ensuite refroidir la masse fondue, afin que toutes les impuretés se déposent, et au bout de quelques heures on verse le liquide clair dans des moules de fer-blanc, où le savon prend différents reliefs. Ce n'est qu'au bout de trois ou quatre semaines que le savon est solide et qu'il peut être employé. Pour colorer les savons transparents, on emploie un extrait alcoolique de cochenille et d'alkanna ou des couleurs d'aniline pour le rouge, et l'acide picrique ou le jaune de Martius pour le jaune. Très-fréquemment on parfume avec de l'essence de cannelle, souvent aussi avec un mélange d'essence de thym, d'essence de marjolaine et d'essence de sassafras. Les *savons de glycérine*, que l'on rencontre depuis quelque temps, sont préparés encore autrement : on mélange une solution alcoolique de savon ordinaire avec de la glycérine et l'on évapore en chauffant l'alcool du mélange; ou bien on dissout, dans une chaudière de cuivre chauffée par la vapeur, 250 kilogr. de savon dans une égale quantité de glycérine, et comme à l'ordinaire on verse la dissolution dans des mises; le savon transparent, qui s'est solidifié, est ensuite coupé en petits morceaux, qui peuvent alors être encore divisés et moulés dans la forme que l'on désire. Une dissolution de savon dans un excès de glycérine (30 : 35) constitue le *savon de glycérine liquide*, qui est transparent et qui possède la couleur et la consistance du miel. Ces deux variétés de savons sont parfumées avec des essences.

Usages et mode d'action des savons. — Comme on le sait, on emploie le savon pour nettoyer la peau, le linge, les tissus de laine, pour le blanchiment, on s'en sert comme lubrifiant, pour empêcher le frottement, pour préparer de l'encre lithographique, etc. On a souvent attribué la propriété net-

toyante du savon à l'alcali qu'il renferme, et à la question de savoir pourquoi on n'emploie pas plutôt les alcalis carbonatés ou caustiques, on a répondu qu'un alcali libre serait en général trop caustique. Bien que par sa combinaison avec les acides gras l'alcali soit devenu beaucoup moins caustique, il n'a cependant pas perdu la faculté de se combiner avec les différentes souillures, avec les substances grasses notamment. L'explication de ce fait particulier peut être trouvée dans les observations de *Chevreul* : ce chimiste a vu que les sels alcalins neutres à acides gras (acides stéarique, palmitique, oléique) se décomposent lorsqu'ils se dissolvent dans l'eau, ce qui donne lieu à la séparation d'un sel à acide gras *insoluble*, tandis qu'un sel alcalin à acide gras *basique* reste en dissolution. *A. Fricke* (1875) a obtenu en décomposant un savon par l'eau :

Savon . . .	{ Acides gras. . . 89,55 } { Soude. 40,45 }	=	{ Partie insoluble. . . { Acides gras. . . 91,56 Soude 8,64 Partie soluble. . . { Acides gras. . . 86,51 Soude. 13,49
-------------	--	---	--

Les impuretés adhérentes aux fibres sont enlevées par le sel gras basique et enveloppées par les sels acides séparés, ce qui empêche qu'elles ne se précipitent de nouveau sur les fibres. La mousse tient également en suspension des particules impures. Les acides gras contenus dans le savon doivent être regardés comme l'enveloppe et le support des alcalis, et en même temps comme un préservatif contre le passage des alcalis à l'état carbonaté.

Essai des savons. — Si l'on se souvient des idées développées dans les lignes précédentes sur le mode d'action des savons, on est en possession des principes généraux sur lesquels on doit se baser pour apprécier exactement la valeur de ces produits. Plus est grande dans un savon donné la quantité de la combinaison avec les acides gras, plus ce savon a de la valeur. Un savon normal devrait, outre le sel alcalin à acide gras, ne contenir que de l'eau, de telle sorte que la détermination de l'eau fournit déjà un point d'appui précieux pour la fixation de la valeur du savon. Comme maintenant le fabricant de savon peut, suivant la nature de la substance grasse employée, préparer avec 100 parties de graisse 300 parties de savon dur et en apparence de bonne qualité, il en résulte que la détermination de l'eau offre de l'importance; une autre propriété des savons, qui ne doit pas être négligée dans la détermination de leur valeur, est en relation intime avec la quantité de l'eau. Lorsque la richesse en eau d'un savon est si faible qu'elle est au-dessous de la limite admise pour toute autre espèce de savon, le savon est si dur qu'on a beaucoup de peine à dissoudre par le frottement la quantité nécessaire, ce qui, abstraction faite de la force dépensée inutilement, nuit considérablement au nettoyage des tissus. Cependant cet inconvénient est d'une importance secondaire, parce que la valeur matérielle d'un savon de cette sorte est d'autant plus grande, et on se souvient, comme c'était autrefois l'usage *du temps des savons à grains* dans les maisons bien organisées, d'avoir conservé ces savons pendant deux ans, avant de s'en servir. D'un autre côté lorsque le

savon est trop riche en eau, il se dissout trop facilement dans ce liquide, ce qui cause une grande perte. Le degré de dureté du savon forme par conséquent un deuxième facteur, qui est à prendre en considération dans la détermination de la valeur de ce produit. Beaucoup de savons contiennent 2 ou 3 pour 100 de glycérine. Mais la richesse en eau et le degré de dureté ne sont pas les seuls critères à prendre en considération lorsqu'il s'agit de juger de la valeur d'un savon. D'autres circonstances doivent aussi ne pas être oubliées. La substance qui reste après la dessiccation du savon doit, si le produit essayé a été vendu comme savon à grains, être formée par un sel alcalin neutre à acide gras, et il ne doit contenir ni alcali libre, ni sel marin, ni graisse non saponifiée. La présence d'un alcali libre, — que l'on peut découvrir, d'après *W. Stein*, par le calomel, le bichlorure de mercure, et d'après *Naschold*, par l'azotate de protoxyde de mercure, n'est pas nuisible dans la plupart des cas; quelquefois elle est au contraire avantageuse; mais la graisse non combinée empêche la formation d'une mousse abondante et communicative au savon au bout de quelque temps une odeur de rance.

Il résulte de ce qui précède que la détermination exacte de la valeur d'un savon exige à proprement parler une analyse chimique. Comme, ainsi que nous l'avons fait remarquer précédemment, les savons brassés, qui le plus souvent le sont outre-mesure, ont remplacé les savons à grains, il serait temps de mettre un terme à l'emploi abusif de ces savons. De même que dans la plupart des pays des déterminations légales sont effectuées sur les alliages permis et non permis des métaux précieux et de l'étain, de même on serait autorisé à effectuer des déterminations analogues sur la richesse que doivent avoir les savons à grains et les savons brassés, car il est tellement difficile d'apprécier, d'après l'aspect extérieur, la qualité des savons, que la distinction des deux espèces principales, les savons à grains et les savons brassés, suppose une grande pratique et des connaissances étendues. (Relativement aux détails de l'essai des savons nous renvoyons au *Traité des essais chimico-techniques de P. Bolley*¹.)

Savons insolubles. — Tous les savons qui n'ont pas la potasse ou la soude pour base sont insolubles dans l'eau. Un grand nombre de ces savons insolubles sont d'une grande importance pour l'industrie; et ils pourraient être employés à des usages encore plus nombreux.

Le *savon de calcium* joue un rôle important dans la fabrication des bougies stéariques. On l'obtient soit directement en saponifiant de la graisse avec de l'hydrate de chaux, soit en décomposant un savon soluble dans l'eau avec un sel de chaux soluble; il se forme par conséquent toutes les fois qu'on dissout du savon dans une eau dure. Les *savons de baryum* et de *strontium* offrent beaucoup d'analogie avec le savon de calcium. Le *savon de magnésium* ne se produit que difficilement par voie directe, il se forme indirectement en dissolvant, par exemple, du savon ordinaire dans l'eau de mer. Le *savon d'aluminium* est certainement un des plus importants des savons inso-

¹ *Manuel pratique d'essais et de recherches chimiques*, 2^e édition française, traduite par *L. Gautier*, p. 777. Paris, 1877.

lubles, l'alumine ne saponifie pas les graisses, mais lorsqu'on emploie de l'aluminate de potassium ou de sodium, il se produit un savon d'aluminium, qui a été proposé plusieurs fois pour rendre imperméables les tissus, le bois, etc. Ainsi *Jarry* propose de préserver le bois (traverses de chemin de fer) contre l'humidité en l'imbibant avec de l'oléate ou du stéarate d'aluminium; cette proposition est digne d'attention. La pratique fréquemment usitée dans ces dernières années, pratique qui consiste à rendre les tissus imperméables en les traitant par l'acétate d'aluminium et ensuite par une dissolution de savon, repose également sur la formation d'un savon d'aluminium. Dans l'avivage par le savon des tissus teints ou imprimés préalablement mordancés par les sels d'alumine, il se forme aussi de l'oléate d'aluminium, qui dans la fabrication du papier est également quelquefois employé pour le collage.

Le *savon de manganèse* se prépare en décomposant le sulfate de manganèse par le savon ordinaire ou bien en dissolvant à chaud du carbonate de manganèse dans l'acide oléique. Il est employé comme siccatif. Le *savon de zinc*, obtenu par double décomposition au moyen du sulfate de zinc et du savon, ou bien par saponification à chaud du blanc de zinc (oxyde de zinc) avec l'huile d'olives ou de la graisse, constitue une masse blanc jaunâtre, qui, lorsqu'elle est préparée par la première méthode, se dessèche rapidement en donnant une substance friable, mais qui se présente sous forme d'une matière emplastique (emplâtre de zinc) lorsqu'elle est obtenue par saponification du blanc de zinc. Le savon de zinc prend en outre naissance quand on se sert du blanc de zinc comme couleur à l'huile. Le *savon de plomb* (emplâtre de plomb) s'obtient par saponification de la litharge ou du blanc de plomb avec l'huile d'olives ou par décomposition de l'acétate de plomb avec un savon soluble; c'est une masse emplastique blanc-jaunâtre qui est aussi contenue dans le vernis à la litharge. Le *savon d'étain* produit par double décomposition du protochlorure et du bichlorure d'étain avec le savon se forme dans l'avivage des tissus mordancés avec une solution d'étain et teints avec des préparations de garance. Le *savon de cuivre* prend naissance lorsqu'on précipite une solution de sulfate de cuivre avec le savon; c'est une masse verte, devenant sèche et cassante, peu soluble dans l'alcool, plus facilement soluble dans l'éther et les huiles que l'on peut aussi préparer en faisant bouillir de l'acide oléique avec du carbonate de cuivre. C'est un des éléments de la cire à dorer. On emploie pour recouvrir les objets en plâtre coulé d'une couche verte semblable à du bronze et très-durable un mélange de savon de cuivre et de savon de fer préparé en précipitant par le savon une dissolution de sulfate de cuivre et de sulfate de fer et que l'on fond avec du vernis de litharge et de la cire. Le *savon de mercure*, obtenu avec le bichlorure de mercure et le savon, est blanc et visqueux; il sèche difficilement et devient gris sous l'influence de l'air et de la lumière, et liquide sous l'influence de la chaleur; il se dissout difficilement dans l'alcool, facilement dans l'huile. D'après les expériences de *Deyeux*, une dissolution de mercure bouillie avec l'huile et de l'eau donne un emplâtre de mercure. Le savon de mercure

se trouve en outre dans la pommade et l'emplâtre de mercure des pharmacies lorsqu'ils sont préparés depuis longtemps, tandis que les préparations fraîches contiennent du mercure métallique dans un état de division extrême. Les savons d'argent, d'or et de platine n'ont jusqu'à présent été l'objet d'aucune application. Le savon d'or pourrait peut-être être employé pour la dorure brillante sur porcelaine, et le savon d'argent pour noircir les cheveux et la barbe.

[**Production des savons en France.** — En 1875, 370 usines, réparties dans 33 départements, ont fabriqué des savons (savons durs, savons mous et savons de toilette); la production s'est élevée à 186,428,400 kilogrammes, représentant une valeur de 174,876,757 francs. Les départements qui en fabriquent le plus sont les suivants :

Bouches-du-Rhône.	80,000,000	kilogr.
Seine.	49,569,500	—
Nord.	22,487,700	—
Loire-Inférieure.	4,060,000	—
Rhône	3,606,000	—
Pas-de-Calais	3,553,900	—
Somme.	3,094,000	—
Seine-Inférieure.	3,041,000	—
Var.	2,900,000	—
Hérault.	2,400,000	—

En 1875, il a été importé en France 2,411,000 kilogrammes de savons, non compris les savons de toilette; l'exportation s'est élevée à 15,967,260 kilogrammes. — Les savons diffèrent considérablement par leur prix; c'est-à-dire que les savons fabriqués dans le département de la Seine, et qui sont, pour la plus forte part, des savons de parfumerie, coûtent en moyenne 175 francs les 100 kilogrammes, tandis que les savons de Marseille ne coûtent que 70 francs et les savons mous de 35 à 50 francs.]

ACIDE BORIQUE ET BORAX

Acide borique. — L'acide borique se rencontre dans la nature dans la sassoline H^3BoO^5 , $Bo(OH)^5$ ou $BoO.OH+H^2O$, qui se compose :

d'anhydride borique (Bo^2O^5).	56,45
et d'eau	45,55
	<hr/>
	109,00

ainsi que dans les minéraux suivants :

Boracite (borate de magnésium avec chlorure de magnésium) ⁴	avec	62,5 p. 100 d'acide borique.
Rhodicite (borate de calcium).	—	50 à 45 —

⁴ [On exploite maintenant à Sussurlo, à une petite distance de la ville de Panderma, sur la mer de Marmara, des mines de boracite qui, d'après R. Fresenius, contient en moyenne

Tiza ou boronatrocalcite.	avec 50 à 44	p. 100 d'acide borique.
Hydroboracite	—	47 —
Tinkal ou borax (borate de sodium).	—	36,53 —
Datolithe (borosilicate)	—	18 —
Botryolithe (id.)	—	20,35 —
Axinite (id.)	—	2 à 6,6 —
Tourmaline (schörl) (id.)	—	2 à 11,18 —

L'acide borique se rencontre aussi en petite quantité dans un grand nombre d'eaux minérales et dans l'eau de la mer. La larderellite (borate d'ammonium) et la lagonite (borate de fer), qui toutes deux ont été trouvées en petite quantité en Toscane, n'ont qu'un intérêt minéralogique.

L'acide borique se trouve sous forme de sassoline, à côté du soufre, dans plusieurs régions volcaniques, principalement dans l'une des îles Lipari (Vulcano)¹, dans les sources thermales de Sasso, près de Sienne, et surtout dans le pays compris entre Volterra et Massa maritima dans les marennes de l'ancien Grand-Duché de Toscane (provinces de Pise et de Grosseto), où dans un grand nombre de points des jets de gaz et de vapeurs contenant de l'acide borique, auxquels on donne le nom de *soffioni*, de *fumacchi*, de *fumarole*, de *mofetti*, s'échappent des cavités et des fentes du sol. Höffer et Mascagni ont découvert les premiers, en 1776, la présence de l'acide borique dans ces vapeurs. Il se forme de petits lacs ou *lagoni* dont l'exploitation est devenue pour la Toscane une source abondante de richesse². Les lacs à acide borique sont disséminés sur un espace d'environ six milles d'étendue. Depuis 1818, on a établi des lagoni artificiels pour extraire en grand l'acide borique des soffioni. Les premiers lagoni furent créés au Monte-Cerboli et c'est ainsi que fut fondé l'établissement que plus tard on nomma Larderello (autrefois *Lagoni di Monte Cerboli*), du nom du propriétaire *Larderel*. Plus tard de nombreuses autres fabriques d'acide borique furent encore établies, ainsi par exemple à Lustignano (autrefois *Lagoni Rossi*), à Castelnuovo (*di Val di Cecina*), à Serrazano (autrefois *Lagoni Zolforei* ou *Bulicami di Leccia*), à Sasso, Monterotondo (autrefois *Lagoni delle Pinacce*), à Il Lago (qui se compose des fabriques de San Fedrigo, de San Eduardo et de la Collachia); chacune de ces fabriques possède 8, 15, 17, 30 et même 35 lagoni. La chaleur des soffioni est employée pour l'évaporation de la solution d'acide borique. En 1859 la production de l'acide borique s'est élevée dans les usines des héritiers de

41 pour 100 d'acide borique; ces mines peuvent donner annuellement un rendement de 5,000,000 de kilogrammes.] — La stassfurtite, qui se rencontre dans les dépôts de sel gemme de Stassfurt et de Léopoldshall, doit être *considérée* comme une variété dense de la boracite. Elle se trouve dans la région de la carnallite du dépôt de sel. La production de ce minéral s'est élevée :

en 1865, à	14,550	kilogr.
en 1871, à	15,750	—
en 1872, à	27,750	—

Le prix des 100 kilogrammes est d'environ 150 francs.

¹ A. Baltzer a publié une notice sur l'extraction de l'acide borique dans l'île Vulcano (*Berichten der deutschen chem. Gesellschaft*, 1874, p. 1742).

² C. Kurtz a décrit récemment l'état actuel de la fabrication de l'acide borique en Toscane (*Moniteur scientifique*, année 1876, p. 1256).

Larderel à 717,555 kilogrammes, et en 1867 elle monta à 2,550,000 kilogrammes; 100 kilogrammes d'acide borique coûtent maintenant de 90 à 100 francs. Depuis 1854 l'extraction de l'acide borique en Toscane est entrée dans une nouvelle voie : *Durval*, suivant les indications de *Gazzeri* de Florence, a établi des soffioni artificiels en faisant simplement des trous de sonde dans le sol contenant de l'acide borique. *Durval* avait déjà foré, en 1862, dans le voisinage de Monte rotondo, à une profondeur de 50 à 60 mètres, 18 soffioni artificiels, qui fournissent annuellement plus de 200,000 kilogrammes d'acide borique.

Le fond des lagoni naturels est formé d'un limon, qui est incessamment agité par un mouvement d'ébullition parfaitement visible, phénomène dû à la formation continuelle de fumaroles. En général les orifices des sources de vapeurs se trouvent dans les parties les plus basses des vallées; l'eau condensée par refroidissement se répand sur le terrain environnant et forme un lac dans lequel se déposent toutes les substances condensables contenues dans les fumaroles. D'après une analyse de *Payen*, les vapeurs des fumaroles se composent de substances condensables par refroidissement et de substances non condensables. Les premières renferment de l'eau, du sulfate de calcium, du sulfate de magnésium, du sulfate d'ammonium, du chlorure de fer, de l'acide chlorhydrique, des substances organiques, une huile essentielle à odeur de poisson, de l'argile, du sable et une petite quantité d'acide borique; la partie gazeuse non condensée des fumaroles contenait :

Acide carbonique	0,575
Azote.	0,548
Oxygène	0,0657
Hydrogène sulfuré.	0,0153

Contrairement à l'opinion de *Payen*, qui pense que les fumaroles ne contiennent pour ainsi dire pas d'acide borique, *C. Schmidt* (de Dorpat) a trouvé que les fumaroles renferment de l'acide borique avant leur pénétration dans l'eau des lagoni, et que les vapeurs condensées immédiatement en dehors de la présence de l'eau contiennent de l'acide borique tout formé, ainsi que de l'acide carbonique et de l'ammoniaque en grande proportion et une petite quantité d'hydrogène sulfuré. Le liquide des fumaroles renferme environ 0,1 pour 100 d'acide borique. Des émanations analogues à celles des marennes toscanes ont été observées récemment en Californie et dans l'État de Nevada.

Théorie de la formation de l'acide borique naturel. — *Dumas* et *Payen* admettent, pour expliquer la formation de l'acide borique volcanique, l'hypothèse que dans l'intérieur de la terre se trouve un dépôt de *sulfure de bore* (Bo^2S^5), qui, lorsque l'eau de la mer vient à le mouiller, se transforme au contact de ce liquide en acide borique et hydrogène sulfuré. Il est certain qu'on remarque toujours dans les lagoni un dégagement d'hydrogène sulfuré, mais qui probablement n'est qu'en relation accidentelle avec la for-

mation de l'acide borique. *P. Bolley* a expliqué la formation de l'acide borique et de la sassoline en se basant sur la manière dont se comporte le borax en présence du sel ammoniac, parce que la boracite, la datolithe, la tourmaline et l'axinite réagissent tout comme le borax. Dans les régions volcaniques la présence du sel ammoniac est, comme on sait, quelque chose de très-ordinaire; il suffit par conséquent qu'un des minéraux précédents se rencontre à côté du sel ammoniacal pour que l'acide borique prenne naissance. Lorsque le sel ammoniac est en excès, le borax est complètement décomposé en chlorure de sodium et en acide borique, la même chose arrive probablement aussi pour les autres combinaisons de l'acide borique. Dans l'hypothèse de *Bolley* on a recours pour expliquer la formation de l'acide borique volcanique au sel ammoniac, produit également volcanique, qui, cependant, d'après d'autres observations, n'existerait pas *avant* l'acide borique, mais se formerait en même temps que lui. D'après une opinion émise par moi en 1851 et qui en 1854 a été trouvée parfaitement fondée par le professeur *Becchi* de Florence, il existe dans l'intérieur de la terre de l'azoture de bore (BoAz), qui de même que celui que *Wöhler* a préparé artificiellement est décomposé par les vapeurs aqueuses en acide borique et ammoniac. *Warington* (1854) et *Popp* (1870) pensent aussi que la production de l'acide borique et de l'ammoniac dans les volcans a pour origine la décomposition de l'azoture de bore par des vapeurs aqueuses; le premier aurait trouvé sur l'acide borique et le sel ammoniac de l'île Vulcano (îles Lipari) de l'azoture de bore non encore décomposé (?). Il n'est pas douteux que dans les régions volcaniques de l'acide borique prenne aussi naissance par la décomposition des roches renfermant de l'acide borique sous l'influence de l'acide chlorhydrique ou de l'acide sulfurique. *Becchi* a émis récemment (1862) une idée qu'il considère comme plus probable: il pense que l'acide borique est le résultat de la décomposition du borate de calcium. Des expériences spéciales lui ont appris qu'un courant de vapeur surchauffée, dirigé sur du borate de calcium porté au rouge, entraîne avec lui de grandes quantités d'acide borique. Il est certain que *C. Schmidt* a découvert de l'acide borique dans les serpentines et les roches calcaires qui se trouvent dans le voisinage des soffioni. Il considère l'ammoniacque qui accompagne l'acide borique comme un produit de la destruction des corps organiques azotés, qui existent en grande quantité dans les roches de la Toscane. Cette dernière opinion est aussi celle de *C. M. Kurtz* (1874) ¹.

Extraction de l'acide borique. — Au-dessus des fissures naturelles *a, a* (fig. 165), desquelles se dégagent les fumaroles, ou des soffioni artificiels imaginés par *Durval*, on construit avec des moellons et du bon mortier hydraulique des murs *b, b*, de manière à former des bassins (lagoni artificiels) *A, A*, que l'on remplit avec de l'eau et dans lesquels on fait ouvrir autant de soffioni que possible. Les soffioni se condensent dans cette eau. Lorsque

¹ La quantité de l'ammoniacque qui se rencontre à côté de l'acide borique est extrêmement grande; ainsi, quatre soffioni situés près de Travale ont donné dans l'espace de vingt-quatre heures 150 kilogr. d'acide borique et 1,500 kilogr. de sulfate d'ammonium.

l'eau a absorbé la quantité nécessaire d'acide borique, on la fait couler, par les tubes *c, c* et les rigoles *d*, des différents lagoni dans un réservoir en

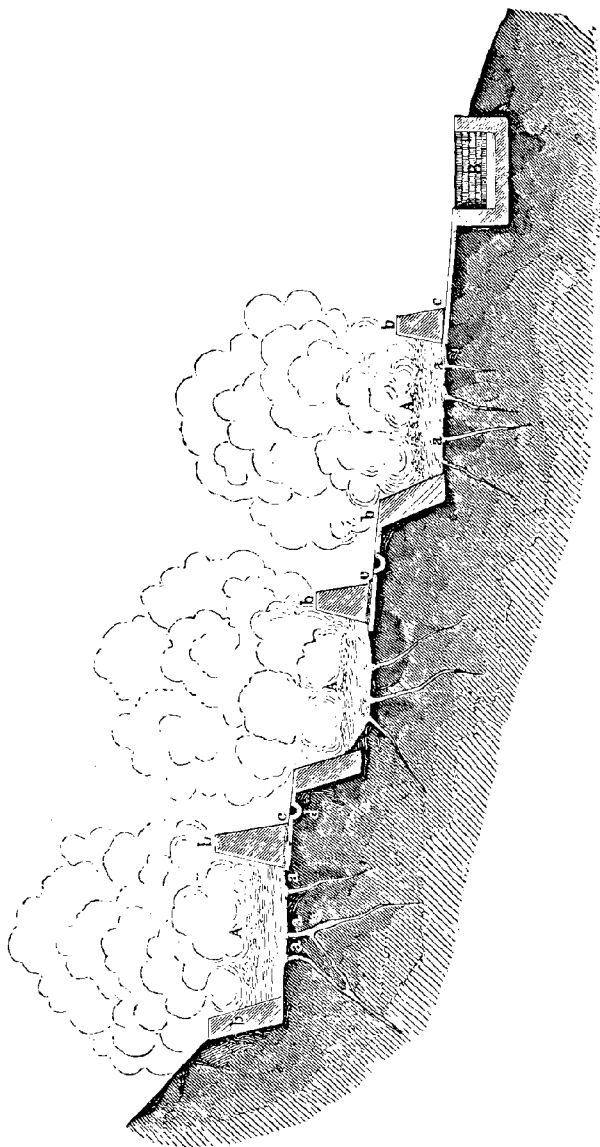


Fig. 165. — Extraction de l'acide borique des lagoni de Toscane.

maçonnerie B. De ce réservoir la dissolution arrive dans les chaudières évaporatoires. Pour évaporer la solution d'acide borique on se sert de la chaleur des soffioni, qui à cause de leur position défavorable ne conviennent pas pour

établir des lagoni. On entoure les sources de vapeur avec une cheminée de bois et on les dirige par des canaux souterrains en maçonnerie sous les vases évaporatoires. Dans les chaudières il se dépose encore différentes

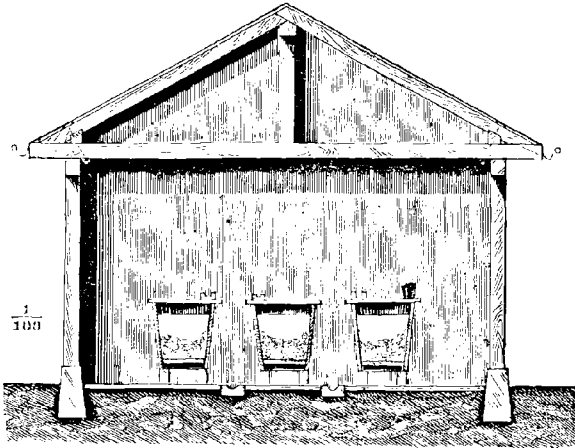


Fig. 164. — Cristallisoirs pour l'acide borique.

impuretés, du sulfate de calcium notamment. Lorsque la solution a un poids spécifique de 1,070 à 1,080 à 80°, on l'amène, au moyen des rigoles *a, a* (fig. 164), dans des cristallisoirs en bois revêtus de plomb, où l'acide borique se dépose en cristaux ; au bout de 3 jours la cristallisation est ache-

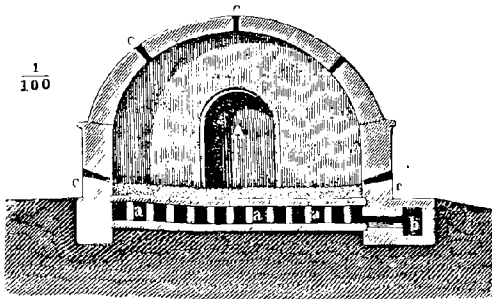


Fig. 165. — Étuve pour la dessiccation de l'acide borique.

vée. On soutire l'eau-mère avec un siphon et on la fait écouler par les canaux *b, b* dans un réservoir ; on fait ensuite égoutter les cristaux dans des paniers et on les dessèche dans une chambre ou dans une étuve, qui est également chauffée par la chaleur des soufflons. [Dans l'étuve en maçonnerie représentée en coupe verticale par la figure 165, la sole en briques, reliées avec du mortier hydraulique, est supportée par les petits murs *a, a, a*, lais-

sant entre eux des canaux, à travers lesquels passent les vapeurs servant au chauffage; ces vapeurs arrivent par *b*. Le renouvellement de l'air a lieu par les orifices *c, c, c*; *A* est une porte par laquelle on peut pénétrer dans l'étuve. On étend l'acide borique sur la sole de manière à former une couche de 5 à 8 centimètres et on le retourne plusieurs fois par jour. Au bout de 24 heures l'acide est complètement sec; on l'emballé alors dans les tonneaux où il doit être expédié.]

C'est ainsi qu'en Toscane on extrait généralement l'acide borique. Mais tous les terrains qui contiennent de l'acide borique ne peuvent pas être exploités par la méthode ordinaire; c'est pourquoi on a imaginé un nouveau procédé, qui est employé avec succès pour l'extraction de l'acide borique de l'eau du lac Monte-Rotondo. La teneur en acide borique de cette eau ne s'élevait primitivement qu'à environ $1/2000$, et à cause de cette faible richesse elle ne fut pas employée pour l'extraction de l'acide borique. Le terrain qui entoure le lac laisse échapper çà et là de petits jets de vapeur, qui, s'ils étaient exploités à la manière ordinaire, ne donneraient que des quantités insignifiantes d'acide borique, et on ne pouvait pas songer, en présence d'une richesse si faible, à évaporer l'eau au moyen d'un combustible. Le lac fut alors entouré d'un fossé destiné à recueillir l'eau de source et la plus grande partie de l'eau pluviale, qui auparavant s'écoulaient dans le lac. Par suite de cette disposition l'eau du lac contient maintenant environ 2 pour 1,000 d'acide borique, c'est-à-dire à poids égal 4 fois autant qu'autrefois. En outre, par l'emploi des trous de sonde (soffioni artificiels) imaginés par *Durval* et mentionnés précédemment, le développement de l'industrie de l'acide borique en Toscane a été puissamment favorisé. Enfin, dans ces derniers temps, on a perfectionné l'exploitation en condensant une partie des vapeurs des soffioni naturels et artificiels, et en se servant du liquide ainsi obtenu pour alimenter les lagoni. A mesure que s'est accrue la consommation de l'acide borique, on est devenu plus exigeant au sujet de sa pureté. Autrefois on se contentait d'un acide qui contenait 70 à 80 pour 100 d'acide borique hydraté, mais maintenant on ne veut qu'un acide purifié, qui contienne tout au plus 10 pour 100 de substances étrangères. On purifie l'acide borique en le faisant cristalliser après avoir traité la solution par le noir animal. *Clouet* propose, pour purifier l'acide borique brut, de le mélanger avec 5 pour 100 d'acide azotique ordinaire, d'abandonner la masse à elle-même pendant quelques heures et de la chauffer ensuite dans un four. Par ce traitement les substances organiques ainsi que les sels ammoniacaux qui sont contenus dans l'acide borique brut sont décomposés et volatilisés, et l'on obtient avec cet acide un borax beaucoup plus pur qu'avec l'acide brut. Outre la Toscane, l'île Vulcano fournit aussi de l'acide borique au commerce; on évalue à 3,000 kilogrammes la quantité d'acide borique produite annuellement par l'île Vulcano. Autrefois, lorsque l'acide borique n'était employé que dans la pharmacie, on préparait ce corps en dissolvant 1 partie de borax dans 4 parties d'eau bouillante et en ajoutant à la dissolution $1/3$ de partie d'acide sulfurique ou mieux $1/2$ partie d'acide chlorhydrique d'une den-

sité de 1,2. L'acide se sépare par le refroidissement et on le purifie par cristallisation.

Dans l'État de *Névéda* (notamment à Esméralda et à Churchill) on prépare l'acide borique avec le tiza (contenant 42 pour 100 d'acide borique) que l'on rencontre en grande quantité dans cette contrée; dans ce but, on désagrège le minerai par l'acide sulfurique et dans une chaudière de plomb on évapore le mélange à consistance d'une bouillie épaisse, qui, après le refroidissement, est chauffée jusqu'au rouge dans des cylindres à l'aide de vapeur d'eau surchauffée. Les vapeurs entraînent avec elles l'acide borique et le déposent dans des chambres de condensation revêtues de plomb. Afin que l'acide borique ne renferme pas d'acide sulfurique, on place dans la partie supérieure du cylindre des morceaux de coke, qui transforment en acide sulfureux l'acide sulfurique qui se dégage.

Dans ces derniers temps, *Becchi* a cherché à purifier l'acide borique de Toscane par sublimation. D'après une notice publiée par *C. M. Kurtz*, le sulfate d'ammonium est d'abord détruit par grillage et l'acide borique est sublimé au rouge dans des cornues de fonte. Dans de grandes chambres de condensation en bois sont tendues des toiles sur lesquelles vient se déposer l'acide borique. Mais les frais de la sublimation sont si élevés, que pour le moment cette méthode de raffinage ne peut pas entrer dans la pratique.

H. Vohl (1866) a trouvé dans 100 parties d'acide borique de Toscane du commerce les substances suivantes :

	1	2	3	4	5
Acide borique	45,1996	47,6520	48,2557	43,2487	48,1514
Eau de cristallisation.	54,8916	55,6985	57,2127	54,9010	58,0610
Eau hygrométrique.	4,5049	2,5860	1,0257	4,4990	1,5240
Acide sulfurique.	9,6155	7,9096	8,4425	9,5855	7,8116
Acide silicique.	0,8121	1,2840	0,6000	0,2154	0,0861
Sable.	0,2991	0,5000	0,1000	0,7722	0,4154
Oxyde de fer.	0,1266	0,1651	0,0920	0,1050	0,0451
Protoxyde de manganèse.	0,0051	traces	traces	traces	traces
Alumine.	0,5786	0,0802	0,0504	0,1559	0,1756
Chaux.	0,0109	0,5055	0,5178	traces	traces
Magnésie.	0,6080	traces	traces	traces	traces
Potasse.	0,1801	0,2551	0,5178	0,6140	0,4154
Ammoniaque.	2,9891	3,5165	5,5169	5,7657	3,0899
Soude.	0,0029	traces	traces	traces	traces
Chlorure de sodium.	0,1612	0,0595	0,0401	0,1671	0,0521
Substances organiques et perte.	0,0948	0,0101	0,0101	—	0,0449
	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000

Propriétés et usages de l'acide borique. — L'acide borique purifié (H^2BoO^3) cristallise en lamelles nacrées; chauffé au-dessus de 100° , il perd une partie de son eau de cristallisation sans fondre ($H^2BoO^3 - H^2O = HBoO^2 =$ acide métaborique), tandis que le reste ne peut être expulsé qu'à la chaleur rouge et par fusion, phénomène qui s'accompagne d'un boursoufflement considérable du corps. Après le refroidissement l'acide borique anhydre (Bo^2O^3) se présente sous forme d'un verre transparent, dur, cassant et d'un poids

spécifique de 1,85. 1 partie d'acide borique se dissout dans 25,6 parties d'eau à 15° et dans 2,9 parties à 100°. Une dissolution saturée à 8° a un poids spécifique de 1,014. L'acide borique est un acide fixe, et chauffé avec des sulfates il chasse l'acide sulfurique de ces derniers. Il se volatilise avec les vapeurs aqueuses et alcooliques. Il communique à la flamme de l'alcool une coloration verte. Au point de vue chimique, il se comporte tout à fait comme l'acide silicique. L'acide borique est surtout employé pour la fabrication du borax, pour le vernissage de certaines porcelaines ; on l'ajoute à la pâte de quelques poteries, et en dissolution aqueuse mélangée avec de l'acide sulfurique, on s'en sert pour humecter les mèches dans la fabrication des bougies stéariques et de paraffine. Il sert en outre pour la mise en couleur de l'or, pour décaper le fer et l'acier destinés à être étamés, pour préparer le flintglass et les pierres précieuses artificielles. Depuis 1859, on emploie aussi l'acide borique dans la fabrication de cet hydrate d'oxyde de chrome qui se trouve dans le commerce sous les noms de *vert émeraude*, *vert de Pannetier*, *vert de Guignet*. [En combinaison avec l'ammoniaque (*borate d'ammonium*), l'acide borique a été employé avec succès pour rendre les tissus ininflammables.]

L'acide borique empêche la putréfaction des matières animales ; cette propriété a été utilisée pour la conservation de la viande dans les préparations suédoises de *H. Gahn* désignées sous les noms d'*aseptine* et d'*amykos*. D'après *H. Dodé* (1873), l'acide borique pourrait être employé pour graver le verre à la place de l'acide fluorhydrique.

Borax. — Le *borax* ou *borate de sodium* contient à l'état anhydre $\text{Na}^2\text{Bo}^4\text{O}^7$ et se compose pour 100 parties de :

Anhydride borique (Bo^2O^3)	69,05
Soude (Na^2O)	30,95
	100,00

Il se rencontre tout formé dans la nature dans quelques lacs des Alpes, dans les montagnes neigeuses de l'Inde, de la Chine, de la Perse (lac Ourmiah), à Ceylan et notamment dans le lac Teschu-Lumbu dans le grand Thibet, qui se trouve à quinze jours de marche du lieu du même nom et qui fournissait autrefois de grandes quantités de borax. On le rencontre en outre en proportion considérable près de Potosi dans la Bolivie et (paraît-il, en quantité inépuisable) dans le *Borax-Lake*¹ et le *Pyramid-Lake* (ce dernier dans Humboldt-County, Névada) en Californie. Le borax séparé par cristallisation de l'eau des lacs à borax par évaporation spontanée sous l'influence de la chaleur solaire était autrefois importé en Europe en grande quantité sous les noms de *tinkal*, de *tinkana*, de *swaga* ou de *pounxa*. Il se présentait sous forme de cristaux hexagonaux plus ou moins aplatis, qui étaient quelquefois incolores, mais d'autres fois jaunâtres ou verdâtres et qui of-

¹ L'eau du *Borax-lake* a, d'après une analyse de *Moore* (1870), un poids spécifique de 1,027 et elle contient par litre 35^{gr},52 d'éléments solides, parmi lesquels il y a 3^{gr},96 de borax.

fraient toujours une écorce terreuse, grasse au toucher et dont l'odeur présentait de l'analogie avec celle du savon. Le raffinage du borax brut s'effectuait à Venise, qui pendant longtemps fut exclusivement en possession du secret de la méthode de raffinage; plus tard le raffinage se fit aussi en Hollande. Au *Borax-lake* ou *Clear-lake* dans l'État de Nevada (à 50 milles allemands au nord de San Francisco) le limon boracifère est extrait du lac au moyen de dragues, puis séché au soleil et ensuite lessivé¹. Il est expédié en Europe sous le nom de *borax de Nevada*, par caisses de 50 kilogrammes.

La purification du *tinkal* et du *borax de Nevada*, peut être effectuée de diverses manières. D'après l'ancienne méthode, on l'introduit dans un sac pointu et on le lave avec une solution de carbonate de sodium à 5 pour 100, jusqu'à ce que le liquide s'écoule incolore; par ce lavage le borax est débarrassé de la substance grasse qui y adhérerait et qui s'est combinée avec la soude en formant un savon facilement soluble dans l'eau. Lorsque le borax a été bien égoutté, on le dissout dans l'eau bouillante, on ajoute ensuite pour 100 parties du sel à raffiner, 12 parties de carbonate de sodium cristallisé et l'on filtre la dissolution. Après la filtration le liquide est évaporé jusqu'à 18 ou 20° B., puis abandonné à cristallisation dans des vases de bois revêtus de plomb. Afin qu'il ne se produise pas de croûtes cristallines, mais des cristaux isolés et bien formés, il est nécessaire que le liquide se refroidisse très-lentement. D'après un autre procédé, on arrose le *tinkal* avec une petite quantité d'eau froide et on ajoute peu à peu en agitant continuellement 10 pour 100 d'hydrate de chaux. Au bout de quelque temps on ajoute de l'eau bouillante et l'on filtre le liquide. La substance grasse qui souillait le *tinkal* reste sur le filtre sous forme d'un savon calcaire insoluble. On ajoute au liquide 20 pour 100 de chlorure de calcium, on filtre de nouveau et on laisse cristalliser. Pour purifier le *tinkal*, *Clouet* le pulvérise, puis le mélange avec 10 pour 100 de nitrate de sodium et il calcine le tout à un feu modéré dans une chaudière de fonte, ce qui détruit les substances grasses. On dissout ensuite dans l'eau la masse calcinée, on sépare la dissolution du charbon insoluble, et il suffit ensuite d'évaporer et de faire cristalliser pour obtenir le borax brut.

[*A. Robbotom*, dans la relation de son récent voyage (1875) dans la Sierra-Nevada et en Californie, dit qu'il a découvert, dans le sud de cette dernière contrée, un gisement de borate de sodium, accompagné de borate de calcium et de sulfate de sodium. La terre contenant du borax est transportée par des ouvriers chinois dans des chaudières en tôle, où elle est chauffée avec de l'eau pendant six heures. La solution assez concentrée est ensuite versée dans des vases en tôle, dont les parois se recouvrent bientôt d'une croûte cristalline de 0^m,09 d'épaisseur. La matière ainsi obtenue est expédiée à San Francisco et de là à Liverpool; elle renferme 99,75 pour 100 de borate de sodium et est employée en Angleterre, sans raffinage préalable, dans différentes branches d'industrie, par exemple dans les fabriques de porcelaine. Pour

¹ [D'après *Philipps*, on retire journellement du *Borax-lake* environ 15,000 kilogrammes de borax brut contenant 51,85 0/0 de borax sec.]

lui donner un meilleur aspect, on peut la faire recristalliser. *Robbottom* assure que ce dépôt peut fournir des millions de tonnes, et qu'il ne s'agit plus maintenant que de chercher le meilleur emploi de ce borax. Suivant *E. Durand*, qui a publié récemment une notice sur l'exploitation du borax en Californie¹, on peut évaluer à environ 200,000 kilogrammes par mois la production des deux États de Californie et de Névada.

La découverte des mines de borax du Nouveau-Monde a eu pour résultat une baisse importante dans le prix de cette substance et la cessation du monopole, qu'avaient jusqu'ici les produits de la Toscane.]

Fabrication du borax avec l'acide borique. — C'est en 1818 qu'a commencé en France la fabrication du borax avec l'acide borique, ce qui diminua des $\frac{5}{4}$ le prix du borax. Ce procédé est maintenant le seul en usage. D'après la richesse en eau du borax cristallisé et sa forme cristalline, on distingue : 1° le borax ordinaire (naturel ou artificiel) ou prismatique; 2° le borax octaédrique, qui ne contient que la moitié de l'eau de cristallisation du borax prismatique.

Le borax prismatique ($\text{Na}^2\text{Bo}^4\text{O}^7 + 10\text{H}^2\text{O}$) se compose de :

Acide borique.	36,6
Soude.	46,2
Eau de cristallisation.	47,2
	100,0

Le borax octaédrique ($\text{Na}^2\text{Bo}^4\text{O}^7 + 5\text{H}^2\text{O}$) renferme :

Acide borique	} 69,36
Soude.	
Eau de cristallisation.	30,64
	100,00

La fabrication du borax prismatique s'effectue de la manière suivante : dans une cuve de bois A (*fig. 166*) revêtue de plomb et qui peut être chauffée par la vapeur d'eau, on dissout 1,500 kilogrammes de carbonate de sodium cristallisé dans environ 1,500 litres d'eau et l'on chauffe à l'ébullition. Le générateur C sert pour produire la vapeur d'eau, qui est amenée dans la cuve par le tuyau c et qui s'échappe par m. Au moyen des robinets b et r on écoule le liquide de A. Par le tube large a, qui peut être fermé exactement avec un couvercle, on introduit les substances à dissoudre. Lorsque la dissolution est achevée et que le liquide bout, on ajoute l'acide borique par quantités de 4 ou 5 kilogrammes. Avec l'acide carbonique il se dégage aussi de petites quantités de carbonate d'ammonium, qui par le tube abducteur o, traversant le couvercle de la cuve A, sont amenées dans un vase contenant de l'acide sulfurique étendu, par lequel l'ammoniaque est retenue. Pour saturer les 1,500 kilogrammes de carbonate de sodium il faut environ 1,200 kilogrammes d'acide borique brut. La solution saturée bouillante

¹ [*Bulletin de la Société d'encouragement*, année 1877. p. 445.]

marque 21 à 22° B. et a une température de 104°. Si elle est plus dense, on y ajoute un peu d'eau. Si au contraire elle est trop étendue, on y dissout une petite quantité de borax brut, pour la porter à 21° B. On abandonne la solution à elle-même dans la cuve A, afin que toutes les substances insolubles se séparent. La lessive clarifiée est ensuite amenée par le robinet *r* dans les cristallisoirs P, P, et l'on fait tomber le dépôt par le tube *b* dans le vase K placé au-dessous de la cuve. Les cristallisoirs sont en bois revêtu intérieurement de plomb. Au bout de deux ou trois jours, la cristallisation est ache-

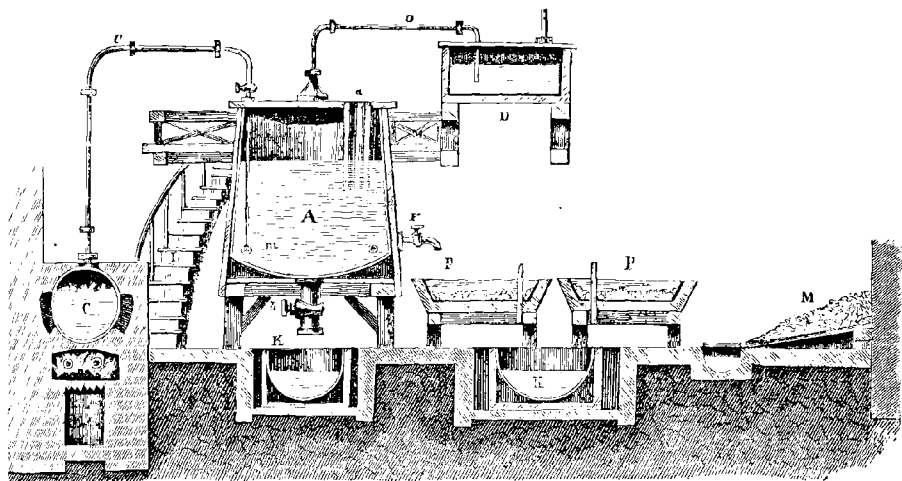


Fig. 166. — Fabrication du borax avec l'acide borique.

vée. On fait écouler l'eau-mère de tous les cristallisoirs dans le vase K. Les cristaux sont ensuite déposés sur le plan incliné M, où on les laisse ensuite égoutter. Le borax ainsi obtenu se présente à l'état de petits cristaux désagrégés, que pour purifier on doit faire cristalliser de nouveau. L'eau-mère ainsi obtenue sert pour dissoudre une nouvelle quantité de carbonate de sodium. Après trois ou quatre opérations, l'eau-mère contient une quantité suffisante de sulfate de sodium, pour qu'on puisse l'en retirer par cristallisation. Dans ce but, on laisse refroidir la lessive jusqu'à 50°. Comme la solubilité du sulfate de sodium dans l'eau atteint son maximum à la température de 33°, il est clair que la cristallisation de ce sel ne peut commencer que lorsque celle du borax est terminée. Après la cristallisation du sel de Glauber, l'eau-mère évaporée dans une chaudière de fonte donne encore une cristallisation de borax, dont l'eau-mère est de nouveau traitée pour sel de Glauber. Les dernières eaux-mères évaporées à sec donnent encore une masse saline, qui peut être employée dans la fabrication du verre. *Bischof* se demande s'il ne serait pas plus avantageux d'ajouter du carbonate de sodium à l'eau des lagoni de la Toscane et de préparer le borax sur place, que de fabriquer ce produit en France et à Liverpool avec l'acide borique toscan.

On diminuerait ainsi la perte en acide borique, qui se produit par la volatilisation de ce corps dans les fabriques de *Larderel*. *Jean* propose de remplacer le carbonate de sodium par le *sulfure de sodium* dans la préparation du borax et de traiter pour acide sulfurique ou pour soufre le gaz hydrogène sulfuré qui se dégage (et qui toutefois sera toujours une source d'inconvénients pour la fabrique de borax).

Purification ou raffinage du borax. — Pour purifier ou raffiner le borax brut on le dissout dans une cuve de bois A (*fig. 167*), revêtue inté-

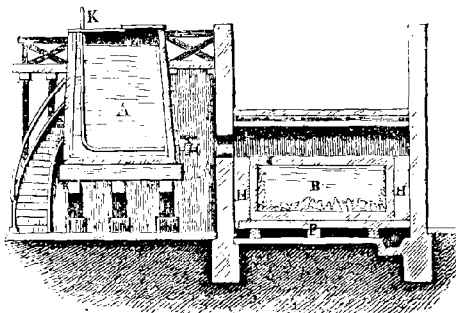


Fig. 167. — Raffinage du borax brut.

rieurement de plomb et qui est chauffée au moyen de la vapeur d'eau amenée par le tube K. On remplit la cuve avec de l'eau et l'on suspend le borax à purifier dans un panier de fil de fer que l'on maintient au-dessous de la surface liquide. Pour cent parties de borax on ajoute cinq parties de carbonate de sodium cristallisé et l'on continue à dissoudre de nouvelles quantités de sel, jusqu'à ce que la lessive marque 22°. Après que la dissolution s'est clarifiée par le repos, on la fait écouler par un robinet dans le cristalliseur B. Afin d'éviter toute perte de lessive, le sol F qui se trouve au-dessous de B est en ciment imperméable et incliné afin que la lessive tombée par hasard à côté de B s'écoule dans un canal. Les cristalliseurs sont en bois et à l'intérieur ils contiennent un vase de plomb. On y verse la lessive en quantité telle qu'elle s'élève à 3 centimètres au-dessous du bord et on les ferme hermétiquement avec un couvercle. Par le refroidissement il se produit à la surface de la lessive une légère couche d'eau provenant de la condensation des vapeurs aqueuses, ce qui empêche la formation de petits cristaux à la surface. Si cela n'avait pas lieu, ces cristaux tomberaient au fond et s'y réuniraient en une croûte cristalline. Comme on cherche à obtenir de gros cristaux, le liquide doit se refroidir aussi lentement que possible. Dans ce but, les espaces H sont garnies avec un corps mauvais conducteur de la chaleur, ordinairement de la laine.

Suivant la température de l'air extérieur, la cristallisation exige seize à vingt-huit jours. Au bout de ce temps la lessive a encore une température de 27 à 28°. Si on laissait la température s'abaisser plus bas, des matières étrangères se sépareraient en même temps que le borax. L'eau-mère est alors sé-

parée des cristaux aussi rapidement que possible au moyen d'un siphon et versée dans des cristallisoirs plats, où il se forme encore de petits cristaux. Les cristaux de borax obtenus dans le vase B sont débarrassés de l'eau-mère qui y adhère à l'aide d'une éponge; le cristallisoir est ensuite rapidement recouvert avec le couvercle. Sans cette précaution, les cristaux se refroidissent trop rapidement et se fendillent. Au bout de quelques heures on détache les cristaux du vase, en faisant attention à ne pas les détériorer, ni à entamer le plomb qui revêt le vase. Les cristaux sont desséchés sur des tables de bois et emballés après avoir été triés. Autrefois on avait coutume d'émousser d'abord les angles des cristaux en secouant ceux-ci dans un tamis et de les mélanger ensuite avec la poudre blanche, ainsi produite, pour imiter ce qui se passe lors du transport du tinkal raffiné, et parce que les consommateurs considéraient ce caractère comme un signe de la bonne qualité du produit. Ce préjugé est maintenant détruit.

Dans les fabriques *anglaises* on emploie (d'après *G. Lunge*) pour la préparation du borax avec l'acide borique le procédé suivant : sur la tôle d'un fourneau à moufle, on fond l'acide borique brut avec la moitié de son poids de carbonate de sodium calciné; on fritte d'abord la masse et on la maintient ensuite en fusion écumeuse, en ayant soin de la brasser continuellement avec un ringard. L'ammoniaque, qui sous forme de sulfate constitue un élément important de l'acide borique brut, se combine à l'acide carbonique et se dégage par une ouverture pratiquée dans la voûte du fourneau pour se rendre dans une chambre de condensation (voyez p. 559). Le produit de la fusion au sortir du fourneau est lessivé à chaud dans une chaudière de fonte; la dissolution, après avoir été clarifiée par le dépôt des particules qu'elle tenait en suspension, est abandonnée dans des vases plus petits, où on la laisse refroidir aussi lentement que possible, afin d'obtenir de beaux cristaux.

Comme on l'a dit page 466, on a aussi commencé en France à combiner avec la *fabrication de l'acide sulfurique fumant* la préparation du borax. Dans ce but, on distille un mélange de sulfate de sodium calciné et d'acide borique, et l'on traite pour borax, en le faisant dissoudre et cristalliser, le résidu qui reste dans la cornue. D'après la méthode de *Köhnke*, on n'emploie pas le carbonate de sodium pour la neutralisation de l'acide borique, mais l'hydrate de soude (soude caustique) et l'on fait cristalliser le borax dans une dissolution très-alcaline.

Fabrication du borax avec le tiza. — Depuis quelque temps on prépare du borax avec le *borate de sodium et de calcium* naturel¹, qui a été mentionné précédemment sous le nom de *boro-natrocalcite* ou *tiza*, et que, sous forme de nodules dont la grosseur varie depuis celle d'une noisette à celle d'un œuf d'oie, on importe maintenant en grandes quantités en Europe des États de Californie et de Nevada, de Tarapaca au Pérou, de la côte occidentale de l'Afrique et de Windsor dans la Nouvelle-Écosse. Comme la désa-

¹ D'après *Fr. Rammelsberg* et *T. Tiemann*, la composition de ce minéral est représentée par la formule $\text{Na}^2\text{Bo}^4\text{O}^7 + 2\text{CaBo}^4\text{O}^7 + 18\text{H}^2\text{O}$.

grégation du minéral avec l'acide sulfurique ne donne que des résultats insuffisants, on décompose le tiza par l'acide chlorhydrique (d'après la méthode de *Lunge*). Dans ce but, après avoir pulvérisé la substance et l'avoir soumise à la lévigation, on l'arrose avec les deux tiers de son poids d'acide chlorhydrique du commerce et une quantité d'eau double ; on laisse digérer à une chaleur modérée, et encore mieux à la température de l'ébullition, jusqu'à ce que la décomposition soit complète, ce qui arrive promptement. On doit élever la température surtout vers la fin de la digestion, afin de maintenir sûrement tout l'acide borique en dissolution ; on doit aussi, dans ce but, remplacer l'eau évaporée afin de ramener le liquide à son volume primitif. On laisse reposer la solution encore chaude et lorsqu'elle est claire, on la sépare par décantation ou à l'aide d'un siphon du résidu peu volumineux qu'elle a laissé déposer. Par le refroidissement presque tout l'acide borique cristallise, tandis que le chlorure de sodium et le chlorure de calcium restent dans l'eau-mère, avec une petite quantité d'acide chlorhydrique en excès. La proportion des deux tiers du poids du minéral, que l'on a indiquée pour l'acide chlorhydrique, est basée sur la teneur moyenne de la boronatrocalcite en acide borique, teneur qui est égale à 40 pour 100 ; mais lorsque celle-ci diffère beaucoup de ce nombre, la quantité de l'acide chlorhydrique doit être modifiée. On laisse égoutter l'acide borique cristallisé, on le presse, on le lave une fois avec de l'eau froide, on le presse de nouveau et on l'obtient presque tout à fait pur, de telle sorte qu'après le traitement avec le carbonate de sodium, il donne dès la première cristallisation du borax pur. On rassemble le résidu de la digestion avec l'acide chlorhydrique, et on le traite encore une fois avec de l'acide chlorhydrique bouillant. Dans l'eau-mère où s'est effectuée la cristallisation de l'acide borique, et qui est presque saturée par d'autres sels, il reste si peu d'acide borique, que son extraction reçoit à peine rémunération ; mais on peut l'obtenir presque complètement par précipitation avec de la chaux.—La désagrégation de la boronatrocalcite, par le carbonate de sodium offre de nombreuses difficultés ; malgré cela, elle est pratiquée en grand en Angleterre où se trouve concentrée l'exploitation du tiza.

[**Fabrication de l'acide borique et du borax avec la stassfurtite.** — La *boracite de Stassfurt* ou *stassfurtite* peut également être employée pour la préparation de l'acide borique et du borax. Ce minéral, qui renferme 67,5 pour 100 d'acide borique, est soumis, avant d'être livré au commerce, à un lavage afin de lui enlever les sels étrangers, dont la teneur s'élève à 50 pour 100, et ensuite desséché. 105 kilogrammes de la matière broyée sont, d'après *G. Krause* (1876), introduits dans des auges en plomb et réduits en bouillie avec de l'eau ; on chauffe, puis on enlève la solution des sels étrangers en la faisant écouler par une ouverture munie d'une toile métallique. On lave encore le résidu avec un peu d'eau et ensuite on chauffe jusqu'à 150° avec 500 litres d'eau et 150 kilogrammes d'acide chlorhydrique d'une densité de 1,16. De la solution acide décantée, il se sépare par le refroidissement de l'acide borique cristallisé, que l'on exprime dans des

toiles, qu'on lave à l'eau et qu'on sèche. En employant, à la place de l'acide chlorhydrique, une lessive de soude, on obtient une dissolution qui, par le refroidissement, laisse déposer des cristaux de borax.]

Le borax prismatique forme des cristaux presque incolores et transparents, d'un poids spécifique de 1,75, qui se dissolvent dans douze parties d'eau froide et deux parties d'eau bouillante en donnant un liquide à réaction faiblement alcaline. A l'air, les cristaux ne s'effleurissent que superficiellement, ils décrépitent généralement lorsqu'on les chauffe et ensuite ils se gonflent en formant une masse spongieuse (*borax calciné*), qui au rouge fond en un verre transparent (*verre de borax*) n'absorbant que très-lentement l'humidité atmosphérique et perdant ainsi sa transparence.

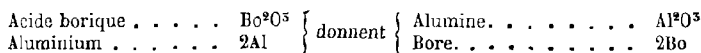
Borax octaédrique. — Le *borax octaédrique* ($\text{Na}^2\text{Bo}^4\text{O}^7 + 5\text{H}^2\text{O}$) s'obtient de la manière suivante : on dissout le borax prismatique dans l'eau bouillante, jusqu'à ce que la solution bouillante marque 50°B. (= un poids spécifique de 1,260). On abandonne ensuite le liquide à un refroidissement lent et uniforme. Lorsque la température s'est abaissée à 79°, les cristaux octaédriques commencent à se former, et cela dure jusqu'à ce que la température ait atteint 56°. A partir de ce moment, l'eau-mère ne donne plus que des cristaux prismatiques. Si l'on néglige de décarter l'eau-mère au moment convenable, en obtient un mélange de borax prismatique et de borax octaédrique. *Buran* prépare le borax octaédrique d'une manière analogue. Il évapore la dissolution jusqu'à 53° B. (= un poids spécifique de 1,282), il ferme ensuite la chaudière pour retarder le plus possible le refroidissement. Lorsqu'il opère sur 500 kilogrammes, il ouvre la chaudière au bout de six jours, il décante la partie encore liquide et retire le borax octaédrique formé, qui s'est déposé sous forme d'une couche épaisse. A la surface on voit un commencement de cristallisation prismatique, que l'on enlève par des moyens mécaniques.

Le tinkal indien et le borax de Chine demi-raffiné se composent quelquefois de borax octaédrique. Le borax octaédrique se rencontre dans le commerce français sous les noms de borax calciné, de borax des bijoutiers, de borax d'écorce, etc. Il se distingue du borax prismatique non-seulement par sa forme cristalline et sa teneur en eau, mais encore par sa densité, qui est de 1,81, et en outre les cristaux possèdent une dureté beaucoup plus grande, car le borax ordinaire est rayé par le borax octaédrique. Le borax prismatique se fendille dès qu'il éprouve une variation de température s'élevant à 15°, tandis que le borax octaédrique placé dans les mêmes circonstances conserve sa cohésion. Tandis que le borax ordinaire demeure transparent au contact de l'eau ou de l'air humide, et que dans l'air sec il s'effleurit à la surface, les cristaux du borax octaédrique, exposés à l'eau et à l'air humide, deviennent peu à peu opaques, après avoir absorbé cinq molécules d'eau et s'être transformés en borax prismatique. Lorsqu'on chauffe le borax octaédrique il fond facilement, et pendant la fusion il se boursoufle beaucoup moins que le borax prismatique.

Usages du borax. — Les usages du borax sont très-variés. Le borax fond

a la propriété de dissoudre à une haute température les oxydes métalliques et de former avec ceux-ci des verres transparents colorés; ainsi, par exemple, le borax est coloré en bleu par le protoxyde de cobalt, en vert par l'oxyde de chrome. C'est sur cette propriété, dont on se sert en chimie analytique pour reconnaître et distinguer au chalumeau certains oxydes métalliques, qu'est basé l'emploi du borax pour la soudure. En outre, le borax est fréquemment un élément du strass, de quelques espèces de verre et de l'émail, ainsi que d'un grand nombre de couleurs vitrifiables pour le verre et la porcelaine. On l'emploie en très-grande quantité pour le vernissage de la faïence fine et des poteries de terre, et quelquefois aussi on l'ajoute à la pâte de certaines poteries. Le borax peut être employé comme fondant pour séparer un grand nombre de métaux de leur minerais, on emploie en effet le borax brut dans l'Amérique méridionale (sous le nom de *quemason*) pour la fusion du cuivre. Le borax forme avec la gomme laque (dans la proportion de une partie de borax pour cinq de résine) un vernis soluble dans l'eau, qui dans la fabrication des chapeaux (ordinairement mélangé avec du noir d'aniline, lorsqu'il s'agit de chapeaux noirs), sert pour apprêter les chapeaux de feutre; avec la caséine (tout à fait exempte de graisse) il donne un liquide qui se distingue par une grande force agglutinative et qui peut être employé à la place d'une dissolution de gomme arabique. On a aussi proposé d'employer le borax à la place du savon pour le décreusage de la soie, à la place du carbonate de sodium pour le blanchissage, pour dégraisser les poils, comme cosmétique, etc. Dans l'impression des tissus et dans la teinture on a souvent proposé de s'en servir pour la fixation des mordants minéraux (l'alumine et l'oxyde de fer notamment), ainsi que comme menstrue des matières colorantes insolubles dans l'eau, et enfin comme succédané du bain de bouse. A cause de la propriété que possède le borax d'émulsionner les graisses, il peut servir pour la préparation des bains blancs. Le borax donne avec une solution de gomme arabique une gelée très-consistante. D'après *Clouet*, un mélange d'acide borique et de nitrate de potassium ou de sodium fournit dans plusieurs cas un meilleur fondant que le borax. Il prend cent parties d'acide borique et cent parties de nitrate de potassium ou de sodium, il humecte ce mélange avec 10 pour 100 d'eau, il le fait fondre dans une chaudière de fonte émaillée, et il le coule sur une plaque de plomb. Après le refroidissement, la masse forme des plaques blanches cristallines, qui peuvent être livrées au commerce. La masse préparée avec le nitrate de potassium convient notamment pour la fabrication du cristal, et celle que l'on obtient avec le nitrate de sodium pour la préparation de l'émail. Le borax est le moyen le plus convenable pour la destruction des blattes (*Blatta orientalis* et *Periplaneta orientalis*). La solution aqueuse du borax a été proposée pour la conservation du bois et tout récemment pour la conservation de la viande (voy. t. II, *Conservation de la viande*.) Le borate de zinc et le borate de manganèse sont employés comme siccatifs dans la préparation des vernis. Le borate de chrome sert pour la fabrication de la couleur verte, connue sous le nom de *vert de Guignet*, de vert de Pannetier, de vert émeraude.

Diamant de bore. — En 1857, *Wöhler* et *H. Deville* ont découvert que le bore, qui offre tant d'analogie avec le carbone, peut de même que ce dernier se présenter sous deux états allotropiques, à l'état cristallisé (semblable au diamant)¹ et à l'état amorphe. Le *diamant de bore* se prépare de deux manières différentes, par réduction de l'acide borique fondu avec l'aluminium :



ou par transformation du bore amorphe en bore cristallisé. Cette dernière méthode donne un meilleur résultat que la première. Dans un petit creuset de fonte chauffé au rouge, on introduit un mélange de 100 grammes d'acide borique anhydre et de 18 grammes de sodium, on ajoute ensuite 40 ou 50 grammes de sel marin et l'on couvre le creuset. Lorsque la réaction est terminée, on brasse avec une tige de fer la masse, qui contient le bore amorphe réduit, disséminé dans un mélange fondu d'acide borique, de borax et de sel marin, et on la verse ensuite dans de l'eau acidifiée avec de l'acide chlorhydrique. On sépare le bore par filtration, on le lave avec de l'eau contenant de l'acide chlorhydrique et on le laisse sécher sur une pierre poreuse à la température ordinaire. Le fer en fusion transforme, comme on le sait, le carbone amorphe en carbone cristallisé (en graphite); de même l'aluminium fondu convertit le bore amorphe en bore cristallisé; on procède alors de la manière suivante : on remplit un petit creuset de Hesse avec du bore amorphe, on pratique ensuite une cavité jusqu'à une certaine profondeur, et dans cette cavité on introduit un lingot d'aluminium du poids de 4 à 6 grammes. On expose ensuite le creuset pendant une heure et demie à deux heures à une température qui est suffisante pour fondre le nickel. Après le refroidissement, on remarque ordinairement à la surface de l'aluminium de beaux cristaux de bore. On dissout la masse dans de l'acide chlorhydrique étendu, et tous les cristaux de bore qu'elle renfermait sont mis à nu. Le diamant de bore peut être facilement séparé par lèvigation du graphite de bore qui s'est formé en même temps. Le diamant de bore cristallise dans le système tétragonal; il est transparent, tantôt rouge-grenat, tantôt jaune de miel, mais incolore lorsqu'il est tout à fait pur; il possède un pouvoir réfringent considérable, un grand éclat et une dureté qui est égale à celle du diamant ou qui la dépasse; les cristaux rayent facilement le corindon, ils attaquent même un peu le diamant. Il est possible que la découverte du diamant de bore acquière avec le temps une importance industrielle.

¹ D'après les recherches de *Wöhler* (février 1867), le *graphite de bore* est un borure d'aluminium de la formule AlBo^2 .

FABRICATION DE L'ALUN, DU SULFATE D'ALUMINIUM ET DES ALUMINATES

Alun. — *L'alun* est un sel composé de sulfate d'aluminium, de sulfate de potassium ou d'ammonium et d'eau de cristallisation, et qui, suivant le sulfate alcalin qu'il renferme, est de l'alun de potassium ou de l'alun d'ammonium. Dans ces dix dernières années le sulfate d'aluminium et l'aluminate de sodium sont venus se joindre à l'alun, pour fournir à l'industrie un sel d'alumine pur, exempt de fer notamment.

État naturel de l'alun. — L'alun, surtout *l'alun de potassium*

$$\left. \begin{array}{l} \text{Al}^3 \\ \text{K}^2 \end{array} \right\} 4\text{SO}^3 + 24 \text{H}^2 \text{O}, \text{ ou } \text{AlK} (\text{SO}^3)^2 + 12 \text{H}^2 \text{O},$$

se rencontre souvent sous forme d'efflorescences sur le schiste alumineux (ampélite aluminéuse), plus rarement en cristaux bien formés qu'à l'état d'*alun de plume*. Il se trouve principalement dans les régions volcaniques, surtout dans les solfatares, dans les dépôts d'argile pyriteuse, dans les gisements de houille et de lignite. Dans le voisinage des volcans il se forme de l'alun, parce que l'acide sulfureux⁴ qui prend naissance se transforme en présence de l'air et de l'humidité en acide sulfurique, qui réagit sur l'alumine et la potasse contenues dans les laves. L'alun naturel a cependant un intérêt plus minéralogique qu'industriel, parce que tout l'alun qui se trouve maintenant dans le commerce est préparé artificiellement.

Matières premières de la fabrication de l'alun. — On rencontre dans la nature de grandes quantités de certaines combinaisons de l'alumine qui sont très-convenables pour la préparation de l'alun (du sulfate d'aluminium et de l'aluminate de sodium), et qui fournissent les matières premières de cette branche d'industrie. Suivant les éléments qui les composent, ces substances (*minerais d'alun*) se partagent en les quatre groupes suivants :

1° *Matières premières* dans lesquelles les éléments nécessaires pour la formation de l'alun (*aluminium, potassium et acide sulfurique*) sont en quantité telle que la séparation de ces éléments paraît rémunératrice sans addition d'un sel alcalin. A ce groupe appartiennent la pierre d'alun, ainsi que certaines espèces de schistes alumineux.

2° *Matières premières* dans lesquelles il n'y a que les éléments nécessaires pour la formation du sulfate d'aluminium (silicate d'aluminium et pyrite); le sel alcalin doit être ajouté entièrement ou en majeure partie. A ce groupe se rattachent les schistes alumineux et les minerais d'alun de la formation du lignite ou la terre aluminéuse proprement dite.

3° *Matières premières* qui ne contiennent que l'*aluminium* et auxquelles,

⁴ L'observation de *Fr. Knapp*, qui a remarqué que dans le grillage des pyrites il se produit outre l'acide sulfureux une quantité notable d'acide sulfurique, est d'une grande importance pour l'explication de la formation de l'alun naturel.

par conséquent, on doit ajouter de l'acide sulfurique et des sels alcalins. A cette catégorie appartiennent : α . l'argile, β . la cryolithe (combinaison de fluorure d'aluminium et de fluorure de sodium), γ . la bauxite (hydrate d'alumine ferrugineux), δ . les scories des hauts fourneaux, que dans ces derniers temps on a cherché à traiter pour préparations d'alumine;

4^o Dans le quatrième groupe, on doit ranger toutes les matières premières de la fabrication de l'alun, qui comme le feldspath renferment de l'*aluminium* et du *potassium* en quantité convenable pour l'extraction de l'alun et auxquelles on ne doit ajouter que de l'acide sulfurique.

I. Préparation de l'alun avec l'alunite. — La *Pierre d'alun* ou *alunite* ne se rencontre que dans les régions volcaniques, et elle est le produit de l'action des vapeurs sulfureuses sur les roches trachitiques ou autres, qui sont riches en feldspath (lave de feldspath). Les gisements d'alunite les plus connus sont à la Tolfa, près de Civita-Vecchia, dans la province de Rome, et à Montioni, près de Massa Maritima¹. L'alunite se trouve en outre en grande quantité à Monkacs, en Hongrie². [On en rencontre également au pied du pic de Sancy, dans la vallée de la Dore (Puy-de-Dôme)]. L'alunite cristallisée se compose de sulfate de potassium et d'aluminium et d'hydrate d'alumine, ayant pour formule, d'après A. Mitscherlich, $K^2SO^4 + Al^2(SO^4)^3 + 2 Al^2(OH^2)$.

L'alunite perd son eau au rouge commençant et se transforme en un mélange d'alun et d'alumine insoluble; l'eau enlève l'alun à ce mélange, tandis qu'elle n'a aucune action sur l'alunite non calcinée. Lorsque l'alunite a été chauffée trop fortement, l'eau est sans action sur elle, parce que au rouge intense le sulfate d'aluminium se décompose en alumine, acide sulfureux et oxygène; le sulfate de potassium est aussi décomposé, et son potassium se combine avec la silice et l'alumine. C'est sur cette réaction de l'alunite sous l'influence de la chaleur qu'est basé le traitement qu'on lui fait subir pour en extraire l'alun. A la Tolfa, le minerai est cassé en morceaux, puis grillé en tas ou dans des fours semblables à nos fours à chaux ou à des fours à réverbère; la pierre grillée est ensuite disposée en tas modérément élevés sur de grandes aires rectangulaires en maçonnerie, qui sont entourées de fossés maçonnés, et arrosée avec de l'eau. La pierre d'alun grillée se transforme en une bouillie rougeâtre pâle qu'on lessive avec de l'eau bouillante; la lessive claire ainsi obtenue est évaporée telle quelle à cristallisation. L'*alun de Rome* offre cette particularité, que lorsque sa dissolution se refroidit, il cristallise d'abord en octaèdres et ensuite en cubes; pour cette raison on le nomme aussi *alun cubique*. Lorsqu'on dissout ce dernier dans l'eau et qu'on chauffe la dissolution à 100°, il se dépose de l'alun basique, et le liquide qui surnage donne par l'évaporation de l'alun

¹ K. Kurtz a donné une description complète de la fabrication de l'alun à Montioni (*Jahresbericht der chem. Technologie*, 1874, p. 458).

² D'après les indications du professeur v. Nencltwich, de Buda-Pest, il existait en Hongrie, en 1873, trois fabriques d'alun qui préparaient avec 7,000,000 de kilogr. de pierre d'alun 550,000 à 400,000 kilogr. d'alun.

octaédrique. Mais si on laisse le liquide sur le précipité, ce dernier se redissout par le refroidissement, et la dissolution donne encore par évaporation de l'alun cubique. Si l'on se rappelle cette circonstance que dans la fabrication de l'alun de Rome, l'alun se trouve en présence d'un excès d'alumine lors du lessivage avec la pierre d'alun grillée, il est évident que l'on peut transformer l'alun ordinaire en alun cubique, si l'on fait digérer la solution de celui-là avec de l'hydrate d'alumine et si l'on ne chauffe la dissolution qu'à 40°. La couleur rouge-chair que possèdent l'alun de Rome et l'alun de Naples, tient à ce qu'ils renferment entre leurs molécules quelques particules de peroxyde de fer, qui lors de la dissolution des cristaux dans l'eau ne s'est pas dissous. Le procédé employé en Hongrie pour le traitement de l'alunite est analogue à celui suivi à la Tolfa.

[Dans son usine de Clermont-Ferrand, R. Faure traite de la manière suivante l'alunite du Mont-Dore : le minerai préalablement concassé est calciné au rouge sombre dans des cornues de fonte, et l'acide sulfureux qui se dégage est dirigé dans des chambres de plomb ; la masse calcinée est versée dans des bassins en lave de Volvic et arrosée avec de l'acide sulfurique à 53°. Au bout de plusieurs semaines, l'alumine mise en liberté est transformée en sulfate. On épuise alors la masse par l'eau chaude, et l'on obtient des dissolutions qui par le repos donnent des cristaux d'alun, tandis que le sulfate simple d'aluminium (qui représente près de 160 pour 100 du poids de l'alunite) reste dans les eaux-mères. Ce sulfate est vendu tel quel, ou bien converti en alun par addition de sulfate de potassium ou d'ammonium. Cette méthode a l'avantage d'utiliser l'alumine devenue libre pendant la calcination, tandis que dans le procédé italien cette alumine est perdue.]

II. Préparation de l'alun avec le schiste alumineux et la terre alumineuse. — La fabrication de l'alun avec les *minerais d'alun* proprement dits, le schiste alumineux et la terre alumineuse, est beaucoup plus importante que l'extraction de ce corps de l'alunite.

Le *schiste alumineux* est un schiste argileux ou une argile schisteuse imprégnée de pyrite de fer et fortement colorée par du charbon, qui se trouve fréquemment dans le voisinage des dépôts de houille. On le rencontre dans la Bavière supérieure, dans les districts de Dusseldorf et de Trèves, en Saxe, en Bohême, dans le Hartz, à Bouxwiller (Alsace-Lorraine), en Belgique, près de Liège, en Hollande, en Picardie, dans l'Oise et les Ardennes, en Angleterre, en Écosse, en Suède et en Norvège.

Ce n'est que dans un petit nombre de localités, où le schiste alumineux contient du feldspath, qu'il se trouve dans le schiste assez d'alcali pour qu'il ne soit pas nécessaire d'en ajouter d'autre à la lessive saturée.

La *terre alumineuse* est un lignite mélangé avec de nombreuses particules terreuses et de la pyrite de fer, ou bien encore une argile mélangée avec du bitume et de la pyrite de fer. Elle est ordinairement terreuse, lorsqu'elle est en grandes masses ; elle est quelquefois schisteuse. Elle se rencontre dans l'Allemagne du Nord, dans le voisinage de l'Oder, près de Freienwalde, de Gleissen, de Schermeisel et dans la Lusace supérieure, près de Muskau ; on

la trouve en outre à Kreuzkirch, près de Neuwied, et dans le département du Rhône il existe des gisements de lignite mélangés de couches d'argile très-riches en pyrite et très-convenables pour la fabrication de l'alun. Le soufre est contenu dans la terre aluminieuse soit à l'état libre (qu'alors il est possible d'extraire par le sulfure de carbone), soit sous forme de pyrite ferrugineuse. Le fer s'y trouve sous forme de sulfure ou d'humate.

La préparation de l'alun avec ces minerais comprend les six opérations suivantes :

1° *Grillage de la terre aluminieuse.* Le *grillage de la terre aluminieuse* est la plus importante de toutes les opérations, parce que la plupart des aluneries, en présence du prix élevé des sels alcalins, ne peuvent soutenir leur existence qu'en produisant le sulfate d'aluminium à un prix aussi bas que possible. On doit se baser sur la qualité des minerais et sur l'expérience, pour décider si pour obtenir le maximum en sulfate d'aluminium les minerais doivent être soumis à un *grillage méthodique* véritable, ou bien s'il suffit de les laisser simplement *se décomposer à l'air*. Les réactions qui ont lieu lorsqu'on laisse les minerais se décomposer à l'air, et lorsqu'on les grille sont les suivantes : *Au contact de l'air* le bisulfure de fer qui se trouve dans la terre aluminieuse sous forme de pyrite de fer, se transforme par absorption d'oxygène en sulfate de fer et en acide sulfurique, qui en agissant sur l'argile donne naissance à une quantité équivalente de sulfate d'aluminium. Sous l'influence du *grillage*, le bisulfure de fer se change en monosulfure et en soufre; celui-ci, de même que le soufre libre contenu dans la terre aluminieuse, brûle en passant à l'état d'acide sulfureux, qui exerce son action décomposante sur l'argile et forme du sulfite et du sulfate d'aluminium. Les tas de minerai grillé étant abandonnés à l'air, le sulfite d'aluminium se change peu à peu en sulfate. Par le grillage, le monosulfure de fer est transformé en sulfate ferreux, et ce dernier en sulfate ferrique insoluble, ce qui met en liberté de l'acide sulfurique, qui décompose une nouvelle quantité d'argile. Si les minerais sont traités immédiatement après le grillage, ils donnent à peu près $\frac{1}{6}$ de moins de sulfate d'aluminium, que ceux qui après cette opération sont abandonnés à l'air pendant une année. À Ampsin, près de Liège, on dirige (d'après le brevet de *de Laminne*) l'acide sulfureux qui se dégage avec les vapeurs d'eau pendant le grillage de la blende dans des canaux creusés dans des tas de vieux schistes alumineux de plusieurs centaines de pieds de hauteur et qu'ils parcourent dans différentes directions. Les canaux ont une longueur de 200 mètres, une hauteur de 1^m,10 et une largeur de 0^m,80. Après un contact de plusieurs années avec les gaz, on transporte par jour 38 mètres cubes de schiste dans les cuves à lixiviation et l'on traite la lessive pour sulfate d'aluminium ou pour alun. La production journalière s'est élevée en 1871 à environ 1,000 kilogrammes de sulfate d'aluminium et 5,000 kilogrammes d'alun.

2° *Lixiviation.* La *lixiviation* des minerais d'alun grillés s'effectue dans des cuves (appelées *couves* à Liège), où le minerai est amené au moyen de brouettes. Ces cuves, qui sont en pierre de grès ou en bois doublé de plomb,

sont disposées en cinq séries placées les unes à côté des autres ; la première série à une hauteur double de celle de la seconde, et celle-ci est également deux fois plus haute que la troisième. Les cuves sont longues d'environ 6 à 7 mètres, larges de 5 mètres et hautes de 1^m,30 ; elles reposent sur une couche d'argile fortement tassée. Elles sont remplies aux trois quarts avec le minerai et ensuite avec de l'eau. Si l'on enlève le bouchon qui se trouve à la partie inférieure de la cuve la plus haute, la lessive coule au moyen d'une rigole dans la deuxième cuve, de là dans la troisième et ainsi de suite. Si la lessive n'a pas encore atteint un poids spécifique de 1,16, on la fait passer sur du minerai frais. Le minerai lessivé, qui n'avait pas subi l'action du grillage, est de nouveau mis en tas et abandonné à l'action de l'air, puis soumis à une nouvelle lixiviation. On amène la lessive dans des bacs, où on l'abandonne à elle-même jusqu'à ce que les substances étrangères les plus volumineuses se soient déposées ; la lessive clarifiée est ensuite conduite au moyen d'un canal en maçonnerie dans un réservoir couvert qui se trouve devant l'alunerie, ou dans l'alunerie elle-même.

5° *Évaporation de la lessive.* La concentration de la lessive brute par évaporation s'effectue dans des chaudières de plomb, qui sont quelquefois remplacées par des chaudières de fonte. Mais comme celles-ci éclatent facilement, qu'en outre elles sont facilement attaquées par le liquide acide, et que d'un autre côté les chaudières de plomb fondent facilement, on a maintenant adopté dans la plupart des aluneries une disposition plus convenable : la lessive est amenée dans des sortes de cuves en maçonnerie, qui forment la sole d'un four à réverbère, et la flamme et l'air chaud viennent lécher la surface du liquide. Comme alors la lessive brute est souillée par la suie et la cendre entraînée, le chauffage au gaz introduit par *Bleibtreu* dans les aluneries du Rhin doit être pris en grande considération. [A Bouxviller on se sert de grands bassins en ciment dans lesquels sont disposés des tuyaux en fonte traversés par les gaz chauds provenant d'un foyer latéral]. Le traitement de la lessive brute pendant la concentration dépend de sa qualité et de la quantité du sulfate de fer qu'elle renferme. Comme ordinairement ce liquide renferme une grande quantité de sulfate de fer, la plupart des aluneries sont en même temps des fabriques de vitriol. Si la quantité du sulfate de fer de la lessive brute est trop faible, pour traiter avec avantage celle-ci pour vitriol, on ne s'en occupe pas, et l'on évapore la lessive brute jusqu'à ce qu'elle ait un poids spécifique de 1,40. Pendant l'ébullition de la lessive, du sulfate ferrique basique se dépose, la lessive prend une couleur jaune-rouge et elle devient bourbeuse, c'est pourquoi elle doit être clarifiée avant que l'on procède à la « confection de l'alun ». La clarification s'effectue dans les cuves à dépôt, qui sont de grandes caisses de bois, dont les joints sont mastiqués de manière à être imperméables à l'eau. Lorsque le sédiment de vitriol s'est déposé et que la lessive est devenue claire, on amène celle-ci dans les cuves à précipitation et on l'y précipite.

4° *Précipitation.* La précipitation (*brevetage*) de la lessive ainsi obtenue, ou la confection de l'alun en farine, s'effectue en ajoutant un sel potassique,

si l'on veut préparer de l'alun de potassium, ou un sel ammoniacal, s'il s'agit d'obtenir de l'alun d'ammonium. La solution du sel alcalin est nommée *flux* ou *précipitant*. Par le contact du sulfate d'aluminium de la lessive avec les sels alcalins il se forme de l'alun, qui ne se dissout pas à froid dans la quantité de liquide contenue dans la lessive et dans le flux, et c'est pour cela que l'alun se dépose en majeure partie. On cherche à éviter par le brassage de la lessive la formation de gros cristaux qui retiennent de l'eau-mère entre leurs molécules et sont ainsi rendus impurs. L'alun se dépose à l'état d'une poudre cristalline fine (*alun en farine*), qui par des lavages peut être dépouillée de l'eau-mère adhérente. Autrefois on employait comme précipitant de la lessive de la cendre de bois, de l'urine putréfiée, etc., on se sert maintenant soit de chlorure de potassium (provenant du salin de betteraves, du kelp ou de la carnalite), ou du sulfate de potassium résultant de la décomposition de la kainite. Le chlorure de potassium n'est employé avec avantage que lorsque la lessive contient de grandes quantités de sulfate de fer, qui en présence de ce sel se transforme en sulfate de potassium et protochlorure de fer. Le carbonate de potassium ne peut être employé que si la lessive renferme la quantité d'acide sulfurique libre nécessaire pour la neutralisation, en outre une partie du sulfate d'aluminium se séparerait sous forme d'alun insoluble. Comme sel d'ammonium on emploie presque exclusivement le sulfate. 100 parties de sulfate d'aluminium exigent pour la précipitation :

Chlorure de potassium.	43,5 parties.
Sulfate de potassium.	50,9 —
Sulfate d'ammonium.	47,8 —

L'eau-mère qui surnage l'alun en farine est faiblement colorée en verdâtre et elle ne contient que peu d'alun, mais une grande quantité de chlorure de fer (protochlorure et perchlorure), des sulfates ferreux et ferrique, du sulfate de magnésium ou du chlorure de magnésium, suivant que l'on s'est servi d'un sulfate ou d'un chlorure pour la précipitation de l'alun en farine. On la traite pour alun impur et sulfate de fer ou bien on s'en sert pour préparer du sulfate d'ammonium.

5^e et 6^e *Lavage et cristallisation*. L'alun en farine ainsi obtenu est lavé pour le débarrasser de l'eau-mère adhérente. Autrefois on se servait dans ce but d'une *table à laver* consistant en un plan incliné construit en planches larges d'environ 1^m,50 et faisant avec l'horizon un angle d'environ 15°. Au-dessous de cette table se trouvait un réservoir destiné à recevoir l'eau de lavage. Sur cet appareil était lavé avec de l'eau froide l'alun en farine retiré des cuves à précipitation. Depuis quelque temps le lavage de l'alun en farine est pratiqué dans un appareil centrifuge faisant 800 à 1000 tours par minute. L'alun en farine lavé est transformé en gros cristaux par *cristallisation*, opération par laquelle on obtient l'alun à un état de pureté plus grande que sous forme d'alun en farine. Dans ce but, on dissout dans l'eau l'alun en farine de façon à obtenir une solution marquant 48 à 50° B. ; cette opération

s'effectue à l'aide de vapeur que l'on fait barboter dans l'eau contenue dans des cuves de bois revêtues de plomb et au milieu desquelles l'alun est suspendu dans des trémies en bois doublées de plomb. On fait ensuite arriver la solution bouillante dans les *crystallisoirs*. [Ceux-ci ont la forme de cônes tronqués, reposant sur leur grande base ; ils se composent d'un fond revêtu d'une lame de plomb et de parois en douves de chêne pouvant se démonter en deux parties égales.] Dans ces vases la cristallisation de l'alun a lieu très-promptement et suivant la température de l'air elle est terminée en 3 ou 10 jours. Lorsque la cristallisation est achevée, on trouve seulement au milieu des cristallisoirs une petite quantité d'eau-mère, tandis que tout le reste de la capacité des vases est rempli de cristaux d'alun. On retire l'eau-mère à l'aide d'un siphon, on démonte le cristallisoir et on enlève la masse cristalline. Afin d'épargner, lors du transport de l'alun, le port du bois, qui serait nécessaire pour emballer l'alun dans des tonneaux, on ne brise pas ces masses cristallines fortement adhérentes entre elles, mais on les expédie avec la forme qu'elles ont en sortant des cristallisoirs. On nomme *raffinage* la cristallisation de l'alun et *alun raffiné* les cristaux purs.

[L'alun ainsi raffiné peut servir à presque toutes les opérations de la teinture ; cependant comme il renferme encore une petite quantité de sulfate de fer, et que par suite il serait nuisible si l'on voulait s'en servir pour obtenir sur soie des nuances claires, il faut le soumettre à un nouveau raffinage par cristallisation ; dans ce but, on prépare une solution d'alun marquant seulement 30° B., on la verse dans les cristallisoirs et il se dépose de petits cristaux d'une grande pureté. Les eaux-mères de cette cristallisation sont employées pour la dissolution de l'alun brut en vue du raffinage. Après ce nouveau raffinage, l'alun ne bleuit pas, comme le fait ce produit une seule fois raffiné, au contact d'une solution de prussiate jaune de potasse ; on dit alors qu'il est à l'épreuve du prussiate.

En Angleterre la moitié au moins de l'alun fabriqué est de l'alun ammoniacal obtenu par le procédé suivant imaginé par *Spence*, de Manchester. *Spence* emploie dans ce but le schiste alumineux (*shale*) qui se trouve au-dessous des filons de houille dans le South Lancashire. La matière est d'abord calcinée en tas à une température voisine du rouge ; on obtient ainsi un résidu tendre et poreux, de couleur rouge brique, que l'on met en digestion dans des vases couverts avec de l'acide sulfurique d'une densité en 1,25. On maintient le mélange à une température de 110°, en chauffant les vases, et en même temps on fait arriver dans ceux-ci des vapeurs ammoniacales produites dans un appareil distillatoire au moyen d'eaux vannes ou d'eaux du gaz traitées par la chaux. Il se forme peu à peu dans les vases une dissolution d'alun ammoniacal, que l'on soutire dans de grands réservoirs après qu'elle s'est éclaircie par le repos ; le liquide est ensuite soumis à une agitation continue qui le refroidit rapidement et il se précipite de l'alun en farine, qu'on lave et qu'on fait cristalliser comme il a été dit précédemment. Cette méthode donne un rendement beaucoup plus élevé que le procédé ordinaire. — *Spence* emploie également depuis quelque temps, pour la fabri-

cation de l'alun ammoniacal, le phosphate de Rodondo (phosphate d'aluminium avec un peu de fer), qui, calciné avec du charbon puis traité par l'acide sulfurique, fournit une dissolution dans laquelle on fait passer comme dans la méthode précédente un courant de gaz ammoniac; la liqueur résultant de ce traitement laisse, après concentration, déposer l'alun ammoniacal. Les eaux-mères, contenant de l'acide phosphorique avec un peu de sulfate de fer, d'aluminium et d'ammonium, sont évaporées et converties en engrais].

III. Préparation de l'alun avec les matières du troisième groupe. — La préparation de l'alun et du sulfate d'aluminium avec les matières premières qui ne contiennent que de l'aluminium et auxquelles par conséquent on doit ajouter de l'acide sulfurique et des sels alcalins, a pris maintenant une grande extension. Les matières contenant de l'aluminium que l'on emploie dans ce but sont : α . l'argile, β . la cryolithe; γ . la bauxite; δ . les scories des hauts-fourneaux.

α . *Préparation de l'alun avec l'argile.* On emploie pour cela une argile qui doit être exempte le plus possible de carbonate de calcium et de carbonate de fer (kaolin), et on la calcine au contact de l'air soit pour transformer le fer en peroxyde et éliminer l'eau, soit aussi pour rendre l'alumine soluble dans les acides. En perdant son eau l'argile devient poreuse et acquiert la propriété d'absorber l'acide sulfurique par capillarité. On introduit l'argile faiblement calcinée et pulvérisée dans de l'acide sulfurique à 50° B. (= un poids spécifique de 1,52), qui a été chauffé dans une chaudière en tôle plombée tout près de son point d'ébullition. La masse écume et s'épaissit, on la laisse se solidifier dans une caisse en tôle. Ensuite on la lessive avec de l'eau ou mieux avec la lessive que l'on obtient lors du lavage de l'alun, on laisse reposer le liquide, et lorsqu'il est clair on le fait bouillir avec la quantité nécessaire de bisulfate de potassium; on abandonne ensuite le mélange à cristallisation dans des chaudières de plomb. L'alun brut ainsi obtenu est lavé avec de l'eau, puis dissous dans l'eau et la dissolution versée dans une chaudière de plomb à bords peu élevés est brassée pendant son refroidissement; on obtient ainsi de l'alun en farine, qu'on lave avec de l'eau pour le débarrasser de l'eau-mère. On emploie cet alun en farine sans le transformer en cristaux. — Depuis quelques années le produit de l'action de l'acide sulfurique sur l'argile se rencontre dans le commerce sous forme d'une poudre fine, et il est employé en Angleterre sous le nom de *alum-cake* ou de *tourteaux d'alun* dans la fabrication des papiers de qualité inférieure. Il contient de 13 à 17 pour 100 d'alumine.

β . *Préparation de l'alun avec la cryolithe.* Depuis 1857, on prépare de l'alun et du sulfate d'aluminium (ainsi que de la soude; voyez page 429) avec le minéral groënlandais désigné sous le nom de *cryolithe* ou de *spath du Groënland* (Al^3F_6 , 6NaF ou AlF_3 , 5NaF)¹ contenant dans 100 parties:

¹ La production de la cryolithe dans le Groënland s'est élevée en :

1856, à	445,000 kilogr.
1860, à	40,127,000 —

Fluor.	54,5
Aluminium.	13,0
Sodium.	32,5

Les méthodes employées pour cela sont les suivantes :

a. Décomposition de la cryolithe au moyen du carbonate de calcium par voie sèche, d'après la méthode de Thomsen. On chauffe un mélange de 1 molécule de cryolithe avec 6 molécules de carbonate de calcium. Il se forme, avec dégagement d'acide carbonique, de l'aluminate de sodium soluble dans l'eau et du fluorure de calcium insoluble : $(Al^2F^6, 6NaF) + 6CaCO^3 = Al^2O^3, 5Na^2O + 6CaF^2 + 6CO^2$. A Copenhague la décomposition du mélange de cryolithe et de craie s'effectue au moyen d'une flamme de houille, qui passe d'abord sur le mélange étendu sur une dalle de pierre et ensuite au-dessous de celle-ci. Par suite de ce chauffage uniforme il ne se produit que peu ou point de nodules. Dans la fabrique de Harbourg, où l'on se sert d'un four à réverbère ordinaire la masse forme généralement des concrétions auprès du pont de chauffe, tandis que du côté du renard la décomposition n'est pas complète. Par le refroidissement, les masses concrétées deviennent dures et elles sont alors difficiles ou même impossibles à lessiver. C'est pourquoi on retire les concrétions rouges un peu avant le reste du mélange, on les frotte sur un crible en fil métallique avec un râble de fer, on pulvérise les fragments restés sur le crible à l'aide d'un moulin, on calcine encore une fois, on tamise de nouveau, et l'on obtient les mêmes résultats qu'à Copenhague. Le mélange des éléments s'effectue simplement au moyen d'un moulin ou mieux en soumettant les substances divisées par le moulin à un mouvement de rotation dans un grand tonneau de fer contenant 25 boulets de canon de 24. On obtient de cette façon un rendement plus élevé de 4 pour 100 environ. On lessive ensuite l'aluminate de sodium avec de l'eau et l'on fait passer dans la dissolution l'acide carbonique dégagé pendant l'opération précédente : il se sépare de l'hydrate d'alumine et en même temps il se forme du carbonate de sodium. Si l'on veut obtenir l'hydrate d'alumine non pas sous forme de gelée, mais à l'état terreux et compacte, on ne précipite pas avec de l'acide carbonique, mais avec du bicarbonate de sodium. On décante la lessive sodique clarifiée et on la traite pour carbonate de sodium, tandis que l'alumine lavée est dissoute dans l'acide sulfurique étendu. Cette dissolution est mélangée avec un sel de potasse pour produire de l'alun, ou bien on l'évapore telle quelle, et le sel ainsi obtenu est employé dans la teinture sous le nom d'*alun concentré* ou de *sulfate*. 50 kilogrammes de cryolithe fournissent 16 kilogrammes 500 d'alumine, qui exigent pour être neutralisés 45 kilogrammes d'acide sulfurique anglais ; 50 kilogrammes de cryolithe peuvent

1866, à.	13,254,000	—
1867, à.	19,750,300	—
1868, à.	26,291,000	—
1869, à.	29,016,500	—
1870, à.	40,674,400	—
1871, à.	38,275,000	—

par conséquent former 152 kilogrammes 500 d'alun; ils fournissent en outre :

Soude calcinée.	37 ^k ,500
Carbonate de sodium cristallisé.	101 ^k ,500
Soude caustique	22 ^k ,500
Bicarbonate de sodium	58 ^k ,500

Depuis quelque temps (1873), on ajoute au mélange de cryolithe et de carbonate de calcium une certaine quantité de fluorure de calcium, afin de favoriser la décomposition de la cryolithe et d'augmenter le rendement en alumine et en soude.

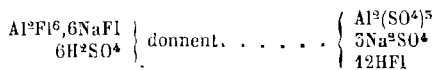
b. Décomposition de la cryolithe au moyen de la chaux caustique par voie humide, d'après Sauerwein. Si dans un vase de plomb on fait bouillir de la cryolithe finement pulvérisée avec de la chaux éteinte exempte le plus possible de fer, il se produit avec une grande facilité une dissolution d'aluminate de sodium et du fluorure de calcium insoluble : $(Al^2F_6, 6NaF) + 6CaO = Al^2O_3, 3Na_2O + 6CaF_2$. Lorsque le fluorure de calcium s'est déposé on décante la lessive claire, on lave le résidu plusieurs fois, on ajoute la première eau de lavage à la lessive principale, et au lieu d'eau on se sert des dernières lessives pour une autre opération. Pour séparer l'alumine on traite la dissolution à chaud avec un excès de cryolithe très-finement pulvérisée, en ayant soin d'agiter continuellement; la décomposition a lieu d'après la formule suivante :



Comme l'alumine séparée finement divisée tend à envelopper la cryolithe, on emploie cette dernière en excès dans un état de division extrême et en ayant soin de brasser continuellement. La transformation des substances est achevée lorsque le liquide ne renferme plus de soude caustique, dont on peut reconnaître la présence au précipité d'alumine qui se forme lorsqu'on chauffe un échantillon filtré de la liqueur avec une solution de chlorure d'ammonium. Si ce précipité ne se forme pas, on laisse la lessive s'éclaircir, on décante la solution claire de fluorure de sodium, on lave le résidu d'alumine et l'on procède avec lui comme il a été indiqué précédemment. En faisant bouillir la solution de fluorure de sodium avec de la chaux éteinte on donne naissance à de la soude caustique, qui est séparée du précipité de fluorure de calcium et qui par évaporation partielle ou complète est transformée en lessive de soude ou en soude caustique solide. (Le fluorure de calcium qui se produit en grande quantité dans le traitement de la cryolithe est employé depuis quelque temps dans la fabrication du verre.)

c. Décomposition de la cryolithe par l'acide sulfurique. Dans la fabrique de Weber, à Copenhague, on extrait de la soude et comme produit accessoire du sulfate d'aluminium exempt de fer, en décomposant la cryolithe par l'acide sulfurique et en traitant le sulfate de sodium obtenu par le charbon et le carbonate de calcium (d'après le procédé *Leblanc*). Pour décomposer 238

parties de cryolithe il faut 240 parties d'acide sulfurique anhydre ou 324 parties d'acide sulfurique anglais du commerce, et l'on obtient ainsi du sulfate d'aluminium, du sulfate de sodium et de l'acide fluorhydrique.



Si l'on évapore la dissolution et si on la laisse cristalliser, il se sépare du sulfate de sodium et l'eau-mère qui reste, riche en sulfate d'aluminium, fournit la matière de la préparation de l'alun. Ce procédé exige un chauffage et des appareils particuliers; il donne des produits plus chers et les manipulations sont plus compliquées que dans la méthode précédente; le sulfate de sodium ne peut être transformé qu'en carbonate, ce qui entraîne la perte de la moitié de l'acide sulfurique employé pour la décomposition de la cryolithe. En outre on doit se débarrasser de l'acide fluorhydrique ou bien le transformer en une combinaison susceptible d'être utilisée par l'industrie. D'après *Persoz*, on chauffe la cryolithe dans des vases de platine avec trois fois son poids d'acide sulfurique concentré jusqu'à ce que la majeure partie de l'acide ait passé à la distillation, et l'on recueille l'acide fluorhydrique. Avec un peu d'eau froide on extrait du résidu la plus grande portion du bisulfate de sodium qui s'y trouve contenu, on dissout le sulfate d'aluminium anhydre non dissous dans de l'eau bouillante, et en ajoutant du sulfate de sodium ou du sulfate d'ammonium on transforme le sel d'alumine en alun exempt de fer. Le bisulfate de sodium est évaporé à sec et la masse sèche est distillée dans une cornue: il se dégage de l'acide sulfurique fumant et il reste du sel de Glauber.

7. *Préparation de l'alun avec la bauxite*¹. Dans la France méridionale, près de *Baux* (Bouches-du-Rhône), dans les départements du Var, de l'Hérault et de l'Ariège, en Calabre, en Irlande près de Belfast, en Styrie, dans la Carniole sur la Save, près de *Wochein* (d'où le nom de *wocheinite* qui est aussi donné à la bauxite) et au Sénégal, on trouve de grandes quantités d'un minéral essentiellement formé d'hydrate d'alumine ferrifère (avec 60 pour 100 d'alumine), qui est désigné sous le nom de *bauxite*, parce qu'il a été trouvé pour la première fois dans la commune de *Baux*. Pour préparer de l'alun et du sulfate d'aluminium on désagrège la bauxite en la chauffant avec du carbonate de sodium ou avec un mélange de sulfate de sodium et de charbon. Dans les deux cas on obtient par lixiviation de la masse désagrégée une dissolution d'aluminate de sodium, avec laquelle on peut préparer de l'alun (ou du sulfate d'aluminium) et de la soude en suivant exactement le procédé décrit à propos de la cryolithe.

[Le traitement de la bauxite est effectué sur une assez grande échelle dans les usines de *Salyndres* et de *Newcastle*.]

¹ La bauxite a été analysée par *Berthier* dès 1821 (*Annales des Mines*, t. VI, p. 531); l'analyse a donné: alumine, 52,0; peroxyde de fer, 27,6; eau, 20,4, et une trace d'oxyde de chrome. *H. Deville* est le premier qui, en 1862, ait fait ressortir son importance industrielle.

δ. *Préparation de l'alun avec les scories des hauts fourneaux.* D'après le procédé indiqué par *S. Lürmann*, on décompose les scories avec l'acide chlorhydrique et l'on précipite l'alumine de la solution de chlorure d'aluminium par le carbonate de calcium (en même temps que la silice). L'alumine est dissoute dans l'acide sulfurique et la silice reste. 100 kilogrammes de scorie pure avec 25 pour 100 d'alumine donnent 180 kilogrammes d'alun (et 31 kilogrammes de silice).

[Suivant *Amenc, Ckiandi, Faber et Milius* (1876), les scories sont traitées de la manière suivante en vue de la fabrication du *sulfate d'aluminium*, de la *silice gélatineuse* et du *chlorure de calcium*. Ces matières, triées et réduites en poudre fine, sont traitées par l'acide chlorhydrique dans un appareil inattaquable par les acides. Un robinet placé à la partie inférieure de l'appareil permet de faire écouler la solution acide. Les vapeurs dégagées pendant la réaction sont conduites par des tubes en grès dans une série de bombonnes contenant de l'eau où s'opère la condensation; l'acide chlorhydrique ainsi récupéré et séparé du soufre provenant de l'hydrogène sulfuré sert pour d'autres opérations. Le liquide acide contient en dissolution de l'acide silicique, du chlorure de calcium et du chlorure d'aluminium. On étend avec de l'eau, et il se dépose de la silice gélatineuse; on décante et on précipite l'alumine par du carbonate de calcium pur réduit en poudre très-fine. Cette dernière opération doit être faite avec beaucoup de soin, afin que le carbonate calcaire précipite seulement l'alumine et non le fer. On lave le précipité rapidement et on le sèche, puis on le transforme en sulfate d'aluminium par l'acide sulfurique bouillant. La silice gélatineuse est purifiée par plusieurs lavages à l'eau, et la solution de chlorure de calcium est évaporée par la chaleur perdue du four à dessécher.]

Le procédé indiqué par *Jacobi* (de Chladno en Bohême) pour enlever le phosphore aux minerais de fer à l'aide de l'acide sulfureux, fournit comme produit accessoire du phosphate d'aluminium que l'on traite pour alun et superphosphate de calcium.

IV. **Alun avec le feldspath.** — La fabrication de l'alun avec les matières, qui, comme le feldspath et les roches analogues, contiennent de l'aluminium et du potassium, est maintenant sans aucune importance pour l'industrie. C'est pourquoi nous renverrons à ce qui a été dit page 274 au sujet de la fabrication des sels de potasse avec le feldspath.

Propriétés de l'alun. — L'alun de potassium, $\text{Al}^3 \left\{ \begin{array}{l} \text{K} \\ 2 \end{array} \right\} 4\text{SO}^4 + 24\text{H}^2\text{O}$ ou $\text{K}^2\text{SO}^4 + \text{Al}^3 (\text{SO}^4)^3 + 24\text{H}^2\text{O}$ ou $\text{AlK} (\text{SO}^4)^3 + 12\text{H}^2\text{O}$, contient dans 100 parties

Potasse	9,95
Alumine	40,85
Acide sulfurique	33,71
Eau	45,51
	100,00

Il cristallise facilement en octaèdres réguliers bien formés, à 60° il perd

9 molécules d'eau, il fond à 92° dans son eau de cristallisation en donnant un liquide incolore, et après le refroidissement il reste liquide encore pendant longtemps avant de se solidifier en une masse cristalline. Lorsqu'on le chauffe presque au rouge, il perd son eau en se boursoufflant considérablement et se transforme en *alun calciné* (*alumen ustum*), qui se présente sous forme d'une masse blanche, poreuse et friable.

Chauffé au rouge avec du charbon, l'alun de potassium forme une masse pyrophorique.

100 parties d'eau à	0° dissolvent	3,9 parties d'alun de potassium.
—	20° —	15,8 —
—	40° —	51,2 —
—	100° —	560,0 —

Cette dissolution a une saveur sucrée astringente et une réaction acide; par suite de cette dernière propriété, l'alun chauffé avec du sel marin dégage de l'acide chlorhydrique, et la dissolution concentrée d'alun détruit la couleur bleue d'un grand nombre (mais pas de toutes) d'espèces d'outremer.

L'*alun d'ammonium*, $\left. \begin{matrix} \text{Al}^3 \\ \text{(AzH}^4\text{)}^2 \end{matrix} \right\} 4\text{SO}^4 + 24\text{H}^2\text{O}$ ou $(\text{AzH}^4)^2\text{SO}^4 + \text{Al}^2(\text{SO}^4)^2 + 24\text{H}^2\text{O}$ ou $\text{Al}(\text{AzH}^4)(\text{SO}^4)^2 + 12\text{H}^2\text{O}$, renferme dans 100 parties :

Ammoniaque.	3,89
Alumine.	11,90
Acide sulfurique.	56,10
Eau.	48,11
	<hr/>
	100,00

On le fabrique maintenant plus fréquemment que l'alun de potassium. Chauffé fortement l'alun d'ammonium dégage du sulfure d'ammonium, de l'eau et de l'acide sulfurique, tandis qu'il reste de l'alumine pure.

100 parties d'eau à	0° dissolvent	5,22 parties d'alun d'ammonium.
—	20° —	15,66 —
—	40° —	27,27 —
—	102° —	421,90 —

L'*alun de sodium*, $\left. \begin{matrix} \text{Al}^3 \\ \text{Na}^2 \end{matrix} \right\} 4\text{SO}^4 + 24\text{H}^2\text{O}$ ou $\text{Na}^2\text{SO}^4 + \text{Al}^2(\text{SO}^4)^2 + 24\text{H}^2\text{O}$ ou $\text{AlNa}(\text{SO}^4)^2 + 12\text{H}^2\text{O}$, se compose pour 100 parties de :

Soude.	6,8
Alumine.	11,2
Acide sulfurique.	54,9
Eau.	47,1
	<hr/>
	100,0

Sa préparation avec le sulfate d'aluminium et le sulfate de sodium est tout aussi facile que celle de l'alun de potassium, et à cause du bas prix du sulfate de sodium, il pourrait être employé avec avantage, si sa grande solu-

bilité dans l'eau ne mettait pas obstacle à sa séparation de l'eau-mère. Il ne faut pas oublier que l'alun de sodium perd sa propriété de cristalliser, lorsque sa dissolution a été soumise à l'ébullition. Comme on ne peut pas éliminer le fer par cristallisation, on doit employer pour sa préparation des matières exemptes de fer, mélanger les deux dissolutions à froid et évaporer lentement le liquide à 60°.

L'alun neutre ou alun cubique ($K^2SO^4 + Al^2O^3, 2SO^3$) s'obtient en enlevant de l'acide sulfurique à l'alun, au moyen du carbonate de potassium ou de sodium, jusqu'à ce que de l'alumine commence à se séparer, ou bien en faisant digérer une solution d'alun avec de l'hydrate d'alumine. On le prépare aussi en faisant bouillir avec de l'eau 12 parties d'alun et 1 partie de chaux éteinte. Le liquide donne par le refroidissement des cubes, qui pour certains usages sont préférés à l'alun ordinaire dans la teinture et l'impression des tissus, parce que ne possédant pas de réaction acide ils ne peuvent pas altérer les nuances des couleurs. L'alun d'ammonium, traité de la même manière, donne également un alun d'ammonium neutre. L'alun cubique de Schwemsal a d'après les analyses de *Blessier* (a) et de *Schmidt* (b) la composition suivante :

	a.	b.
Acide sulfurique	54,52	55,93
Alumine.	11,86	11,48
Potasse	9,44	9,04
Eau.	45,27	45,61
	101,09	100,08

L'alun insoluble, ou alun basique ($\left(\frac{Al^2}{K^2}\right) 2SO^4$ ou $AlK(SO^4)$), préparé en faisant bouillir une dissolution d'alun avec de l'hydrate d'alumine, est une poudre blanche insoluble dans l'eau, qui par sa composition se rapproche de la pierre d'alun pure. Il se dissout dans l'acide acétique.

Sulfate d'aluminium. — La possibilité du remplacement du potassium par l'ammonium dans la fabrication de l'alun montre suffisamment que ni le sulfate de potassium ni le sulfate d'ammonium ne remplissent aucune fonction dans les principales applications de l'alun. Le seul élément actif de l'alun est le sulfate d'aluminium, et en ajoutant du sulfate de potassium on a uniquement en vue de produire une combinaison ayant une composition parfaitement déterminée et qui, par suite de la facilité avec laquelle elle se sépare de la lessive sous forme cristalline, peut être facilement obtenue exempte de fer. Les nouvelles méthodes de fabrication de l'alun avec l'argile et l'acide sulfurique, avec la cryolithe et avec la bauxite, sont pour cette raison des procédés de préparation du sulfate d'aluminium, qui maintenant est fabriqué en grand et qui quelquefois se trouve dans le commerce sous le nom d'alun concentré. Le sulfate d'aluminium se présente sous forme de tables rectangulaires aplaties, de couleur blanche et un peu transparentes, il peut être coupé avec un couteau comme du fromage. Il se dissout facile-

ment dans l'eau, il contient toujours de l'acide sulfurique libre et n'est jamais exempt d'alun de potassium et de sodium.

A l'état pur il a pour formule $Al^2(SO^4)^3 + 18H^2O$, comme le montre par exemple une analyse de *Wilson*, faite avec du sulfate d'aluminium de *Pattinson und Co.* à Newcastle :

Alumine	18,78
Acide sulfurique	38,27
Eau	42,95
	<hr/>
	100,00

Cependant la préparation n'a pas toujours cette composition, ainsi *Fr. Varrentrapp* a trouvé en analysant des échantillons de sulfate d'aluminium de trois fabriques différentes d'alun :

	1	2	3	4
Alumine	15,3	12,5	15,1	15,0
Acide sulfurique	58,0	30,6	38,0	54,0

D'après la formule précédente, les échantillons essayés ne devraient contenir que les quantités suivantes d'acide sulfurique :

	1	2	3	4
Acide sulfurique	35,8	29,2	45,5	50,5

La teneur en eau varie même quelquefois dans le même échantillon entre 56 et 48 pour 100. *Weygand* a trouvé dans une préparation de Schwemsal 15,57 d'alumine, 38,13 d'acide sulfurique, 1,15 d'oxyde de fer, 0,62 de potasse et 45,79 d'eau. Le sulfate d'aluminium, tel que le livre au commerce la fabrique de cryolithe de Harbourg, contient environ 5 pour 100 de sulfate de sodium.

En présence de ces faits, l'emploi du sulfate d'aluminium à la place de l'alun, abstraction faite de son prix moins élevé, ne semble pas devoir être recommandé, parce que avec un produit renfermant des quantités si différentes d'acide et d'eau, on ne peut arriver à des résultats uniformes, ni dans la teinture ni dans le collage du papier. Cependant depuis quelques années, notamment depuis que l'on traite la cryolithe, on prépare du sulfate d'aluminium d'une pureté assez grande. Plusieurs espèces de sulfate d'aluminium moulées en plaques ont donné à l'analyse les résultats suivants (d'après *H. Fleck*) :

Sulfate d'aluminium	47,55	50,80	51,63
Sulfate de sodium	4,35	1,24	0,77
Acide sulfurique libre	0,75	0,27	—
Eau	47,57	47,47	46,04
	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	99,80	99,78	99,54

Le sulfate d'aluminium se prépare avec l'argile, avec l'alumine, avec la cryolithe ou avec la bauxite, comme il a été indiqué précédemment pour

la fabrication de l'alun. Lorsqu'on emploie l'argile ou l'alumine, il faut de la dissolution de sulfate d'aluminium étendue avec de l'eau précipiter complètement le fer avec le ferrocyanure de potassium sous forme de bleu de Prusse. Avec la cryolithe on prépare le sulfate d'aluminium de la manière suivante : dans une cuve de bois revêtue intérieurement de plomb et contenant de l'acide sulfurique des chambres chauffé à 80 ou 90°, on verse de l'alumine séparé de l'aluminate de sodium par l'acide carbonique ou la poudre de cryolithe, jusqu'à ce qu'il reste un résidu insoluble. On laisse ensuite la solution concentrée s'éclaircir, on introduit la lessive claire dans une chaudière de cuivre, où on l'évapore jusqu'à fusion de la masse saline ; avec une cuiller de cuivre, on verse celle-ci dans des moules de cuivre plats, qui comme à Harbourg renferment l'empreinte de l'image de la fabrique. Lorsque dans la teinture et l'impression des tissus l'exactitude de la teneur en alumine des couleurs a de l'importance, l'alun ne peut pas être pour le moment remplacé par le sulfate d'alumine. Les fabricants doivent avant tout s'efforcer de livrer au commerce une préparation pure, exempte de fer notamment ; on pourrait en outre employer le sulfate d'aluminium sous forme de dissolutions, dont on déterminerait la richesse en alumine au moyen du poids spécifique.

Aluminate de sodium. — L'*aluminate de sodium* est une préparation d'aluminium, qui est fabriquée en grand depuis environ seize ans et qui paraît offrir une forme très-convenable pour l'application de l'alumine dans la teinture et dans l'impression des tissus. Sa préparation et son emploi reposent sur la solubilité de l'hydrate d'alumine dans une lessive de potasse ou de soude et sur la propriété que possède l'aluminate alcalin ainsi obtenu d'être décomposé par l'acide carbonique, le bicarbonate de sodium, l'acide acétique, l'acétate de sodium, le sel ammoniac, etc.

L'aluminate de sodium a été recommandé pour la première fois à l'attention des teinturiers en 1819, par *Macquer* et *Hausmann* ; mais cette recommandation fut sans résultat, ce qui sans doute tenait à cette circonstance, que l'aluminate de sodium ne pouvait être obtenu qu'à un prix beaucoup plus élevé que l'alun. En 1852, *Döbereiner* appela de nouveau l'attention sur cette combinaison. « Puissent, disait-il, les chimistes industriels découvrir un procédé peu coûteux pour préparer l'aluminate de potassium et le livrer au commerce sous le nom de *lessive d'aluminate de potassium* de *Hausmann* ! » Le premier, qui chercha à préparer en grand l'aluminate, fut *Tissier*, qui, sans connaître les travaux que faisait en même temps *Thomsen* de Copenhague, apprenait à préparer l'aluminate de sodium en faisant bouillir de la cryolithe pulvérisée avec de la chaux vive et en filtrant le liquide bouillant, procédé qui fut ensuite perfectionné par *Sauerwein* (voyez page 624) et d'autres. La cryolithe, qu'elle ait été désagrégée par voie humide avec la chaux vive d'après la méthode de *Tissier* ou par chauffage avec de la craie suivant le procédé de *Thomsen*, fournit une excellente matière pour la préparation de l'aluminate de sodium, parce qu'on prépare d'abord l'aluminate et que ce n'est qu'avec celui-ci qu'on fabrique le sulfate

d'aluminium ou l'alun. Malgré cela, aucun des fabricants qui traitent la cryolithe en Allemagne n'a jusqu'à présent livré de l'aluminate de sodium au commerce. En France et en Angleterre, il en est tout autrement; depuis quelques années on prépare en grande quantité et dans un état complet de pureté, de l'aluminate de sodium dans les fabriques de *Bell et C^{ie}*, à Newcastle, et de *Merle et C^{ie}*, à Alais (Gard). En France, on obtient cette combinaison d'après le procédé indiqué par *Morin* et en tenant compte des indications fournies par *Lechatelier*, *Deville* et *Jacquemart*. D'après le procédé du premier auteur, on se sert de la *bauxite* (voyez page 622), qui contient 60 à 75 0/0 d'alumine et 12 à 20 0/0 d'oxyde de fer. Le minéral est désagrégé soit avec la soude caustique, soit avec la soude carbonatée. Dans le premier cas, on le fait bouillir après l'avoir réduit en poudre avec une lessive de soude, et il se forme une dissolution d'aluminate de sodium. Dans le deuxième cas, on chauffe dans un four à réverbère un mélange du minéral avec de la soude calcinée, jusqu'à ce qu'un échantillon prélevé sur la masse ne fasse plus effervescence avec l'acide chlorhydrique, c'est-à-dire jusqu'à ce que le carbonate de sodium soit décomposé. Le liquide obtenu par lixiviation de la masse fondue est, après clarification, évaporé à sec. Le produit est une poudre blanche tirant sur le jaune-verdâtre, sèche au toucher et facile à emballer. L'aluminate de sodium, tel qu'il se rencontre dans le commerce, a la composition suivante :

Alumine	48
Soude	44
Chlorure de sodium et sulfate de sodium.	8
	100

D'après la formule $\left. \begin{matrix} \text{Al}^2 \\ \text{Na}^6 \end{matrix} \right\} \text{O}^8$ ou $\text{Al} (\text{ONa})^5$, il devrait y avoir :

Alumine.	52,79
Soude.	47,21
	100,00

Comme l'a montré *E. Büchner* de Tubingue (1874), la préparation commerciale contient quelquefois de grandes quantités d'acide silicique (10,5 0/0) et d'acide carbonique (15,45 0/0). L'aluminate de sodium se dissout aussi facilement dans l'eau froide que dans l'eau chaude. Au contact de l'air sa surface absorbe un peu d'humidité et d'acide carbonique, c'est pourquoi le produit ainsi modifié donne, lorsqu'on le dissout, un liquide troublé par de l'alumine suspendue. Les dissolutions de cette combinaison restent claires pendant longtemps, si elles n'ont pas un poids spécifique plus élevé que 10 à 12° B. (— 1,07 à 1,09). Il semble que le procédé de préparation de l'aluminate de sodium peut être encore simplifié par l'emploi du sel de Glauber mélangé avec du charbon (voyez page 622) pour désagréger la bauxite. Enfin on peut aussi obtenir cette combinaison en calcinant dans un four à réverbère un mélange de bauxite et de sel marin et en dirigeant

sur la masse un courant de vapeur d'eau chauffée. D'après la méthode proposée par *Lechatellier, Deville et Jacquemart* pour la préparation de l'aluminate de sodium, le sulfate d'aluminium est le point de départ. On précipite l'alumine de ce sel et l'on dissout celle-ci dans une lessive de soude.

L'aluminate de sodium est employé comme mordant dans la teinture et dans l'impression des tissus, pour la préparation des laques, pour durcir les pierres et pour fabriquer des pierres artificielles, pour le collage de la pâte à papier, pour la saponification des graisses dans la fabrication des bougies stéariques, dans lequel cas il se forme un savon d'aluminium, qui est décomposé par l'acide acétique en acétate d'aluminium et acides gras et employé depuis longtemps en grande quantité dans la préparation du verre opale (demi-porcelaine). Dans la méthode de fabrication de la soude avec la bauxite, le sel de Glauber et le charbon, recommandée par *Balard*, l'aluminate de sodium prend naissance comme produit secondaire, que l'on décompose par l'acide carbonique en carbonate de sodium et alumine¹.

Usages de l'alun et du sulfate d'aluminium. — L'alun, par suite de la grande affinité que possède l'alumine qu'il renferme pour les fibres textiles, la laine et le coton notamment, d'une part, et d'autre part pour les matières colorantes (les couleurs de goudron exceptées), est employé dans la teinture et dans l'impression des tissus, pour servir d'intermédiaire dans la combinaison de la matière colorante avec les fibres. Sur la propriété que possède l'hydrate d'alumine de former des combinaisons avec les matières colorantes repose l'emploi de l'alun pour la préparation des laques. L'alun sert en outre comme purificateur dans la fusion du suif, pour durcir le plâtre, pour rendre insoluble la colle dans la fabrication du papier à bras et pour la préparation de la colle végétale (pinate d'aluminium) dans la fabrication du papier à la mécanique, et pour la préparation de l'acétate d'aluminium. Dans la mégisserie on traite les peaux gonflées avec une solution d'alun et de sel marin. L'oléate et le palmitate d'aluminium (savons d'aluminium) servent pour corroyer le cuir, d'après le procédé de *Knapp*. L'alun est également employé pour clarifier un grand nombre de liquides, par exemple, l'eau potable bourbeuse; dans ce dernier cas l'alun absorbe l'alumine du limon et passe à l'état d'alun insoluble; les impuretés suspendues dans l'eau sont enveloppées par l'alun qui se précipite et le liquide est ainsi clarifié. Une dissolution saturée bouillante d'alun, de sel marin et de salpêtre, est employée pour la mise en couleur de l'or.

Acétate d'aluminium. — L'acétate d'aluminium, $\text{Al}^2(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)^6$ ou $\text{Al}(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)^3$, s'obtient en décomposant le sulfate d'aluminium par l'acétate de plomb, l'acétate de baryum ou l'acétate de calcium; le liquide séparé par filtration du sulfate de plomb est évaporé à sec; la masse qui reste a la consistance de la gomme, elle n'est pas cristallisable, elle est déliquescente et très-astringente. Si on l'abandonne au contact de l'air, l'acétate d'aluminium

¹ La *Pensylvania Salt manufacturing Company* à Natrona, près de Pittsburg, livre au commerce, pour la fabrication des savons, de grandes quantités d'aluminate de sodium sous le nom de *Natrona refined Saponifier*.

perd de l'acide acétique et se transforme en une combinaison complètement insoluble dans l'eau (acétate d'aluminium fortement basique). A l'état pur cette combinaison est employée beaucoup plus rarement que sous forme d'un mélange d'alun, d'acétate de potassium et de sulfate de potassium, et dans cet état il porte le nom de *mordant rouge*. Lorsque l'acétate neutre d'aluminium doit être préparé avec l'alun, on emploie pour 100 parties d'acétate neutre de plomb 62,6 parties d'alun, si l'on veut que la décomposition mutuelle des sels soit plus complète. Mais le plus souvent l'alun est employé en excès. Il est plus avantageux de transformer d'abord la solution d'alun en alun insoluble au moyen du carbonate de sodium et de dissoudre celui-là dans l'acide acétique, et ce qu'il y a de plus avantageux encore, depuis la création des industries de la cryolithe et de la bauxite, c'est de dissoudre dans l'acide acétique l'alumine séparée de l'aluminate de sodium. L'acétate d'aluminium ne se rencontre pas dans le commerce, mais il est préparé par les consommateurs eux-mêmes; il n'offre presque jamais une composition constante, ce qui tient à ce qu'on se sert pour la décomposition de l'alun tantôt de l'acétate de plomb, tantôt de l'acétate de calcium, tantôt de l'acétate de sodium, et en outre à ce que ces substances sont employées en proportions très-variables. On ajoute quelquefois, au mordant rouge, des substances destinées à empêcher qu'il ne se dessèche trop rapidement sur les tissus, par exemple la glycérine, le chlorure de zinc, le sel marin et le sel ammoniac. L'acide arsénieux, qu'autrefois on ajoutait souvent, n'est plus employé dans ce but. On se sert de l'acétate d'aluminium comme mordant dans la teinture sur coton et dans l'impression des tissus, ainsi que pour rendre les tissus de laine *imperméables*.

Parmi les autres sels d'aluminium on emploie dans l'industrie l'*hyposulfite d'aluminium* (d'après *E. Kopp*, pour le mordantage des tissus de coton), l'*hypochlorite d'aluminium* (recommandé notamment par *Orioli*) usité dans le blanchiment sous le nom de *liquide décolorant de Wilson*, le *sulfite d'aluminium* (pour la défécation du jus de betteraves dans la fabrication du sucre) et l'*oxalate d'aluminium* (proposé par *Dent* et *Brown* pour la conservation des pierres: marbre, dolomie, schiste calcaire et craie). Le *chlorure d'aluminium* a été introduit dans le commerce il y a quelques années, comme antiputride et désinfectant, sous le nom de *chloralum* ou *chloralium*.

OUTREMER

Outremer naturel. — L'*outremer* est la belle couleur bleue que l'on séparait autrefois de la *Pierre d'azur* ou *lazulite* (*lapis-lazuli*)¹, mais dont on prépare maintenant artificiellement dans les fabriques d'outremer d'Europe

¹ Faisons remarquer incidemment que *Nordenskjöld* (1857) et *H. Vogelsang* (1874) ont démontré d'une manière positive que la lazulite est un mélange, et que pour eux elle ne peut plus être considérée comme une espèce minérale.

une quantité qui s'élève annuellement à près de 9,000,000 de kilogrammes. La lazulite se trouve en masses d'un beau bleu ayant un poids spécifique de 2,75 à 2,95. Avec cette pierre on préparait autrefois l'outremer de la manière suivante : on pulvérisait grossièrement les fragments de qualité inférieure, on les calcinaït, on les arrosait avec de l'eau et l'on faisait digérer la poudre fine obtenue avec de l'acide acétique très-étendu, pour dissoudre le carbonate de calcium mélangé avec la pierre d'azur. La lazulite était ensuite broyée sur un porphyre et mélangée avec son poids d'un mélange de résine, de cire, d'huile de lin et de poix de Bourgogne. On malaxait sous l'eau la pâte ainsi préparée, jusqu'à ce que le liquide ne fût plus coloré en bleu ; l'outremer se déposait dans l'eau sous forme d'une poudre fine. De cette manière on obtenait environ 2 à 3 pour 100 d'outremer, qui à cause de sa beauté et de sa rareté, à cause de son inaltérabilité à la lumière, dans l'huile et même au contact de la chaux, se maintint à un prix très-élevé. Par l'analyse chimique de la lazulite on parvint à connaître exactement la composition de celle-ci, ce qui, après plusieurs tentatives infructueuses, conduisit à la préparation de l'outremer artificiel qui, par la qualité et la beauté de sa couleur, ne le cède en rien à l'outremer naturel et qui même dans la plupart des cas peut remplacer ce dernier, ainsi que d'autres couleurs bleues, comme par exemple le smalt. La lazulite se compose pour cent parties de 45,40 parties de silice, 31,67 parties d'alumine, 9,09 parties de soude, 5,89 parties d'acide sulfurique, 0,95 parties de soufre, 3,52 parties de chaux, 0,86 parties de fer, 0,42 parties de chlore et 0,12 parties d'eau.

Outremer artificiel. — L'outremer artificiel a été découvert par *Christian Gmelin* en 1822, mais il ne fut préparé en grande quantité, par *J.-B. Guimet*, qu'en 1828. Les premières fabriques allemandes d'outremer furent fondées en 1836 à Wermelskirchen (par le Dr *Leverkus*) et en 1838 à Nuremberg (par *J. Zeltener* et *Heyne*, avec le concours de *Leykauf*). Le procédé de préparation de l'outremer a été perfectionné dans ces derniers temps par *Reinhold Hoffmann* (directeur de la fabrique de couleurs bleues de Marienberg, dans la Hesse), *C. Mahla* et *Wunder*, de Nuremberg, *Wilkens*, de Kaiserslautern, *Fr. Knapp*, de Brunswick, *Fürstenau*, de Cobourg. et *Gentele*, de Stockholm.

Matières premières de la préparation de l'outremer. — Les matières premières de la préparation de l'outremer sont : 1° un silicate d'aluminium autant que possible exempt de fer, le plus convenable est la terre à porcelaine ou kaolin ; 2° du sel de Glauber calciné ; 3° du carbonate de sodium calciné ; 4° du sulfure de sodium (produit secondaire de la fabrication) ; 5° du soufre ; 6° de la poudre de charbon de bois ou de houille.

Comme *silicate d'aluminium*, on emploie de l'argile à porcelaine ou une espèce d'argile blanche, dont la composition ne s'éloigne que très-peu de celle de la terre à porcelaine. La présence de petites quantités de chaux et de magnésie dans le silicate n'est pas nuisible ; la teneur en fer ne doit pas s'élever au-dessus de 1 pour 400. La fabrique d'outremer de Meissen emploie la terre à porcelaine de Seilitz, près de Meissen, la fabrique de

Nuremberg se sert de l'argile à porcelaine de Tirschenreuth dans le Haut-Palatinat. L'argile qui convient pour la préparation de l'outremer doit avoir une composition se rapprochant le plus possible de la formule $\text{Si}^2\text{O}^7\text{Al}^2$; il semble indifférent que l'acide silicique s'y trouve entièrement à l'état de silicate ou en partie à l'état libre. Si par suite du sable mélangé l'argile n'a pas la composition indiquée, on peut cependant l'obtenir par lévigation, opération qui s'exécute exactement de la même manière que dans la fabrication de la porcelaine. L'argile léviguée est desséchée et calcinée après la dessiccation; elle devient alors peu cohérente et cassante, elle perd sa propriété d'être grasse et onctueuse au toucher, et elle peut maintenant être facilement pulvérisée par les bocards et les machines à broyer. Après le bocardage, l'argile est tamisée, afin d'être transformée en une poussière extrêmement ténue. Le *sel de Glauber* ou *sulfate*, employé pour la première fois dans la préparation de l'outremer par *Th. Leykauf*, de Nuremberg, ne doit pas contenir d'acide libre, il ne doit pas renfermer de plomb et doit être autant que possible exempt de fer. Si le sel de Glauber, que l'on a à sa disposition, ne possède pas ces propriétés, on le dissout dans l'eau, on neutralise l'acide libre avec un lait de chaux, qui précipite en même temps l'oxyde de fer; après avoir laissé reposer, on décante la lessive claire, on fait cristalliser et on déshydrate les cristaux sur la sole concave d'un four à réverbère ou dans une chaudière de fonte. Ou bien on évapore la lessive, sans la laisser cristalliser, en versant continuellement de la lessive fraîche, afin d'obtenir par salinage le sel de Glauber anhydre, que l'on retire à l'aide d'un râble et que l'on dessèche. Le produit ainsi obtenu est broyé à l'aide d'un moulin, puis tamisé. Le liquide que l'on obtient lors de la lixiviation de l'outremer brut fournit des quantités notables de sulfate. Dans la fabrique de couleurs bleues de Marienberg (Hesse), on retire maintenant par 5,000 kilogrammes d'outremer pur, 1,250 à 1,500 kilogrammes de sulfate, qui autrefois étaient perdus. Les *sels de potassium* ne forment pas d'outremer bleu, mais il n'en est pas de même pour les *sels de baryum*¹. La *soude calcinée* est employée telle qu'elle est livrée par les fabriques de soude ou bien on se sert de celle qui est produite accessoirement dans le traitement de la cryolithe et du nitrate de sodium; de même que le sel de Glauber, elle est broyée et conservée après avoir été tamisée. Elle doit être au moins à 90 degrés. Depuis quelque temps on préfère dans quelques fabriques la soude caustique à la soude carbonatée. Le *sulfure de sodium* (de la formule Na^2S) est ordinairement un produit accessoire de la fabrication et on l'emploie soit à l'état liquide, soit à l'état sec et pulvérisé. On emploie le *soufre* sous forme de soufre en canons; on en conserve des provisions à l'état pulvérulent. Le *charbon*, qui sert pour l'élimination de l'oxygène, a été introduit par *Leykauf* dans la fabrication de l'outremer; on l'emploie sous forme de charbon de bois ou sous forme de houille; en ce qui concerne cette dernière, on ne se

¹ *Fr. Kuhlmann* a trouvé, dans un four qui servait à la transformation du sulfate de baryum en sulfure, de l'outremer de baryum, c'est-à-dire de l'outremer dans lequel le sodium était remplacé par du baryum.

sert que de celle qui est grasse et qui laisse peu de cendre. Les deux espèces de charbons sont, avant leur emploi, transformées en une poudre fine. Dans ce but, on se sert soit du procédé des tonnes, comme dans la fabrication de la poudre à tirer, ou bien on broie le charbon avec de l'eau sous des meules de grès ou de granite, jusqu'à ce qu'il soit transformé en une bouillie ténue, qui après la dessiccation est écrasée et tamisée. Quelques fabriques emploient, outre le charbon, de la *colophane* et du *goudron minéral*. Pour certaines espèces d'outremer, qui doivent résister à l'action de l'alun, on ajoute encore une petite quantité de *silice* (sable quartzeux broyé, ou mieux de la silice obtenue par voie humide comme produit secondaire, ou enfin de la *terre à infusoires*). Nous devons aussi mentionner les substances blanches, telles que la *lenzinite*, le *gypse*, la *poudre de spath pesant* et le *blanc de baryte*, qui sont employées pour étendre l'outremer. Enfin la *farine* est aussi employée dans la préparation du bleu pour le linge. En ce qui concerne l'avantage de l'emploi de la *kryolithe* dans la fabrication de l'outremer les opinions sont partagées. Parmi les autres combinaisons de soude on a aussi employé, à titre d'essai dans la préparation de l'outremer, l'*aluminat de sodium* et le *verre soluble de sodium*.

Préparation de l'outremer. — Les différentes méthodes de préparation de l'outremer peuvent être partagées en *trois* sections, qui se distinguent les unes des autres par la nature des matières brutes essentielles qui servent à la fabrication :

- A. Fabrication de l'outremer au sel de Glauber,
- B. » » au carbonate de sodium ;
- C. » » à la silice.

Les deux premières sortes sont des outremer avec une faible teneur en silice et d'une nuance bleu pur, la dernière est au contraire un outremer avec une teneur élevée en silice et une nuance rougeâtre.

A. *Fabrication de l'outremer au sel de Glauber.* — Cette espèce d'outremer est préparée d'après le *procédé dit de Nurembreg* avec du kaolin, du sulfate de sodium et du charbon. Sa fabrication comprend :

- a. La préparation de l'outremer vert,
- b. La transformation de celui-ci en bleu d'outremer.

a. *Préparation de l'outremer vert.* Dans la préparation de la composition la proportion des matières aussi bien que le mélange très-intime de celles-ci sont d'une grande importance. Lorsqu'on emploie des matières sèches, on procède de la manière suivante : on pèse les matières par petites quantités, on les verse dans de petites auges, où on les brasse avec une cuiller, on les tamise et on répète plusieurs fois le brassage et le tamisage. Lorsqu'on se sert de dissolutions de sel de Glauber, de carbonate de sodium et de sulfure de sodium, on introduit l'argile à porcelaine dans le liquide et l'on évapore le tout à sec. Souvent on ajoute aussi au liquide la poudre de charbon. Le mélange sec est légèrement calciné dans un four à réverbère, puis pulvérisé, et la poudre est rendue aussi homogène que possible par brassage

et tamisage. Les proportions dans lesquelles les matières brutes sont mélangées varient beaucoup ; dans tous les cas : 1^o la soude, sous forme de sel de Glauber ou de carbonate de sodium, doit entrer dans le mélange en quantité telle qu'elle puisse saturer la moitié de l'acide silicique de l'argile ; 2^o il doit y avoir à côté du soufre assez de soude pour former une certaine quantité de polysulfure de sodium ; 3^o après avoir retiré du mélange total autant d'outremer vert (ayant la composition indiquée par les analyses récentes) que peuvent en former la silice et l'alumine contenues dans la composition, il doit encore rester dans le mélange du soufre et du sodium sous forme de sulfure de sodium (Na²S). Les proportions suivantes peuvent être regardées comme normales :

	I	II
Argile à porcelaine (anhydre)	100	100
Sel de Glauber calciné.	85 à 100	41
Soude calcinée.	—	41
Charbon	47	17
Soufre	—	13

100 parties de soude calcinée sont remplacées par 80 parties de sel de Glauber calciné, 100 parties de ce dernier par 60 parties de sulfure de sodium sec.

La composition, qui généralement est préparée en grande quantité et conservée pour l'usage, est introduite dans des creusets en terre réfractaire, où elle est tassée avec des pilons en bois appropriés à cet usage¹. Le chauffage s'effectue dans des fours, dont la construction ressemble à celle des petits fours à porcelaine, à une température uniforme et suffisamment élevée et en s'opposant autant que possible à l'accès de l'air. La température que prennent peu à peu les creusets varie du rouge clair au rouge blanc commençant. La durée d'une calcination est de 7 à 10 heures. Pendant le refroidissement on laisse le four fermé. Le contenu des creusets se prend sous forme d'une masse concrète de couleur verte ou vert-jaune ; on le lave à plusieurs reprises. L'outremer ainsi obtenu est une masse poreuse, spongieuse, composée de fragments de diverses grosseurs ; à l'aide d'un moulin on le

¹ Lorsqu'on calcine cette composition à l'abri de l'air, on obtient une masse blanche qui, après avoir été traitée par l'eau, constitue une substance blanche poreuse, à laquelle *Ritter* (1860) a donné le nom d'*outremer blanc*. Elle verdit au contact de l'air et devient bleue lorsqu'on la chauffe en présence de cet agent. Pour les outremer *bleu* et *blanc* préparés tous les deux avec de l'argile grasse, du sulfate et du charbon, *R. Hoffmann* (1875) a trouvé dans deux échantillons, provenant d'opérations différentes, la composition suivante (rapportée à l'outremer anhydre) :

	OUTREMER BLANC	OUTREMER BLEU
Résidu d'alumine	0,71	1,21
Silice	55,00	57,49
Alumine	30,10	31,75
Soude et potasse	28,00	25,77
Soufre total	6,25	6,69
Soufre sous forme d'acide sulfurique. . .	—	0,59

Dans la transformation de l'outremer blanc en outremer bleu, du sodium est éliminé.

réduit en une poudre d'une extrême finesse. On lave la poudre, puis on la dessèche. Lorsque le produit a encore été broyé à sec et passé à travers un tamis de crin, il peut être livré au commerce sous le nom d'*outremer vert* ou bien il peut être transformé en outremer bleu.

L'outremer vert a, d'après B. Stölzel, de Munich, la composition suivante :

Alumine	30,11
Fer.	0,49 (oxyde de fer, 0,7)
Calcium.	0,45
Sodium.	49,09 (soude, 25,75)
Silice.	57,46
Acide sulfurique.	0,16
Soufre	6,08
Chlore.	0,56
Magnésie, potasse, acide phosphorique.	traces
	<hr/>
	94,81
Oxygène	5,19
	<hr/>
	100,00

L'espèce analysée provenait d'une fabrique de Kaiserslantern.

L'outremer vert a comme couleur verte encore une très-grande valeur, parce que, par la beauté de sa nuance, il surpasse la plupart des couleurs de cuivre.

b. Transformation du vert d'outremer en bleu d'outremer. La transformation de l'outremer vert en outremer bleu peut être effectuée de différentes manières et elle n'offre aucune difficulté ; maintenant cette transformation s'effectue par grillage avec du soufre à une température peu élevée et en présence de l'air, de manière que le soufre puisse brûler en se transformant en acide sulfureux, en même temps qu'une partie du sodium s'oxyde, sodium qui est ensuite enlevé à l'outremer bleu sous forme de sulfate. Le soufre contenu dans l'outremer vert reste cependant tout entier, mais combiné avec moins de sodium. Dans le *procédé de grillage* qu'emploient un grand nombre de fabriques on se sert d'un petit cylindre horizontal maçonné solidement au-dessus d'un foyer et dont le fond postérieur est muni d'une ouverture dans laquelle peut être fixé l'axe d'un agitateur à ailes. La partie antérieure peut être enlevée facilement ; cette partie a une ouverture à travers laquelle passe l'axe de l'agitateur, une autre en bas et une plus grande en haut servent à l'introduction du soufre ; ces deux dernières ouvertures peuvent être fermées au moyen de registres. Sur l'arête supérieure du cylindre se trouve encore une autre petite ouverture destinée à donner issue à l'acide sulfureux. Le cylindre muni de l'agitateur est chargé avec 12 ou 15 kilogrammes d'outremer vert, puis fermé et chauffé à l'aide du foyer. De temps en temps on fait tourner les ailes afin de chauffer uniformément l'outremer. Lorsque le contenu du cylindre a été chauffé assez pour que un échantillon du soufre projeté à travers l'ouverture s'enflamme de lui-même, on modère le feu, on introduit 500 grammes de poudre de soufre, on fait tourner l'agitateur et on laisse le cylindre ouvert, afin que le soufre puisse brûler. On tourne lentement jusqu'à ce qu'il ne se dégage

plus de vapeurs de soufre. On répète ce traitement avec le soufre, jusqu'à ce que un échantillon prélevé sur la masse offre une couleur bleue d'une pureté et d'une intensité très-grandes. Dans quelques fabriques on n'achève pas le grillage en une seule fois, mais on lessive le produit avant qu'il soit devenu tout à fait bleu, on le broie, on le malaxe et on le tamise; de cette façon il prend une coloration bleue uniforme, parce qu'il ne peut pas rester de grains qui seraient intérieurement plus verdâtres qu'à l'extérieur. Les outremer calcinés bleus ne sont propres à livrer au commerce qu'après avoir été de nouveau lessivés, desséchés et tamisés. Les espèces claires s'obtiennent par addition de substances blanches. D'après un *autre* procédé de grillage, on emploie une espèce de fourneau à mouffles en maçonnerie ou bien des fours dans lesquels la flamme du foyer ne peut pas pénétrer. L'outremer est étendu sur la sole en une couche uniforme haute de 6 à 8 centimètres et chauffé, la porte étant fermée, jusqu'à ce que un morceau de soufre projeté dans le fourneau commence à brûler immédiatement. On introduit une pleine pelle de soufre qu'on laisse brûler en agitant avec un râble de fer. On recommence cette opération jusqu'à ce que la nuance et l'intensité de la couleur bleue n'augmentent plus.

On ne sait pas encore si l'on doit préférer la méthode allemande (de Nuremberg) pour la conversion de l'outremer vert en outremer bleu ou bien celle dans laquelle le grillage s'effectue sur la sole d'un four. Dans cette dernière méthode, où l'outremer est soumis à l'action de la chaleur dans une espèce de four de boulanger, dont la sole est chauffée par-dessous, et bleui avec du soufre; l'action est plus rapide, parce que les surfaces de contact sont beaucoup plus grandes que dans la première méthode. Mais dans ces procédés il se perd beaucoup d'acide sulfureux; cette perte est si considérable, que les fabriques d'outremer en faisant communiquer au moyen d'une disposition appropriée leurs fours de grillage avec des chambres de plomb pourraient produire de grandes quantités d'acide sulfurique, tandis que avec les dispositions actuelles l'acide sulfureux qui se dégage est gênant pour la fabrique elle-même et pour le voisinage. Avec l'acide sulfurique ainsi obtenu, les fabriques d'outremer pourraient préparer une grande partie de leur sel de Glauber. Lorsqu'on lessive l'outremer bleu par déplacement, on peut obtenir des solutions de sel de Glauber assez concentrées, qui peuvent être employées dans la fabrication après que le fer en a été éliminé par la chaux. *Haustein* cherche à utiliser l'acide sulfurique contenu dans la lessive en le précipitant à l'état de blanc de baryte. Par la conversion de l'outremer vert en outremer bleu au moyen du soufre on augmente un peu le poids du produit, mais lors du lavage il perd quelques centièmes. Lorsque l'outremer n'a pas été bien lavé, il se prend peu à peu en masse dans les tonneaux où on le conserve. La dernière préparation de l'outremer s'effectue à l'aide d'un moulin avec gîte et meule tournante de 4^m,50 à 4^m, 60 de diamètre. La couleur finement broyée est encore soumise à la lévigation et les différentes eaux sont abandonnées au repos dans des cuves portant les numéros 0, 1, 2, 3, etc., et l'on obtient ainsi différentes sortes de couleurs. Pen-

dant la lévigation s'effectue aussi le mélange des espèces claires avec l'argile à porcelaine. La masse d'outremer léviguée en consistance de bouillie est introduite dans des sacs de chanvre, puis comprimée et ensuite desséchée sur des claies dans des chambres chauffées. La masse sèche est tamisée.

L'outremer bleu offre la composition centésimale suivante :

Silice.	40,25	59,10	58,95
Alumine.	26,62	26,72	25,87
Soufre.	13,42	12,55	13,91
Soude.	19,89	21,85	21,27

B. *Fabrication de l'outremer au carbonate de sodium.* — L'outremer au carbonate de sodium, tel qu'il est préparé en France, en Belgique, dans la Hesse et dans le Palatinat, est soit de l'outremer au carbonate de sodium pur, soit un mélange de celui-ci avec de l'outremer au sel de Glauber. La composition renferme les substances suivantes :

	i	ii	iii
Kaolin.	100	100	100
Sulfate	—	41	—
Carbonate de sodium.	100	41	90
Charbon.	12	17	6
Soufre.	60	13	100
Colophane.	—	—	6

Le chauffage du mélange s'effectue dans des creusets ou mieux dans des fours à réverbère. Il se forme un produit coloré en vert, qui est friable et tellement poreux, qu'il peut absorber l'oxygène avec une grande facilité. C'est pour cela que lors du refroidissement du four à réverbère la plus grande partie du produit se transforme en bleu d'outremer. Le vert d'outremer ne peut pas par conséquent être préparé par ce procédé. Si l'on mélange avec du soufre le bleu imparfait ainsi obtenu et si on le soumet au grillage dans de grands mouffles dont le fond est en terre réfractaire et dont le couvercle est en fer, on obtient du bleu d'outremer parfait, qui se distingue du produit final obtenu par le procédé de Nuremberg par une coloration plus foncée et une richesse en couleur plus grande. Plus on ajoute de soufre et de carbonate de sodium au mélange brut, plus se développe la propriété du produit brut de prendre une couleur bleue, de telle sorte qu'avec des proportions convenables il se forme dès la première phase un beau bleu d'outremer, qui n'a pas besoin d'être traité ultérieurement par le soufre. L'outremer ainsi préparé contient 10 à 12 pour 100 de soufre.

C. *Fabrication de l'outremer à la silice.* — L'outremer à la silice est de l'outremer au carbonate de sodium, auquel on a ajouté pendant la préparation de la silice finement divisée et cela dans la proportion de 5 à 10 pour 100 du poids du kaolin. L'outremer préparé à la silice est toujours bleu et il n'a pas besoin de subir le traitement par le soufre.

Il résiste à une solution d'alun et d'autant mieux qu'il renferme plus de silice; il est caractérisé par une coloration rougeâtre qui lui est propre et

dont l'intensité croît avec la quantité de la silice. Cette méthode de préparation de l'outremer donne le meilleur produit pour un grand nombre d'usages, mais malheureusement la fabrication offre de grandes difficultés, par suite de la tendance qu'a le mélange riche en silice à se prendre en masse dans le four.

D'après les analyses effectuées par *R. Hoffmann* (1873), les deux principales espèces d'outremer avec nuance bleu-rougêâtre (α) et avec nuance bleu pur (β) sont composées de la manière suivante :

	(α)	(β)
Résidu argileux.	3,61	2,11
Silice.	40,77	37,77
Alumine.	23,74	29,54
Potasse.	0,85	1,58
Soude.	18,54	21,61
Soufre.	43,58	7,87
	101,07	100,28

Outremer violet. — Depuis 1873, la fabrique de Nuremberg livre au commerce quatre sortes d'outremer d'un violet magnifique. On ne sait encore rien relativement au mode de préparation de ces nouveaux produits.

Constitution de l'outremer. — Depuis que l'on connaît l'outremer, les chimistes se sont occupés de la *constitution de l'outremer* ou de la question de savoir de quelle manière les molécules sont groupées dans cette substance, de déterminer notamment quelle combinaison produit la coloration bleue. *Marggraf* fut le premier qui essaya de répondre à cette question ; en 1758, il réfuta l'opinion autrefois répandue, qui consistait à admettre que l'azulite contenait du cuivre et que celui-ci était la cause de la coloration ; comme l'analyse lui donna de l'oxyde de fer, il considéra le fer de l'outremer comme le principe colorant. *Guyton de Morveau* attribuait la couleur au sulfure de fer, opinion qui, il y a peu de temps encore, était admise par un grand nombre de chimistes, bien que quelques-uns, *Brunner* notamment, y fussent opposés. Quoique toutes les analyses d'outremer indiquent la présence du fer, il est cependant certain que la plupart des fabricants recherchent les argiles et le sel de Glauber exempts de fer. C'est pourquoi maintenant la petite quantité de fer de l'outremer est mise au nombre des éléments non essentiels de ce produit. Tous les chimistes sont d'accord sur ce fait, que, pour établir une formule rationnelle de l'outremer, on ne doit prendre en considération que quatre substances, la silice, l'aluminium, le sodium et le soufre ; en ce qui concerne la formule rationnelle elle-même et la théorie de la formation de l'outremer, notamment la conversion de l'outremer vert en outremer bleu, les avis sont au contraire partagés, bien que les opinions émises dans ces derniers temps soient beaucoup moins divergentes qu'autrefois.

D'après *Breunlin*, abstraction faite de l'acide sulfurique combiné avec le calcium qui ne constitue pas un élément essentiel, tout le soufre de l'outremer serait à l'état de polysulfure de sodium, et tout le sodium et tout l'alu-

minium (à l'exception de l'aluminium contenu dans l'argile ajoutée) seraient combinés à la silice.

Suivant l'opinion de *Wilkens*, l'outremer vert, qui précède toujours la formation de l'outremer bleu, est une combinaison de sulfure de sodium pure, tandis que l'outremer bleu se compose d'une combinaison de sulfure de sodium et d'une combinaison d'hyposulfite de sodium. D'après *Ritter*, l'outremer bleu serait une combinaison de silicate d'aluminium et de sodium avec un polysulfure de sodium et une combinaison du sodium avec un acide oxygéné du soufre, probablement l'hyposulfite de sodium. Comme on le sait, l'outremer se décolore en se décomposant lorsqu'on l'arrose avec de l'acide chlorhydrique, décomposition qui est accompagnée d'un dégagement d'hydrogène sulfuré et d'une séparation de lait de soufre (soufre précipité). De la formation de ce dernier corps, on a pensé que l'on pouvait déduire avec certitude la présence d'un polysulfure dans l'outremer.

Il est à remarquer que tous les chimistes qui se sont occupés de déterminer la constitution de l'outremer ont procédé par voie analytique et ont négligé la voie synthétique. Il est cependant assez facile de préparer les sulfures de l'aluminium et leurs combinaisons avec le sulfure de sodium et de soumettre le composé ainsi obtenu au grillage avec le soufre, au traitement par le chlore, etc. D'après *W. Stein*, ce serait le sulfure d'aluminium à couleur foncée qui devient libre pendant le grillage et qui donne à l'outremer sa coloration. Il n'est pas douteux que dans le traitement des compositions d'outremer, qui renferment du soufre et du charbon, le sulfure de carbone, dont on peut reconnaître la présence à l'odeur au commencement du grillage, fait aussi sentir son action lors de la formation de l'outremer. Comme à un certain état d'agrégation le soufre paraît *bleu*, exactement comme dans l'outremer, *Nöllner* pense que dans la fabrication de l'outremer, il ne s'agirait que de fixer cet état d'agrégation du soufre par l'interposition d'un corps étranger tel que l'alumine ou la silice¹. De telles manières de voir et des autres opinions, comme par exemple celle émise récemment par *Geuther*², si ingénieuses qu'elles paraissent, la technologie ne peut retirer aucun profit.

Dans un travail paru en 1871, *W. Stein* a cherché à démontrer que l'outremer bleu contient de l'acide sulfureux, mais non de l'acide hyposulfureux, que ni l'un ni l'autre ne sont cependant nécessaires à sa constitution et qu'il ne renferme que du sulfure d'aluminium sans sulfure de sodium. La couleur bleue de l'outremer serait indépendante de la composition chimique et due seulement au rôle optique des particules qui entrent dans le mé-

¹ *H. Vogelsang*, dans son excellent mémoire sur les outremer naturels (Ueber die natürlichen Ultramarinverbindungen, Bonn, 1874), émet également l'opinion que le soufre contribue pour la plus grande part à la formation de la couleur bleue de l'outremer.

² D'après *A. Geuther* (Lehrbuch der Chemie, 1870, p. 348), l'outremer blanc ne contient que du sodium *monovalens*, tandis que le bleu renferme du sodium *pentavalens*, et le vert du sodium *trivalens*!!!

lange ; au point de vue pratique, la composition chimique est très-importante en ce sens qu'elle rend possible la formation d'une couleur aussi belle que solide. L'outremer est un mélange dans des proportions stœchiométriques ; il se compose d'une masse blanche avec laquelle est mélangé du sulfure d'aluminium soit à l'état de division moléculaire, et c'est ainsi que, suivant *Stein*, se produit la couleur bleue, opinion qui est en accord avec la théorie de *Gæthe* : « Si l'on regarde un fond obscur à travers un milieu trouble, éclairé par une lumière, on voit une couleur bleue ; celle-ci devient de plus en plus claire et pâle à mesure que le trouble du milieu augmente, mais elle apparaît de plus en plus foncée et mate à mesure que le trouble devient plus transparent, et lorsque celui-ci est extrêmement faible elle se transforme en un violet magnifique. » Cette explication serait aussi exacte pour les outremer bleus et verts. Les recherches de *Ritter* et *Stölzel* ont montré : 1^o que l'outremer vert renferme moins de soude que le bleu, et celui-ci moins que le blanc ; 2^o que l'outremer bleu contient moins de soufre que le vert, en d'autres termes que la transformation de l'outremer bleu en outremer vert est accompagnée d'une perte de soude, et celle de l'outremer vert en outremer bleu d'une perte de soude et de soufre. Il résulte de là que dans l'outremer blanc il doit y avoir une certaine quantité de monosulfure de sodium, qui lors de la métamorphose en outremer vert se transforme en bisulfure de sodium, qui dans la production de l'outremer bleu est entièrement séparé. Le sulfure de sodium possède, comme on sait, une couleur rouge-chair foncée qui est complémentaire du bleu et peut par conséquent l'éteindre. Pour le moment on ne peut pas encore dire d'une manière positive si dans l'outremer blanc ce sulfure est ou n'est pas chimiquement combiné avec le sulfure d'aluminium ; il n'a pas une influence essentielle pour l'action optique. Dans tous les cas, l'outremer vert se produirait aux dépens du blanc de la manière suivante : le sulfure de sodium se transformerait en bisulfure, ce qui (au point de vue de la propriété d'extinction) détruit la combinaison, et par le mélange du bleu et du jaune une couleur verte est produite ; ce serait en même temps la raison pour laquelle cette combinaison ne peut pas se rencontrer dans l'outremer bleu.

[Plus récemment (1876), *W. Stein* a émis cette opinion que le soufre contenu dans l'outremer sous forme de sulfure y est uni, totalement ou partiellement, avec l'aluminium, et que la couleur de l'outremer est en rapport direct avec la proportion de sulfure d'aluminium qu'il renferme. Cette opinion est contraire à celle de *Dollfus* et *Goppelsroder* (1875), qui regardent comme probable que l'outremer est un silicate aluminosodique, dans lequel une partie de l'oxygène est remplacée par du soufre.

Enfin, à la suite d'expériences effectuées tout récemment (1877) dans l'usine de Fleurieu, *E. Guimet* est arrivé aux conclusions suivantes : Le soufre uni à l'oxygène est la cause de la coloration de l'outremer, car lorsqu'on le remplace par les corps de sa famille (sélénium, tellure), l'outremer change de couleur ; si la soude ne produit pas directement la coloration,

elle est pourtant nécessaire, puisque les autres corps qu'on lui substitue empêchent la coloration de se produire; enfin, l'outremer n'est pas un corps unique: il existe toute une série d'outremers, les uns colorés (outremer au soufre, au sélénium et au tellure), les autres incolores (outremer à la potasse, à la chaux, à la lithine), et l'étude de ces corps pourra peut-être jeter un jour nouveau sur la composition chimique de l'outremer.]

De tous les nombreux travaux publiés dans ces dernières années sur l'outremer, il ne ressort qu'un seul fait, c'est que nous ne savons encore rien de bien certain sur la constitution de ce corps.

Propriétés et usages de l'outremer. — L'outremer est une poudre impalpable d'un bleu d'azur, qui ne se dissout pas dans l'eau et qui ne doit rien abandonner à ce liquide; il n'est pas attaqué par les lessives alcalines, mais il est décoloré avec dégagement d'hydrogène sulfuré par les acides et même par les sels à réaction acide, comme par exemple la solution d'alun¹. La dénomination d'*outremer fixe aux acides*, que l'on a donnée dans ces derniers temps à une espèce de bleu d'outremer, ne se rapporte qu'à la faculté qu'elle possède de résister à l'action de l'alun; cet outremer se prépare avec addition de silice.

Comme couleur bleue, l'outremer a remplacé presque complètement le smalt et les couleurs de cobalt analogues et en partie le tournesol et le bleu de Prusse. Il sert principalement pour peindre et badigeonner sur fond de chaux, ainsi que dans la stéréochromie, pour l'impression des tapisseries, dans la fabrication du papier marbré, pour l'impression sur toile ou sur tissus de coton, de laine et de soie, dans l'imprimerie et dans la lithographie, etc. Une grande partie de l'outremer est en outre employée pour faire paraître d'un blanc pur les substances blanc-jaunâtre ou blanc-rougâtre. La couleur bleue de l'outremer corrige les teintes blanc sale par complémentation. On nomme *passage au bleu* (azurage) ce mode d'emploi de l'outremer, qu'il serait cependant beaucoup plus exact de nommer blanchiment. Ainsi on passe au bleu et on azure la toile (pour 50 pièces de toile il faut de 1,000 à 1,750 gr. d'outremer), la pâte du papier, le linge, le lait de chaux qui sert pour badigeonner, l'amidon, le blanc de baryte, la stéarine et la paraffine destinées à la préparation des bougies et enfin le sucre. On s'est demandé dans ces derniers temps si l'addition de l'outremer au sucre n'était pas nuisible. Mais si l'on considère que l'outremer se compose de substances qui ne sont pas du tout nuisibles à la santé et qu'en outre la quantité d'outremer ajoutée au sucre est extrêmement petite — en général 1,250 gr. suffisent pour 50,000 kilogr. de sucre — on peut à cette question répondre, sans hésiter, par la négative.

L'outremer *vert*, poudre dépourvue d'éclat, que l'on emploie ordinairement comme couleur de badigeon et plus rarement comme couleur pour les ta-

¹ Le lapis-lazuli résiste à l'action de l'alun et même à celle de l'acide acétique. L'outremer qui se trouve quelquefois dans les fours à soude offre la même fixité en présence des acides. Le peu de stabilité de la plupart des outremers artificiels montre que leur fabrication est encore loin d'avoir atteint son point culminant.

piisseries, est quelquefois rendu plus joli avec du carmin d'indigo et une laque jaune d'étain.

On a quelquefois avancé que parfois on ajoutait à l'outremer de l'indigo et du bleu de Prusse pour en rehausser le ton et qu'en outre il était souvent falsifié avec du smalt et du bleu de Prusse. Ces mélanges et ces falsifications ne se rencontrent pas maintenant, parce que le prix des meilleures espèces d'outremer est moins élevé que celui des substances nommées. La craie que l'on ajoutait autrefois fréquemment n'est maintenant que très-rarement employée comme moyen de falsification parce qu'on a dans l'argile et dans l'albâtre des substances beaucoup plus convenables pour être mélangées avec l'outremer. Depuis quelque temps la poudre de spath pesant et le blanc permanent sont au contraire fréquemment ajoutées à l'outremer ¹.

[**Production de l'outremer.** — D'après *R. Hoffmann*, la production de l'outremer s'est élevée, en 1872, dans les trente-deux fabriques de l'Allemagne, de la France, de la Belgique et de l'Autriche, à 8,585,308 kilogr. ainsi répartis ² :

Allemagne (23 fabriques)	6,579,308 kilogr.
France (6 fabriques)	1,156,000 —
Belgique (1 fabrique)	450,000 —
Autriche (2 fabriques)	400,000 —

Il existe en outre deux autres fabriques, une en Angleterre et une aux États-Unis, mais leur production n'est pas connue.]

¹ Pour la *Détermination de la valeur de l'outremer*, voy. *P. Bolley*, Manuel d'essais et de recherches chimiques. 2^e édition française, traduite par *L. Gautier*, p. 621. Paris, 1877.

² [En 1862, le nombre des fabriques n'était que de 24, et la production ne s'élevait qu'à 3,555,032 kilogr.]

CHAPITRE III

TECNOLOGIE DU VERRE, DES POTERIES, DU PLATRE, DE LA CHAUX ET DES MORTIERS.

FABRICATION DU VERRE

Définition et propriétés générales du verre. — Le verre est un mélange amorphe de différents silicates obtenu par fusion et dans lequel les silicates alcalins et le silicate de calcium forment ordinairement les éléments principaux¹. Dans certains verres, comme le verre soluble, dont les applications sont basées sur sa solubilité dans l'eau, il n'y a que des silicates alcalins; dans tous les autres cas, outre l'alcali (potasse ou soude), il s'y trouve encore d'autres bases, soit des terres alcalines et des terres proprement dites, comme la chaux, la baryte, la strontiane, la magnésie, l'alumine, etc., soit des oxydes métalliques, comme l'oxyde de plomb, l'oxyde de bismuth, l'oxyde de thallium, l'oxyde de zinc, le peroxyde de fer, le protoxyde de manganèse, etc. Dans quelques cas particuliers, comme pour la préparation des verres usités en optique, l'acide silicique est remplacé partiellement ou entièrement par de l'acide borique.

Le verre est, transparent (verre proprement dit) ou opaque (émail), incolore ou coloré et, si l'on fait abstraction du verre soluble, il résiste à l'action de l'air et de l'eau, et jusqu'à un certain degré à l'influence des acides ordinaires et des liquides alcalins. La *transparence* et la *fixité* au point de vue chimique sont les propriétés les plus précieuses du verre, la fragilité qui lui est inhérente est au contraire un inconvénient, mais qui est lié de la manière la plus intime à la nature du verre, bien que, d'après les expériences de *de la Bastie* (1874), il soit possible au moyen de la trempe de durcir le verre et de lui communiquer un certain degré d'élasticité (voy. plus loin *Verre et cristal trempé*)¹. L'*amorphisme* est une propriété essentielle du verre. Si l'état amorphe du verre disparaît, c'est-à-dire si ce corps prend la forme cristalline, il cesse d'être verre. La cause de l'amorphisme du verre réside

¹ Les recherches effectuées dans ces derniers temps (de 1872 à 1874) dans le laboratoire de *Knapp*, à Brunswick, sur certains verres colorés, ont conduit à cette conclusion, que les différentes espèces de verre ne sont pas seulement des combinaisons amorphes solidifiées, mais dans un grand nombre de cas des dissolutions de corps simples ou composés dans une combinaison liquide.

dans son *état composé*. Les silicates simples peuvent de l'état amorphe passer à l'état cristallisé, et pour cette raison ils ne sont pas propres à la fabrication du verre. Par suite de son état amorphe, le verre ne peut pas être fendu régulièrement, et sur les fragments, toujours limités par des angles aigus, on n'observe dans toutes les directions que la cassure conchoïde. Si le verre en masses épaisses est cassant, il offre au contraire une grande élasticité et une grande flexibilité lorsqu'il est en lames minces et en fils. Le choix des silicates, de leur qualité et de leur quantité, a une grande influence sur les propriétés de la masse du verre. Les *silicates des métaux alcalins* communiquent au verre une grande fusibilité et de la plasticité; le silicate de potassium lui donne moins d'éclat que le silicate de sodium, mais par contre il fournit un produit incolore, tandis que l'addition du sodium au verre donne toujours lieu à une coloration vert-bleuâtre. Le *silicate de calcium* rend le verre plus dur et plus éclatant, mais aussi plus difficilement fusible, à un degré moins élevé cependant que le *silicate de magnésium* et le *silicate d'aluminium*. Le *silicate de plomb* et le *silicate de bismuth* rendent le verre facile à fondre et à polir; de plus ils lui communiquent, outre un grand éclat, un pouvoir réfringent considérable, propriétés précieuses au point de vue optique. Le *silicate de zinc* et le *silicate de baryum* se comportent comme le silicate de plomb relativement à l'éclat et au pouvoir réfringent, seulement le verre de baryum est plus dur que le verre de plomb. Le silicate de zinc a cela de particulier qu'il fait disparaître la coloration verdâtre du silicate de sodium. Le *silicate de fer* et le *silicate de manganèse* rendent la masse plus fusible et la colorent. Les silicates des autres oxydes métalliques ne sont pris en considération dans la composition du verre qu'autant qu'ils possèdent des propriétés colorantes.

Le *pois spécifique du verre* dépend de sa composition. Le verre alcalin de calcium est le plus léger; vient ensuite le verre alcalin de calcium et d'aluminium, et enfin le verre de thallium, comme on peut le voir d'après les indications suivantes :

Cristal de Bohême	2,596
Crown-glass	2,487
Verre à glaces	2,488
— à vitres	2,642
— à bouteilles	2,752
Cristal	2,9 — 3,255
Flintglass de Fraunhofer	3,77
— de Faraday	5,44
Verre de thallium	5,62

La *réfraction* est simple avec les verres refroidis lentement, elle est double avec les verres refroidis rapidement ou comprimés. Le degré de la réfraction est très-variable; les verres de plomb et de bismuth sont ceux qui réfractent le plus fortement la lumière, mais jamais à un si haut degré que les corps à éclat adamantin. Si l'on prend le vide comme unité, l'indice de réfraction du cristal de roche à éclat vitreux = 1,547, tandis que celui du diamant est 2,506. Pour le crown-glass de Fraunhofer, d'une densité de 2,52,

l'indice de réfraction est égal à 1,534 — 1,544 ; pour le flint-glass de Fraunhofer, d'un poids spécifique de 3,7, il est de 1,659 ; pour le verre de thallium de Lamy, de 1,71 — 1,965.

On a observé dans ces derniers temps que certains métaux, comme l'or, l'argent, le cuivre et le plomb, peuvent se dissoudre dans le verre liquide ; cette observation offre une grande importance.

Classification chimique des verres. — En admettant la composition chimique du verre comme base de classification, on doit distinguer les quatre espèces de verre suivantes :

I. Le *verre de potassium et de calcium* ou cristal de Bohême est complètement incolore, extrêmement difficile à fondre, dur, et il se distingue par sa fixité chimique. Le *verre à glaces* est fréquemment un mélange de cette espèce de verre avec les suivantes.

II. Le *verre de sodium et de calcium*, verre français, verre à vitres, est un peu plus dur que le précédent, moins difficile à fondre, et il offre la coloration vert-bleuâtre caractéristique de tous les verres de sodium. Le *crown-glass* qui sert en optique appartient à cette espèce.

III. Le *verre de potassium et de plomb*, ou cristal, est mou et facilement fusible. Il se distingue par son poids spécifique élevé, son éclat, son pouvoir réfringent et sa belle sonorité. Les variétés de cette espèce de verre sont : 1° le *flint-glass*, verre optique, qui est plus riche en plomb que le cristal et qui indépendamment du plomb contient quelquefois du bismuth, et qui outre l'acide silicique renferme quelquefois aussi de l'acide borique ; 2° le *strass*, qui est la base des pierres précieuses artificielles.

IV. Le *verre alcalin d'aluminium et de calcium*, verre à bouteilles, contient souvent indépendamment des bases indiquées de grandes quantités de fer et de manganèse et fréquemment, à la place du calcium, du magnésium. L'alcali est en moindre quantité que dans les espèces précédentes. La couleur est jaune-rougeâtre ou vert foncé.

Matières premières de la fabrication du verre. — Les matières premières de la fabrication du verre sont les suivantes :

1° La *silice*, qui se trouve à l'état pur sous forme de cristal de roche, de quartz, de terre à infusoires, et dans certaines espèces de sables et unie avec des bases dans un grand nombre de silicates, comme par exemple dans le feldspath, est employée dans la fabrication du verre, généralement sous forme de quartz, de sable ou de silex pyromaque. Le sable destiné à la fabrication des belles espèces de verre doit autant que possible être dépourvu de fer ; le fer, qui en général ne se trouve sous forme d'oxyde qu'à la surface des cristaux de quartz pur qui forment le sable, est éliminé au moyen d'un simple lavage ou mieux encore par digestion dans l'acide chlorhydrique. Avant d'employer le sable, on a coutume de le calciner, afin de le rendre moins cohérent, plus facile à pulvériser et à fondre. Quelquefois le sable doit être soumis à la lévigation, afin de le débarrasser de l'argile, de l'humus, etc., qui le salissent. Pour les espèces de verre ordinaires, dont la couleur n'offre pas d'importance, il est plus avantageux d'employer un sable

impur, parce que du sable contenant de l'argile et de la marne fond beaucoup plus facilement que le sable pur. C'est pour cette raison que dans la fabrication du verre à bouteilles on se sert souvent à la place de la silice de marne ou d'argile, qui outre l'acide silicique introduit aussi dans la composition du verre de grandes quantités d'alumine.

2° Dans la fabrication de certaines espèces de verre on ajoute de l'*acide borique* pour remplacer une partie de l'acide silicique; cet acide augmente la fusibilité de la masse, donne au verre un grand éclat et constitue un excellent moyen pour empêcher la dévitrification. En général on l'ajoute à la composition sous forme de borax (borate de sodium). On a dernièrement proposé d'employer le tiza (boronatrocalcite) dans la fabrication du verre.

3° On emploie la *potasse* et la *soude* dans la fabrication du verre sous des formes très-différentes; cependant la potasse est généralement employée à l'état de carbonate ou sous forme de cendre de bois incomplètement lessivée et la soude sous forme de carbonate et de sel de Glauber, et dans quelques cas rares, une portion de la soude est ajoutée à la composition à l'état de sel marin, de cryolithe et d'aluminate de sodium. La soude calcinée est maintenant toujours préférée à la potasse, si l'espèce du verre à préparer le permet, parce que la soude, pour un prix moins élevé, possède une capacité de saturation plus grande, 40 parties de carbonate de sodium correspondant à 13 parties de carbonate de potassium. Depuis plus de trente ans la soude est cependant ajoutée au verre blanc sous forme de sel de Glauber; dans ce cas on introduit, dans le mélange de la silice avec le sel de Glauber, autant de charbon qu'il en faut pour que l'acide sulfurique du sel de Glauber se transforme en acide sulfureux et le charbon en oxyde de carbone. Le sulfite de sodium produit est alors facilement décomposé par l'acide silicique avec mise en liberté d'acide sulfureux. Pour 100 parties de sel de Glauber (anhydre) on emploie 8 à 9 parties de charbon. Un excès de charbon est nuisible, parce qu'il se formerait une grande quantité de sulfure de sodium, qui colorerait le verre en brun.

Du reste, la préparation du verre au sel de Glauber, telle qu'elle se pratique maintenant, n'est pas du tout rationnelle, parce que le soufre (22,5 pour 100) contenu dans le sulfate est totalement perdu. Le calcul suivant montre combien est grande la quantité de soufre enlevée de cette façon à l'industrie chimique. L'Angleterre produit annuellement 500 millions de kilogrammes de sulfate, dont 60 pour 100 sont employés à la fabrication de la soude. Des 40 pour 100 qui restent, deux tiers, par conséquent 26 pour 100, correspondant à 130 millions de kilogr. de sulfate, passent dans la fabrication du verre. Dans cette quantité, il y a 2,295,750 kilogr. de soufre repré-

⁴ L'introduction du sel de Glauber dans la fabrication du verre est une découverte qui fait époque dans l'histoire de l'industrie verrière. Bien que *Lampadius* et *Gehlen* aient, dans les premières années de ce siècle, attiré l'attention sur le sel de Glauber comme matière brute du verre, le mérite d'avoir introduit ce sel dans la fabrication du verre appartient cependant à *Franz von Baader*, de Munich, philosophe et conseiller de l'administration supérieure des mines de Bavière. Voyez *Biographie de Franz von Baader*, par le docteur *Franz Hoffmann*, 1857, p. 48.

sentant (à 22 fr. 50 c. les 100 kilogr.) une valeur de 6,591,543 fr. 75. L'extraction du soufre ne peut pas être effectuée dans la verrerie, mais elle serait facile dans les fabriques d'alcalis si on livrait au fabricant de verre, à la place de sulfate, un silicate de sodium préparé avec ce dernier. L'acide sulfureux qui se dégage dans cette préparation peut être absorbé sans grandes difficultés, et on pourrait peut-être l'utiliser immédiatement pour préparer du sulfate d'après l'intéressant et excellent procédé de *Hargreaves* (voy. p. 392).

4° La *chaux* employée dans la fabrication du verre doit être le plus possible exempte de fer. On l'emploie sous forme de marbre ou de craie, soit à l'état brut, c'est-à-dire sans avoir été préalablement calcinée ou pulvérisée, soit après avoir été calcinée et éteinte. En général on s'en sert à l'état naturel sous forme de pierre calcaire bocardée ou de craie léviguée. Pour 100 parties en poids de sable on prend ordinairement 20 parties en poids de chaux. Dans quelques fabriques de Bohême on emploie la chaux sous la forme la plus convenable, c'est-à-dire sous forme de *wollastonite*, silicate de calcium ayant pour formule SiO^2Ca . Au lieu de la chaux, on peut aussi employer la *strontiane* et la *baryte*, la première sous forme de *strontianite* (Sr^2CO^2), et la seconde sous forme de *withérite* (BaCO^2) et de *spath pesant*¹ (BaSO^4). Le *spath fluor* (CaFl^2) et le *fluorure de calcium* provenant du traitement de la cryolithe pour soude et alun sont employés depuis quelque temps pour la préparation du verre opale, et il en est de même de l'*aluminate de sodium*. La *cryolithe* sert elle-même pour la préparation d'un verre opaque analogue à la porcelaine.

5° Dans la plupart des cas l'*oxyde de plomb* est employé sous forme de *minium*, qui, en abandonnant une partie de son oxygène et passant ainsi à l'état de protoxyde de plomb, purifie la masse du verre. Le plomb donne au verre un poids spécifique élevé, un pouvoir réfringent considérable, de la mollesse, et le rend facile à polir. Il lui communique une nuance jaunâtre faible et il présente l'inconvénient d'attaquer fortement la substance des creusets. Le minium doit être complètement exempt de cuivre et d'oxyde d'étain, parce que le verre serait par le premier coloré en vert et rendu laiteux et opaque par le second. Le blanc de plomb pourrait tout aussi bien que le minium servir pour la fabrication du verre, s'il n'était pas ordinairement mélangé avec du spath pesant, et si en outre la petite quantité d'acétate qu'il renferme ne donnait pas lieu à la réduction de plomb métallique.

6° L'oxyde de zinc entre toujours dans la composition du verre sous forme de *blanc de zinc*. Lorsque la couleur du verre de zinc qu'il s'agit de préparer ne doit pas être prise en considération, on peut préparer ce verre avec du sable, du sel de Glauber et de la *blende*.

1° L'*oxyde de bismuth*, qui n'est employé qu'en petite quantité pour la

¹ H. E. Benrath (1875) se sert avec succès du spath pesant pour la préparation du verre de baryte, qui se distingue des verres ordinaires par son éclat et son poids spécifique élevé. P. Weiskopf croit que la baryte est appelée à remplacer dans la fabrication du verre l'oxyde de plomb, d'un prix plus élevé.

préparation de certains verres d'optique, est ajouté à la composition sous forme d'oxyde ou d'azotate de bismuth.

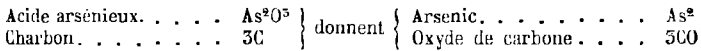
Certains silicates qui se rencontrent dans la nature se rapprochent tellement par leur composition du verre à bouteilles qu'ils peuvent être employés à la fabrication du verre après addition des substances nécessaires. A ces silicates appartiennent le *feldspath*, la *scéatite* (*pechstein*), la *Pierre ponce*, la *phonolithe*, l'*amphibole*, le *basalte* et plusieurs laves. Un grand nombre de scories des hauts fourneaux et des feux d'affinerie sont aussi utilisées dans la fabrication du verre. Ainsi l'*hyalite* noire est préparée en Bohême par addition de scories de feux d'affinerie, et dans le Fichtelgebirge on obtient un verre noir analogue, le *verre à boutons*, en ajoutant des roches amphiboliques ferrugineuses. Le feldspath fournirait une matière précieuse pour la fabrication du verre, si on pouvait l'obtenir à un prix suffisamment bas; en ajoutant du borax et de l'oxyde de plomb, on peut avec ce minéral préparer un verre répondant à toutes les exigences. On peut, par fusion, transformer en verre certaines laves, de même que le basalte, sans être obligé d'y ajouter d'autres substances. Les argiles facilement fusibles, la marne ferrugineuse et calcaire, peuvent aussi être employées pour le verre à bouteilles, et il en est de même du granite (principalement celui de Finlande nommé rapakiwi), qui additionné de spath pesant est, d'après *Benrath*, employé dans plusieurs fabriques de bouteilles.

Substances décolorantes. — Pour les *verres incolores* on se sert, indépendamment des matériaux indiqués, de certaines *substances décolorantes*, qui agissent, soit chimiquement par abandon d'oxygène, soit physiquement en produisant avec les différentes nuances le phénomène des couleurs complémentaires. Ces substances décolorantes sont le *peroxyde de manganèse*, l'*acide arsénieux*, le *salpêtre* et le *minium* déjà mentionné, auxquels s'est joint récemment l'*antimoine*.

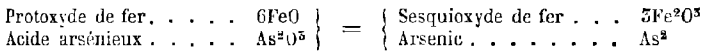
1° Le *peroxyde de manganèse* (MnO^2) est employé depuis les temps les plus anciens pour décolorer la masse du verre. Relativement à l'emploi du peroxyde de manganèse, il ne faut pas oublier que ce corps ne décolore que lorsqu'il est ajouté au verre en petite quantité, et qu'en grande quantité il communique, au contraire, une coloration violette ou plutôt rouge-améthyste, qui peut être si intense que le verre paraît noir et opaque. La coloration violette du verre est en général produite par du silicate de sesquioxyde de manganèse, tandis que, si le peroxyde de manganèse doit agir comme substance décolorante, c'est du silicate de protoxyde de manganèse qui doit se trouver dans la masse. Différentes explications ont été données au sujet de la manière dont le peroxyde de manganèse agit comme corps décolorant sur la masse du verre. La manière la plus exacte d'expliquer la décoloration du verre consiste à admettre qu'elle a lieu par production du phénomène des couleurs complémentaires, qui dans ce cas sont le vert du silicate de fer et le violet du silicate de manganèse; cette explication est d'autant plus admissible que *Körner*, d'Iéna, a montré en 1836 qu'en fondant ensemble deux verres, dont l'un est coloré en vert par du fer et l'autre en

rougeâtre par du manganèse, on obtient un verre incolore; en outre, *Suckow* a obtenu un verre incolore en fondant avec de l'oxyde de cuivre du verre coloré en rouge faible par du protoxyde de manganèse. Dans les verreries de la Forêt de Bavière on préfère un quartz rouge-rose de Rabenstein près de Zwiesel, parce que les fabricants prétendent qu'avec aucune autre espèce de quartz, pas même avec le cristal de roche le plus pur, ils ne pourraient préparer une masse de verre aussi pure. *v. Fuchs* a trouvé dans ce quartz 1 à 1,5 pour 100 d'oxyde de titane qui paraît agir comme le peroxyde de manganèse (en donnant lieu comme ce dernier au phénomène des couleurs complémentaires). *Kohn* recommande comme moyen décolorant ou correcteur une addition de *protoxyde de nickel* ou d'*oxyde d'antimoine*, ce qui permet de communiquer à toute la masse du verre une coloration uniforme tirant sur le rougeâtre. L'*oxyde de zinc* a été proposé récemment comme décolorant; il est destiné à détruire la coloration verte du verre au sulfate de sodium et en outre à donner au verre un grand éclat.

2° L'*acide arsénieux* n'agit que chimiquement sur la coloration du verre, que celle-ci soit produite par du charbon ou du silicate de fer, ou par du peroxyde de manganèse ajouté en excès. Lorsqu'un verre contenant du charbon est décoloré par l'acide arsénieux, les réactions suivantes se produisent :



Si le verre contient du protoxyde de fer, les réactions produites sont représentées par l'équation suivante :



L'acide arsénieux est réduit au rouge faible par le charbon et le protoxyde de fer, et l'arsenic se volatilise. On n'introduit l'acide arsénieux dans la masse du verre que lorsqu'elle est complètement fondue et à l'aide d'une tige de fer on en fait descendre un morceau jusqu'au fond du creuset. Par l'action des vapeurs qui se dégagent aussitôt le carbone est brûlé, le protoxyde de fer est transformé en sesquioxyde d'un pouvoir colorant moins considérable et l'acide arsénieux réduit se dégage. Le mouvement énergique qui est produit dans la masse en fusion par la volatilisation de l'acide arsénieux est très-favorable à l'homogénéité de la masse vitreuse. Il ne faut pas oublier que lorsqu'on emploie de l'acide arsénieux pour l'épuration du verre, une portion de ce corps reste sous forme d'arsénite de calcium dans le verre fait. On admet que l'acide arsénieux communique au verre un aspect plus brillant.

3° Le *salpêtre* est généralement ajouté à la masse du verre sous forme de salpêtre du Chili (azotate de sodium). Dans la fabrication du verre de plomb l'emploi de l'azotate de plomb pourrait aussi être convenable. L'azotate de baryum a été aussi dans ces derniers temps recommandé pour décolorer la masse de verre. Son action est semblable à celle de l'acide arsénieux.

4° On a déjà dit que le *minium* sert aussi comme substance décolorante.

5° L'*antimoine* est moins un décolorant qu'un moyen pour communiquer au verre un vif éclat. On l'ajoute à la masse sous forme de sulfure d'antimoine gris ou de cinabre d'antimoine ou d'oxysulfures analogues; il serait cependant plus rationnel de l'ajouter sous forme d'oxyde d'antimoine.

D'après *Chambland*, les substances décolorantes qui agissent chimiquement peuvent être remplacées par un courant d'air atmosphérique que l'on fait passer dans le verre en fusion. En outre, par ce moyen la masse de verre est mise en mouvement, ses parties sont convenablement mêlées et la masse est rendue homogène.

Groisil. — Les matériaux de la fabrication du verre considérés dans les pages précédentes ne sont jamais fondus seuls, mais toujours avec le tiers de leur poids environ de verre déjà fabriqué. C'est à cet usage que servent les *débris de verre* ou *groisil* (tessons), que dans une fabrique de verre il est tout aussi important de recueillir avec soin que les chiffons dans un moulin à papier. En recueillant avec précaution ces débris, il ne se perd en effet que fort peu de verre, de telle sorte que le fabricant n'a par le fait qu'à changer la forme du groisil. Comme par des fusions répétées les débris de verre ont toujours perdu par volatilisation une partie de leurs alcalis, on doit à chaque fusion ajouter une nouvelle quantité d'alcali. On se sert aussi pour ajouter à la masse de verre du *picadit* et du *verre de canne*; le premier se forme lorsque la masse de verre écume trop fortement et s'élève au-dessus du creuset pendant la fusion, ou bien lorsque le creuset se fend ou se perce et que la masse se mêle avec la cendre; le second est le verre qui reste adhérent à la canne du verrier.

Creusets. — Les *creusets* ou les vases de fusion, dans lesquels on fond la composition, sont fabriqués dans la verrerie même avec de l'argile difficilement fusible¹ et des briques réfractaires pulvérisées, par conséquent, avec un mélange d'une argile fraîche et non encore rétractée et d'une argile qui a déjà éprouvé son retrait par la cuisson. Le mélange se rétracte beaucoup moins inégalement et sèche plus rapidement et plus uniformément que la masse d'argile fraîche. La capacité des creusets est en Allemagne, pour le verre en tables, de 125 à 200 kilogrammes, pour le verre creux, de 75 à 100 kilogrammes; en France, de 500 à 400 kilogrammes; en Angleterre, elle s'élève souvent de 1,500 à 1,800 kilogrammes, et quelquefois à 2,500 kilogrammes. Dans les verreries de l'Allemagne les creusets ont environ 0^m,60 de haut et leurs parois une épaisseur de 0^m,09 à 0^m,12. [En France et en Belgique, ils ont 0^m,70 à 0^m,85 de hauteur, et en Angleterre leur diamètre intérieur va jusqu'à 1^m,60.] Les creusets sont desséchés à l'ombre et en dehors des courants d'air, à une température de 12 à 15°. Pendant la dessiccation le fond du creuset, qui est la partie la plus épaisse, est fréquemment foulé, jusqu'à ce que le pilon employé pour cet usage ne laisse plus aucune

¹ [Les argiles réfractaires le plus ordinairement employées pour la confection des creusets sont les terres de Forges (Seine-Inférieure), d'Audemer (Belgique), de Klingenberg (Basse-Franconie) et de Stourbridge (Angleterre).]

empreinte sur la pâte. Lorsque cette consistance est atteinte, on porte les creusets dans un milieu dont la température est peu à peu élevée à 50 ou 40°. Après avoir séjourné pendant environ un mois dans ce milieu, ils peuvent être introduits dans les fours à cuire les creusets (*arches à attremper les pots ou creusets*), qui doivent être refroidis à environ 50°. La cuisson s'effectue en augmentant le feu graduellement, jusqu'à ce qu'enfin les creusets soient chauffés jusqu'au rouge. Dans cet état on les transporte du four à recuire dans le four de fusion, que l'on a préalablement laissé refroidir à peu près à la température du premier. On augmente peu à peu le feu dans le four jusqu'à ce qu'il ait atteint la température de fusion, ce qui a lieu au bout de 3 ou 4 heures. En général, on laisse vide un nouveau creuset, avant d'y ajouter la composition, pendant toute une opération, c'est-à-dire pendant 25 à 40 heures. Mais malgré cette précaution les éléments alcalins de la composition (potasse, carbonate de calcium, sel de Glauber, soude, etc.) attaquent fortement la pâte des creusets qui n'ont pas encore atteint leur maximum de densité, et il se forme une assez grande quantité de verre riche en argile, qui, se mélangeant à la masse du verre, la rend défectueuse. C'est pourquoi il est convenable de n'introduire pour la première fois dans un nouveau creuset qu'une composition fortement mélangée avec du groisil ou même seulement des débris de verre. Il se forme alors intérieurement sur les parois du creuset un verre très-difficilement fusible, qui, semblable à une couverture, préserve la substance du creuset contre toute altération ultérieure. On nomme cette opération la *vitriification* des creusets.

La forme des creusets est variable. Lorsqu'ils doivent être chauffés au bois ou au gaz, ils ont la forme d'un cylindre conique par en bas (fig. 168). Lorsque le chauffage s'effectue au moyen de la houille, on emploie des *creusets couverts* (fig. 169), qui, à la partie supérieure, se terminent par



Fig. 168.

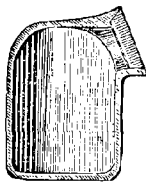


Fig. 169.

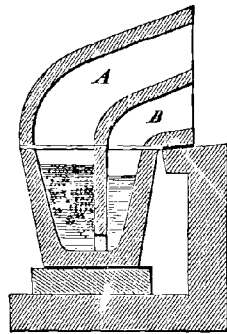


Fig. 170.

Creusets de verrerie.

une voûte arrondie, dont l'ouverture latérale s'adapte intérieurement à l'ouverture. La figure 170 montre une espèce particulière de creuset couvert, qui dans son milieu est muni d'une cloison. La composition est introduite par l'ouverture A, elle fond dans cette partie du creuset plus particulièrement exposée au feu et, passant au-dessous de la cloison, elle arrive dans l'autre partie B; comme les impuretés (fiel de verre, etc.) restent en A, la masse s'élève tout affinée dans le compartiment B, où elle est ensuite travaillée. Dans la

fabrication des glaces coulées, on emploie pour l'affinage des creusets rectangulaires ou *cuvettes à verre* (fig. 171), qui dans le milieu de leur hauteur sont munis d'une rainure pour l'introduction des branches de la tenaille avec laquelle on les saisit et on les enlève.



Fig. 171. — Cuvette à verre.

Fours à verre. — On divise les fours à verre : 1° en *fours de fusion*, dans lesquels la composition est fondue et où la masse de verre obtenue est amenée dans un état tel qu'elle peut être transformée en ustensiles de verre ; 2° en *fours accessoires* (*arches, fours à recevoir*), qui fréquemment sont en communication avec le four de fusion et dont la construction diffère suivant l'usage auquel ils sont destinés.

Le four à 8 ou 10 creusets décrit dans les pages suivantes fut employé jusqu'en 1860. A partir de cette époque, on a essayé dans différentes verreries le four à régénérateur de *Siemens*, qui depuis 1868 est de plus en plus en usage. C'est aussi de ce temps que date l'emploi du four de *Boëtius*, auquel on préfère cependant le système de *Siemens*.

Les *fours de fusion* ne peuvent être faits qu'avec l'argile la plus réfractaire. Pour construire ces fours, on emploie un mélange à parties égales d'argile blanche et d'argile calcinée et tamisée de la même espèce. Un mélange de ce genre n'a pas l'inconvénient, que possède l'argile ordinaire desséchée, d'éprouver un retrait à la température de la fusion ; en outre, par suite de sa porosité, il est un mauvais conducteur de la chaleur et n'est pas influencé par les variations de température. Comme mortier, on comprend qu'on ne puisse pas se servir d'un mortier de chaux, parce qu'il dissoudrait l'argile de la masse du four et fondrait avec celle-ci en donnant naissance à un verre ; c'est pourquoi on emploie pour unir les matériaux une bouillie faite avec la même argile qui entre dans la composition des matériaux de construction. On construit le four avec des briques molles, ou simplement séchées à l'air, ou cuites dans un four à briques. Le four de fusion doit reposer sur un sol sec ; car tout sol humide refroidit la partie inférieure du four, ce qui exige l'emploi d'une plus grande quantité de combustible et en outre expose à un refroidissement la partie inférieure de la masse de verre, qui alors ne s'affine que dans sa portion supérieure. C'est pourquoi on établit sur le sol où le four doit être élevé le four un pavé de pierres épais ou double et par-dessus celui-ci un pavé de briques. Lorsque la voûte est fermée et que les surfaces sont coupées et aplanies, la masse tout entière consiste en un seul bloc d'argile réfractaire, qui a un poids de 40,000 à 50,000 kilogrammes. Le four est desséché à une température de 42 à 45°, et l'on active la dessiccation en battant fréquemment les surfaces interne et externe du four. Au bout de 4 ou 5 mois le four est sec à la température ordinaire. Maintenant on y fait un petit feu dont on augmente peu à peu l'intensité pendant un mois, afin de cuire le four (*réchauffage du four*) ; en outre, on établit sur la voûte une couverture massive de briques cuites (la *chemise*), que l'on revêt avec une couche épaisse de 0^m,15 à 0^m,18 d'un mélange d'argile et de

paille hachée. La température est enfin élevée, et le four est alors propre à recevoir les creusets. On emploie beaucoup plus fréquemment pour la construction des fours des briques réfractaires moulées pour cet usage et deséchées ou cuites. Le four de fusion sert tant qu'il reste intact. Dans les verreries où l'on fabrique du verre difficilement fusible et où l'on n'a pas à sa disposition de très-bonne argile, la durée de la campagne est de 15 à 20 mois. Au contraire, dans les fabriques qui possèdent de l'argile réfractaire et qui préparent des verres de plomb très-fusibles, un four peut durer 4 ou 5 ans. Dans le four se trouvent 6, 8 ou 10 creusets ou cuvettes, qui doivent être portés en même temps à la même température ; c'est pourquoi les fours de fusion sont des *fours à réverbère verticaux*, dans lesquels la sole de fusion se trouve au-dessus du foyer. La sole de fusion est quadrangulaire ou ovale et voûtée. Au milieu de la sole est pratiqué un canal assez large dont les deux extrémités prolongées vers les côtés étroits du four forment le foyer.

Des deux côtés de cette excavation, nommée *pipe*, il reste par conséquent deux saillies étroites : les *banquettes* de la sole du four, destinées à recevoir les creusets contenant la masse de verre. L'*anneau*, ouvrage en maçonnerie de la hauteur des creusets, entoure ceux-ci lorsqu'ils sont placés sur la banquette et supporte la *voûte* qui recouvre le four. À la partie inférieure de la voûte, au-dessus de l'anneau et devant chaque creuset, se trouve l'*ouvreau*, par lequel le verrier cueille dans le creuset la masse de verre affinée. Au-dessous de la voûte est pratiquée dans l'anneau en face de chaque creuset une ouverture appelée *ouverture de feu*, par laquelle les creusets peuvent être placés et tournés sur les banquettes. Les dessins ci-joints donnent un exemple d'un four à verre creux quadrangulaire. La figure 172 représente le plan du four à la hauteur des ouvreaux, la figure 173 la vue extérieure du four du côté des ouvreaux, la figure 174 une coupe du four suivant la longueur, et la figure 175 une coupe suivant la largeur. Dans le plan, 00 indiquent la pipe, *c, c, c, c, c, c* les creusets de fusion, *n, n, n* les creusets qui doivent être cuits, *d, d, d* les ouvreaux, *b, b* les banquettes, *h, h* deux fours ou arches pour la cuisson des creusets, *i, i* deux autres arches, *e, e* les murs extérieurs sur lesquels reposent les cloisons *f, f, f, f* qui séparent les embrasures des ouvreaux ; *l, l* sont de petits foyers pour élever la température des arches *h, h*, si cela devenait nécessaire.

La figure 173 n'a pas besoin d'autre explication ; au-dessous d'un ouvreau est représentée une cheminée *l* ; *y, y, y, y* sont des pierres carrées sur lesquelles reposent les traverses de bois *z, z, z* qui portent une grille de bois où l'on dessèche les bûches destinées au chauffage du four.

Dans la figure 174, *f, f* indiquent la banquette sur laquelle reposent les creusets *h, h, h* ; les ouvertures qui se trouvent au-dessus des creusets sont les ouvreaux ; *n, n* sont les grandes voûtes des ouvertures de chauffe (les tonnelles). Dans la figure 175, qui représente la coupe du four suivant la largeur, *b, b* indiquent la pierre de sole, *c* et *d* sont les banquettes, *g* la cheminée, au moyen de laquelle s'effectue le tirage, bien que en général les

four à verre n'aient pas de cheminée; la cheminée *g* a seulement pour but de conduire au-dessus du four la chaleur en excès. La flamme du com-

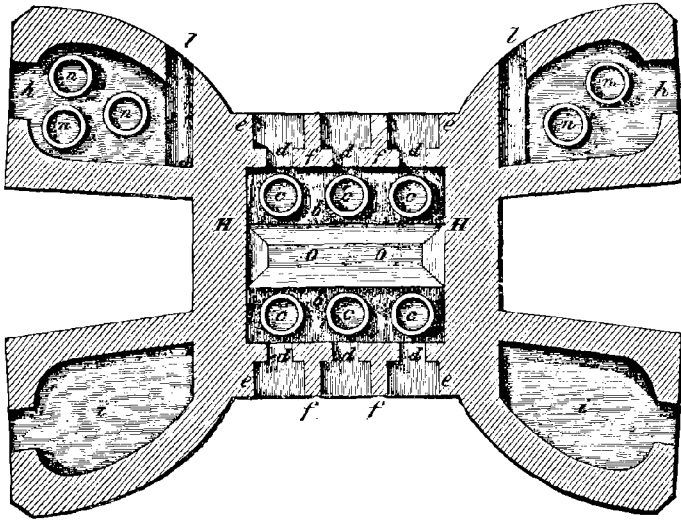


Fig. 172. — Four à verre ordinaire (plan).

bustible, qui des deux grilles *m, m* (fig. 174) arrive dans la pipe et qui de là se répand dans le foyer de fusion, passe dans les arches et enfin dans la cheminée. Les cheminées ne servent cependant qu'à favoriser le tirage. L'introduction de l'air nécessaire a lieu au moyen d'un système de quatre canaux disposés en croix au-dessous de la grille, et dont les orifices, qui

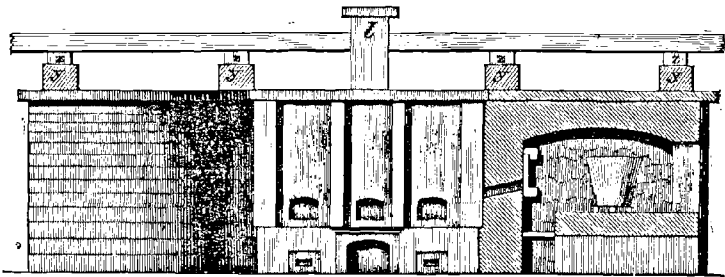


Fig. 173. — Four à verre ordinaire (vue extérieure).

communiquent avec l'air extérieur, sont fermés avec des briques; il n'y a que le canal dont l'orifice est tourné du côté où le vent souffle qui reste ouvert. Malgré cette disposition imparfaite, la combustion s'effectue cependant avec vivacité dans le four de fusion. Les fours de fusion qui sont chauffés à la *houille* sont munis d'une grille. Depuis quelques années on emploie avec beaucoup de succès, dans un grand nombre de fabriques, comme fours à

verre, les fours de fusion de *C. W. et Fr. Siemens*, avec chauffage au gaz et régénérateurs (voyez pages 59 et 58) ¹.

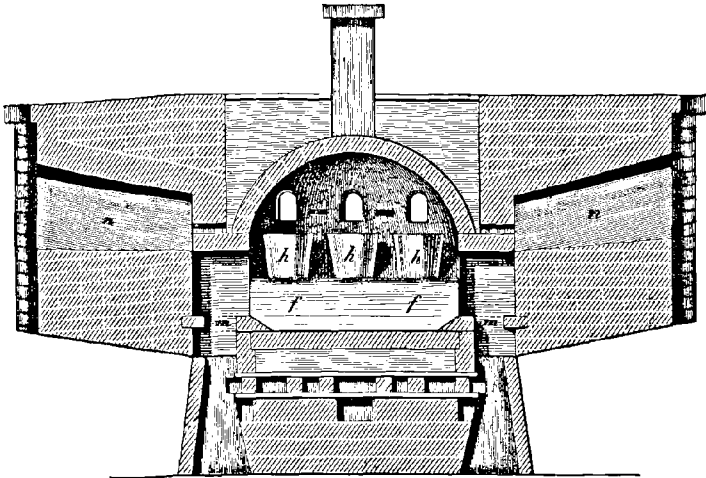


Fig. 174. — Four à verre ordinaire (coupe longitudinale).

Le four de *Siemens* se compose de deux parties, le *générateur* (fig. 176) et le *four de fusion* (fig. 177). Le premier est complètement séparé du four,

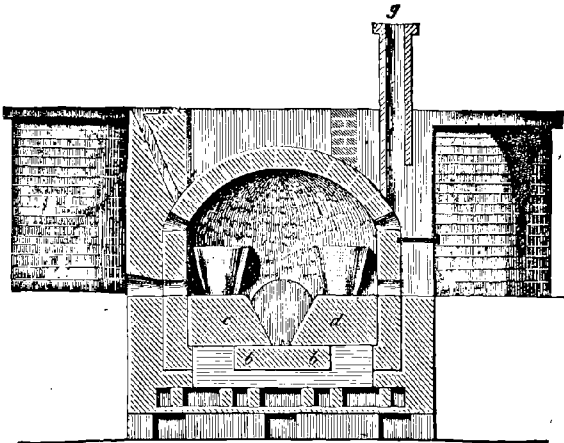


Fig. 175. — Four à verre ordinaire (coupe transversale).

et il peut même se trouver à une distance de trente mètres et plus de celui-ci; dans ce cas le gaz est amené dans le four au moyen d'un large tube.

¹ Les fours à gaz de *Siemens* ont obtenu à l'Exposition internationale de Paris (1867) la médaille d'or dans la classe 51, et à l'Exposition de Vienne (1873), dans le groupe IX, la plus haute distinction, le diplôme d'honneur. Outre *Siemens* et *Boëtius*, *C. Neuse*, de Dresde, a aussi construit des fours à gaz, qui sont également déjà très-employés dans la fabrication du verre.

Le combustible (lignite, tourbe, houille, bois)¹ est introduit toutes les deux

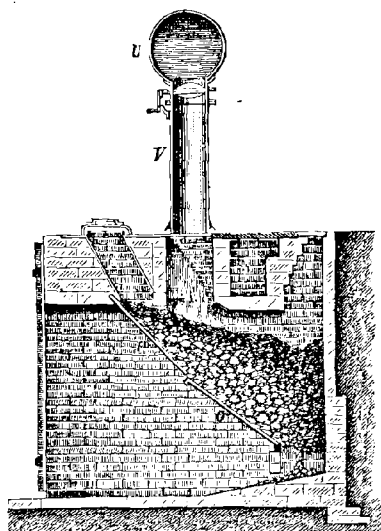


Fig. 176. — Générateur du Siemens.

ou six heures dans le générateur par l'orifice A; il glisse ensuite sur le plan incliné P et arrive sur la grille à gradins o où, en brûlant en présence d'une quantité d'air insuffisante, il donne lieu à la formation de gaz. Le gaz, composé d'un mélange d'oxyde de carbone et d'azote, et à une température de 150 à 200°, monte du générateur dans un large tuyau de tôle V, haut de quatre ou cinq mètres, et passe dans un tube horizontal U, qui le conduit dans le four de fusion. La partie supérieure de ce dernier (fig. 177) est tout à fait semblable à un four à verre ordinaire avec les creusets P, P... ; dans la partie inférieure se trouvent les régénérateurs qui consistent en deux systèmes de carneaux verticaux G, G', G'', G''' remplis de briques réfractaires empilées de manière à laisser entre elles un libre passage. Les gaz du générateur passent d'abord dans un premier système de régénérateurs, qui se trouve porté

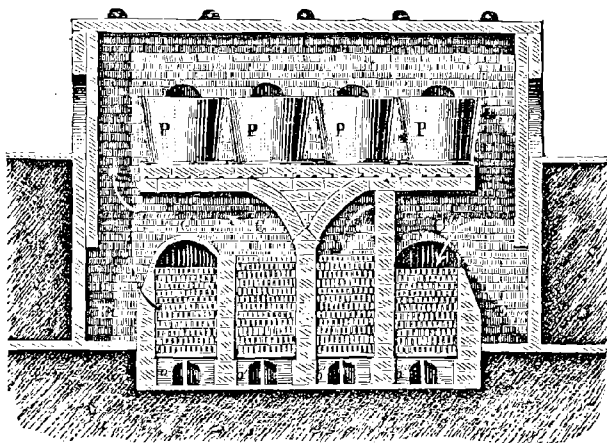


Fig. 177. — Four Siemens.

au rouge, là ils prennent la température des briques et vont ensuite dans le foyer de fusion, où ils trouvent pour leur combustion de l'air chaud qui

¹ Les fours à régénérateurs de Siemens sont maintenant (1875) employés avec beaucoup de succès dans les verreries au bois.

a passé à travers un régénérateur semblable, rempli avec des briques chauffées au rouge. Les produits chauds de la combustion arrivent du foyer de fusion dans un *deuxième* système de régénérateurs, et échauffent les briques contenues dans ce système, lesquelles, au moyen d'un jeu de vannes, chauffent de nouveau le gaz et l'air nécessaire pour la combustion. Les gaz se dégagent enfin par la cheminée, après avoir abandonné dans les régénérateurs la plus grande partie de leur chaleur. L'expérience a appris que dans les fours à régénérateurs alimentés avec la houille, on peut fondre dans les creusets ouverts même le verre contenant du plomb, sans que l'on ait à craindre la réduction du plomb par la fumée. La substitution des fours de *Siemens* aux anciens fours à verre réalise une économie de combustible de 50 à 50 pour 100.

Four à vannes de Fr. Siemens. — Le four à vannes à marche continue, construit en 1870 par *Fr. Siemens*, de Dresde, est tout aussi important que le four à gaz avec régénérateur.

Dans ce four, les ouvriers cueillent tous le verre dans une grande cuvette ou vanne commune, qui à une extrémité est continuellement chargée avec la composition et au-dessus de laquelle brûlent les gaz échauffés dans le régénérateur. A l'autre extrémité flottent des couronnes d'argile réfractaire dans lesquelles les ouvriers cueillent le verre et qui retiennent les impuretés qui surnagent la masse vitreuse. A l'aide de cette disposition, les creusets sont supprimés et l'on gagne en espace pour la masse de verre environ un tiers; la cuvette n'est jamais vide et la température est beaucoup plus élevée : aussi la composition peut-elle être beaucoup plus dure, c'est-à-dire plus pauvre en éléments alcalins coûteux, en potasse, soude et sel de Glauber, et plus riche en acide silicique moins cher, et en même temps la qualité du verre y gagne beaucoup, parce que des verres riches en alcalis se dévitrifient beaucoup plus facilement et sont moins résistants que les verres riches en silice.

Le four à vannes de *Siemens* permet donc l'emploi des matières les moins chères, feldspath, granit, basalte, même en morceaux gros comme le poing, ainsi que du combustible le meilleur marché, parce qu'on ne se sert que du gaz et que celui-ci est brûlé à volonté avec l'air atmosphérique au-dessus de la masse du verre, dans le point où cela offre le plus d'utilité. La grande valeur du système de *Siemens* est démontrée par la rapidité avec laquelle il s'est répandu dans tous les pays qui produisent du verre, et par le diplôme d'honneur qui a été décerné à l'inventeur à l'Exposition de Vienne en 1875.

L'économie du combustible qui résulte de l'introduction du chauffage au gaz et du four à vannes dans la fabrication du verre est très-considérable. Pour 100 kilogrammes de verre il fallait autrefois

800 kilogr.	de bois,
600 à 800	— de lignite,
300 à 400	— de houille,

tandis que maintenant, avec le four *Siemens*, il faut seulement

100 kilogr.	de bois,
200 —	de lignite de Bohême,
200 —	de lignite,
200 —	de tourbe,
50 à 75 —	de houille.

[*Four Boëtius*. — Le four *Boëtius* est plus simple et moins coûteux que le système *Siemens*. La houille, chargée par deux ouvertures latérales, descend peu à peu sur des plans inclinés et arrive sur des grilles après s'être transformée en coke et avoir fourni des hydrocarbures et autres produits combustibles. Les grilles ne laissent passer que l'air nécessaire à la combustion du coke. Pour brûler les hydrocarbures, on fait arriver un courant d'air par des carneaux pratiqués au-dessous des banquettes sur lesquelles reposent les creusets et dans un massif établi au centre du four. Toutes ces parties étant très-chaudes, l'air arrive avec une haute température au contact des gaz combustibles et les brûle complètement. L'entrée de l'air est réglée au moyen de registres. Les flammes s'élèvent vers la voûte du four et sont ensuite aspirées par une cheminée. Avec ce système on obtient une température plus élevée que dans les fours ordinaires, et en même temps on réalise sur le combustible une économie de 30 pour 100.]

Autrefois la silice cristallisée, le cristal de roche, était regardée comme le verre le plus parfait, et la fabrication du verre paraissait n'avoir d'autre but que d'imiter aussi fidèlement que possible ou de préparer artificiellement ce minéral. On avait l'habitude de considérer la silice seulement comme le véritable élément du verre, et l'on ne regardait les alcalis qu'on y ajoutait que comme des corps ayant pour objet de produire la fusion de la silice infusible à l'état isolé. C'est pourquoi les alcalis et les terres employés dans la fabrication étaient appelés *fondants*, expression qui jusqu'à ce jour s'est conservée parmi les verriers. On savait qu'avec la quantité des fondants, la consommation du combustible diminuait, que la fusibilité de la masse de verre devenait plus grande ; mais que, d'un autre côté, la durée du verre ainsi préparé était moindre. Donner au verre, outre les propriétés déterminées particulières à chaque espèce, le degré nécessaire de durée et de fusibilité, réduire la consommation du combustible au minimum et préparer dans le plus petit espace de temps le plus de verre possible, tels sont les points que le verrier ne doit pas perdre de vue dans la préparation de la masse de verre.

Action de la chaleur sur le verre. — Pour comprendre la marche de la fabrication du verre, il est très-important de connaître la manière dont le verre se comporte au feu. Au maximum de la température du four de fusion, à environ 1,200 à 1,250°, le verre fondu forme un liquide ayant à peu près la consistance d'un sirop de sucre épais. Cette propriété est très-importante pour l'affinage de la masse de verre, parce que dans cet état tous les corps qui ne peuvent pas se dissoudre dans la masse montent à la surface ou bien tombent au fond des vases de fusion. En outre, dans cet état le verre peut être coulé.

FABRICATION DU VERRE.

Au rouge le verre est extrêmement ductile et malléable; c'est sur cette propriété que repose le travail mécanique du verre. On peut réunir en un seul deux morceaux de verre chauffés au rouge en les appliquant simplement l'un sur l'autre. Dans le filage du verre, le verre est porté à un plus haut degré de ductilité; dans ce but, on se sert d'un rouet, sur lequel le verre étiré est dévidé. Peut-être le verre a-t-il de l'avenir comme fibre textile¹. Si on laisse refroidir très-lentement le verre fondu ou bien si on le maintient pendant longtemps à une température élevée, il perd sa transparence et se transforme en une masse presque entièrement opaque; il est connu sous le nom de *verre dévitrifié* ou de *porcelaine de Réaumur*. La réaction chimique qui se passe dans la dévitrification n'a pas encore été expliquée, malgré de nombreuses recherches. *Dumas* considère la dévitrification comme une cristallisation du verre, cristallisation provoquée par la formation de combinaisons à proportions définies qui se produisent au moment de la dévitrification et qui sont infusibles à la température à laquelle elles prennent naissance. Il admet que l'infusibilité relative a sa raison d'être soit dans la volatilisation d'une certaine quantité d'alcali, soit dans un simple partage entre les éléments du verre, parce que les alcalis passent dans cette partie qui demeure à l'état vitreux. D'autres chimistes, comme *Berzelius* et *Pelouze*, pensent que la formation de la porcelaine de Réaumur est due à la production d'un verre cristallisé ayant la même composition que le verre transparent, opinion qui est généralement admise par les fabricants de verre. [*Péligot* a analysé récemment (1874) de magnifiques cristaux provenant d'un four à bouteilles de Blanzay et il a trouvé que leur composition différait d'une manière assez sensible de celle de l'eau mère (verre transparent dont les cristaux ont été séparés) et du verre normal (fragments de bouteilles) soumis également à son examen. La magnésie s'y trouvait en plus forte proportion et la soude y faisait presque défaut. Il résulte de là que le verre dévitrifié n'a pas, comme l'admettait *Dumas*, la même composition que le verre transparent.]

Lorsque le verre a été chauffé jusqu'à ce qu'il soit devenu mou et qu'il a été ensuite refroidi rapidement, il est extrêmement cassant, et il offre alors les propriétés que nous observons dans les *larmes bataviques* et dans les *foles philosophiques* ou *flacons de Bologne*. Les *larmes bataviques* sont des gouttes de verre fondu que l'on a refroidies brusquement en les laissant tomber dans l'eau froide. Si l'on brise la pointe de ces larmes, toute la masse de verre tombe en poussière en produisant une légère explosion². Les *foles*

¹ Les fils de verre de *Brunfaut*, de Vienne, qui servent depuis 1869 pour préparer de l'ouate de verre, des plumes, des voiles, des lacets et autres objets, ont, d'après les mesures de *Fr. Kieck*, de Prague, un diamètre de 0^{mm},006 à 0^{mm},012. Ils sont par conséquent encore plus fins que les fils simples des cocons.

² [On admet ordinairement que la rupture des larmes bataviques, au moment où l'on en brise la queue, est due à la tension qui est exercée par la masse intérieure sur l'enveloppe extérieure. La couche extérieure, rapidement solidifiée, enveloppe des particules de verre encore chaudes et dilatées qui, si elles pouvaient se refroidir librement, prendraient, suivant l'hypothèse ordinaire, un volume plus petit que celui qu'elles occupent réellement. Une attraction est ainsi exercée sur la couche extérieure, et dès que celle-ci est enclavée en un point, la rupture doit, dans cette hypothèse, se produire immédiatement. Les

philosophiques donnent lieu à un phénomène analogue. Si l'on frappe fortement la surface externe de ces petits vases, ils ne se brisent pas, tandis que le moindre choc à l'intérieur les fait voler en éclats avec détonation. Un petit morceau de verre ou de pierre réfractaire que l'on y laisse tomber suffit pour occasionner cette rupture. Pour enlever au verre sa grande fragilité et pour le mettre en état de supporter sans se briser les variations de température, on le laisse refroidir très-lentement. C'est ce que l'on fait par l'opération du recuit, qui s'effectue dans des fours particuliers, les *fours à recuire*.

Frittage. — Autrefois la composition, avant d'être soumise à la fusion proprement dite dans le four de fusion, était chauffée, jusqu'à ce qu'elle commençât à fondre, dans un four particulier, l'*arche à fritter*, et de cette façon transformée en fritte. L'avantage du frittage consiste en ce que l'acide carbonique et l'eau des matières du verre sont volatilisés, ce qui prévient leur dégagement dans le four de fusion, dégagement qui aurait pour conséquence un abaissement considérable de température. Comme aussi dans la fritte l'alcali se trouve en majeure partie déjà uni à la silice, la fritte n'attaque pas si fortement les creusets que la composition non frittée. En outre, pendant le frittage la composition pulvérulente éprouve une diminution de volume ou un retrait considérable, tandis qu'au commencement du chauffage elle a coutume de se gonfler.

Fusion. — Lorsque le four de fusion est mis en activité et qu'il a atteint la température convenable, on nettoie la grille, on introduit dans les creusets d'abord le groisil (débris de verre) et ensuite la composition, et l'on procède à la fusion. La charge des creusets a lieu en trois ou quatre fois. Lorsque tous les creusets sont pleins, le chauffeur donne un coup de feu, c'est-à-dire qu'il porte le four à la température la plus élevée et la plus uni-

recherches récentes (1873) de *V. de Luynes* ont montré qu'il n'en est pas ainsi. Si, à l'aide d'un fil, on suspend une larme batavique au-dessus d'une capsule de platine contenant de l'acide fluorhydrique, de manière que l'extrémité de la queue plonge dans l'acide, celle-ci peut se dissoudre sans occasionner de rupture. Mais si l'acide touche l'origine du col, l'équilibre est toujours rompu et la larme se brise en une foule de fragments. Si c'est la partie large de la larme qui plonge dans l'acide, elle se dissout peu à peu sans amener de rupture. Si l'on arrête l'expérience à différentes périodes de la dissolution, on reconnaît que le noyau adhère à la queue ne présente plus les propriétés de la larme primitive. Il n'éclate plus lorsqu'on brise la queue, et il résulte de là que la masse intérieure n'intervient pas dans le phénomène. Ces expériences montrent que la cause de la stabilité des larmes doit être recherchée dans l'origine du col; toutes les fois que ce point est préservé, la désagrégation n'a pas lieu. En outre, on sait que le verre trempé reste plus dilaté que s'il avait été complètement refroidi; les couches extérieures de la larme sont par suite plus fortement dilatées que les couches intérieures, qui se sont refroidies plus lentement. On peut donc considérer la larme comme formée de couches de verre inégalement trempées et très-dilatées. Toutes ces couches soudées entre elles viennent se réunir à l'origine du col, et en détruisant ce col ce point de résistance commun disparaît et tout le système se désagrège. Lorsqu'on use la larme par le gros bout, l'explosion a toujours lieu lorsqu'on est arrivé à peu près à la moitié de l'épaisseur, parce qu'on rend ainsi libres à une autre extrémité les couches inégalement trempées. Si l'on attaque par l'acide fluorhydrique la queue de larmes encastrées par le gros bout dans du plâtre, les fragments résultant de la rupture constituent, par leur groupement, une série d'assemblages coniques emboîtés les uns dans les autres, et ayant leur sommet dirigé vers la queue.]

forme. Lorsque la masse de verre est en fusion, la silice se combine avec la potasse, la soude, la chaux, l'alumine, l'oxyde de plomb, etc., et le verre prend naissance ; les substances qui ne peuvent pas entrer dans la composition du verre se séparent à la surface de la masse en fusion sous forme de *fiel de verre* (essentiellement composé de sulfate de sodium et de chlorures alcalins), qui est enlevé à l'aide d'une cuiller de fer ; s'il ne s'est formé qu'une petite quantité de fiel de verre, on laisse celui-ci se volatiliser à la haute température du four.

Pour surveiller la marche de la fusion, de temps en temps on cueille sur la masse une goutte de verre au moyen d'une tige de fer courte et aplatie à son extrémité inférieure (la *cordeline*). Lorsque la composition est complètement fondue, on procède à l'*affinage*, c'est-à-dire que l'on maintient encore pendant quelque temps une température suffisante pour que le verre demeure à l'état liquide. Pendant cette période les corps non dissous et les grumeaux se déposent au fond des creusets, les bulles d'air sont expulsées de la masse, et le fondant employé en excès se sépare ou se volatilise avec ce qui reste encore de fiel de verre, ce qui rend le verre plus dur et plus durable. Le dégagement de gaz qui a lieu au commencement de la fusion produit dans la masse un mouvement favorable, qui a pour résultat de mélanger ensemble les combinaisons de densité et de composition inégales, qui prennent naissance au début de l'opération. Lorsque le dégagement gazeux est terminé, les parties les plus dures cherchent à se séparer, séparation qui s'effectue d'autant plus facilement que la température du fond du creuset est plus basse comparativement à celle des parties supérieures. On mélange intimement les matières en les brassant avec le puisoir ou bien en pratiquant le brassage à la perche, qui se fait de la manière suivante : à une tige de fer on fixe un morceau d'acide arsénieux, ou un morceau de bois humide, ou bien un morceau de betterave ou une autre substance contenant de l'eau, et on enfonce le tout jusqu'au fond du creuset. Il se produit un vif dégagement de bulles de vapeur, qui a pour effet de mélanger ensemble les couches de verre de densités différentes.

Lorsque l'affinage est terminé, on laisse baisser la température du four, jusqu'à ce que le verre ait acquis ce degré de consistance pâteuse qui est absolument nécessaire pour le travail de la masse. Le four doit être maintenu à cette température (700 à 800°) tant que dure le travail du verre. Afin de limiter sur le verre fondu une petite surface qu'il soit facile de maintenir exempte de toute impureté et que le souffleur utilise pour plonger sa canne, on laisse quelquefois flotter à la surface du verre un anneau d'argile fait avec la matière du creuset.

La durée de l'affinage et du travail est variable. Avec un four de fusion chauffé à la houille on emploie pour du verre à bouteilles difficilement fusible :

Pour la fusion	10 à 12 heures,
— l'affinage	4 à 6 —
— le travail	10 à 12 —

de telle sorte que dans une semaine on peut faire cinq ou six fusions.

Défauts du verre. — Il est extrêmement difficile de préparer un verre complètement exempt de défauts. Les défauts les plus importants sont les suivants : les cordes, les filandres, les larmes ou gouttes, les pierres, les bulles et les nœuds ou nodules. Les *cordes* sont une conséquence du défaut d'homogénéité du verre, provenant de ce que les combinaisons qui se sont formées pendant la fusion ne se sont pas dissoutes réciproquement, ou qu'après avoir été mélangées elles se sont séparées sous l'influence d'un abaissement de température du four. Les objets vus à travers un verre portant des cordes paraissent contournés. On trouvera rarement de grands morceaux de verre qui soient complètement exempts de ce défaut, que l'on rencontre surtout fréquemment dans les verres d'un poids spécifique élevé, dans le verre de plomb notamment. Aux cordes se rattachent les *filandres*, qui proviennent de la vitrification de l'argile et se distinguent par une couleur verte ; elles rendent le verre très-fragile, parce que le silicate d'aluminium possède un autre coefficient de dilatation que les verres de calcium et de sodium. Sous le nom de *larmes* ou de *gouttes*, on désigne également des particules de verre d'argile, qui s'est formé par la vitrification de l'argile du four de fusion sous l'influence des alcalis volatilisés et qui de la voûte du four est tombé dans les creusets. Les verres qui renferment des larmes ne peuvent pas être employés. Les petites *bulles* qui se trouvent très-fréquemment dans la masse de verre indiquent que le verre n'est pas suffisamment affiné et que pendant l'affinage il n'était pas assez fluide. De grosses bulles peuvent aussi se former lorsque la masse de verre est cueillie maladroitement avec la canne. Enfin les *nœuds*, un des défauts les plus fréquents du verre, peuvent se produire de différentes manières ; si, par exemple, des grains de sable non dissous sont contenus dans la masse de verre, des nœuds peuvent se former par la réunion de plusieurs de ces grains ; il en est de même avec le fiel de verre (sulfates ou chlorures alcalins), qui donne naissance dans la masse de verre à des formes semblables à des flocons de neige. Une troisième espèce de nœuds (nommée *pierres*) est produite par des fragments du four ou des creusets, qui sont détachés par les outils du verrier et qui sont tombés par hasard dans la masse de verre. Enfin la masse peut aussi devenir *nébuleuse* par suite d'une dévitrification partielle, ce qui nuit beaucoup au travail. Le plus grand défaut est une altération trop facile, que l'on reconnaît à ce que la surface du verre devient mate et irisée ; ce défaut est la conséquence d'une composition défectueuse, principalement d'un grand excès de fondants.

Classification des verres d'après leur *composition*, leur *fabrication* et leur *destination*. — On partage les verres, d'après leur composition, leur mode de fabrication et leur destination, de la manière suivante :

I. — VERRES SANS PLOMB.

A. *Verre en tables.*

- | | |
|--|---|
| <p>a. Verre à vitres.
 α. Verre en manchons.
 β. Verre à boudines.</p> | <p>b. Verre à glaces.
 α. Verre à glaces soufflé.
 β. Verre à glaces coulé.</p> |
|--|---|

B. *Verre creux.*

- | | |
|---|---|
| <p>a. Verre à bouteilles ordinaire.
 b. Verre pour fioles à médecine et
 verre pour la parfumerie.
 c. Gobeletterie (verres à boire, cou-</p> | <p>pes de verre, carafes, etc.).
 d. Tubes pour conduire l'eau et tu-
 bes à gaz.
 e. Ballons de verre, cornues, etc.</p> |
|---|---|

C. *Verre moulé.*D. *Verre soluble.*

II. — VERRES CONTENANT DU PLOMB.

- | | |
|--|--|
| <p>A. Cristal.
 B. Verre pour l'optique.</p> | <p>C. Émail.
 D. Strass.</p> |
|--|--|

III. — VERRE COLORÉ ET PEINTURE SUR VERRE.

IV. — MILLEFLORI, VERRE RÉTICULÉ, VERRE FILIGRANÉ, INCRUSTATIONS, VERRE CRAQUELÉ, TISSUS DE VERRE,
PERLES DE VERRE.

VERRES SANS PLOMB.

Verre en tables.

Verre à vitres. — La masse de verre fondue dans les creusets des fours de fusion est transformée soit en *verre en tables* (verre à vitres, verre à glaces), soit en *verre creux*. Le verre en tables, ainsi désigné parce qu'il est préparé sous forme de plaques plus ou moins grandes, employées principalement comme carreaux de vitre, est un verre ayant la composition du verre à bouteilles ordinaire ou bien un verre plus fin avec une couleur blanche. Ce dernier ne s'emploie que pour les carreaux épais ou de grandes dimensions; le premier sert pour le verre à vitres mince ordinaire, parce que dans ce cas la couleur blanche offre moins d'importance. Pour le verre à vitres ordinaire la préparation à bas prix de la composition est un point essentiel. C'est pourquoi on emploie des matières brutes non purifiées, comme la potasse et la soude brutes, la cendre de bois, les incrustations des salines, le sel de Glauber, le sable ordinaire et des débris de verre.

En général, on peut admettre que dans la plupart des verreries on prépare maintenant le verre à vitres ou verre en tables en fondant ensemble cent parties de sable, trente à quarante parties de carbonate de sodium purifié et calciné et trente à quarante parties de carbonate de calcium. Au lieu du carbonate de sodium, on se sert aussi d'une quantité équivalente de sel de Glauber, et l'on ajoute dans ce cas (comme il a été dit page 646) la quantité nécessaire de poudre de charbon.

Dans les verreries de Westphalie (1873), les matières qui entrent dans la

composition du verre à vitres sont mélangées dans les proportions suivantes :

Sulfate (à 96 pour 100)	755 kilogr.
Coke.	38 —
Soude { 80 pour 100 Na^2CO^3 et }	100 —
{ 20 — NaSO^4 }	
Spath calcaire	715 —
Sable.	2,000 —

Cette composition sert pour remplir dix à douze creusets, avec addition de groisil. [Dans les verreries du nord de la France et de la Belgique, on emploie :

Sable blanc.	1,000 kilogr.
Sulfate.	350 à 400 —
Carbonate calcaire	250 à 350 —
Coke en poudre.	15 à 20 —
Bioxyde de manganèse.	5 —

et on ajoute en outre une quantité de groisil ordinairement égale à celle du sable. En Angleterre on obtient, d'après *Bontemps*, un verre très-blanc destiné à l'encadrement, avec la composition suivante :

Sable d'Amérique ou de Fontainebleau.	1,000 kilogr.
Soude (à 90°).	360 —
Chaux calcinée pulvérisée.	120 —
Azotate de sodium	50 —
Acide arsénieux.	5 —

La fusion a lieu dans des creusets couverts, avec addition de groisil très-propre.]

Benrath (1869) a trouvé dans différentes espèces de verres en tables la composition suivante :

Acide silicique.	70,71	71,56	73,11
Soude	13,25	12,97	13,00
Chaux	13,58	13,27	13,24
Alumine et oxyde de fer.	1,92	1,29	0,83
	<u>99,46</u>	<u>99,09</u>	<u>100,18</u>

Outils du verrier. — Les principaux outils dont se servent les verriers pour la préparation du verre en tables et du verre creux sont les suivants :

a. La *canne* (fig. 178) est un tube de fer forgé, long de 1^m,50 à 1^m,80, et



Fig. 178. — Canne de verrier.

dont le diamètre est égal extérieurement à 0^m,03 ou 0^m,4 et intérieurement à 0^m,01; a est l'embouchure, qui doit être parfaitement polie, afin que l'instrument puisse être facilement tourné entre les lèvres. Le manchon de

bois *c*, long de 0^m,50 à 0^m,50, préserve la main de l'ouvrier contre la chaleur ; *b* est l'extrémité sur laquelle on cueille le verre.

b. Les *pontils* sont des tiges de fer de 1 mètre à 1^m,50 de long et de la grosseur du doigt, qui servent pour prendre les objets détachés de la canne. On dépose sur la pointe de la tige un peu de verre, on appuie ensuite celui-ci à l'endroit convenable, et l'objet adhère immédiatement. On se sert en outre de cette tige pour transporter les objets soufflés dans le four à recuire. Dernièrement on a cherché à remplacer le pontil pour certains usages par des pinces.

c. Le *mabre* (fig. 179 et 180) est un morceau de bois qui est muni de cavités hémisphériques et qui sert pour arrondir la masse vitreuse adhérente à la canne. Il est maintenu toujours humide. Les mabres sont souvent en fonte, en laiton ou en grès poli.



Fig. 179. — Mabre.

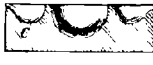


Fig. 180. — Mabre.

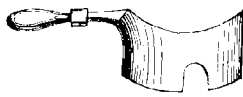
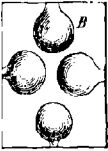


Fig. 181. — Râcloir.



Fig. 182. — Ciseaux.

d. Le *râcloir* (fig. 181) est une lame de tôle portant une entaille demi-circulaire, qui sert pour amener la masse de verre aussi près que possible de l'extrémité de la canne, de manière qu'elle adhère par un col à la masse de verre proprement dite.

e. Les *ciseaux* (fig. 182) sont employés pour percer des trous dans le verre chaud et pour agrandir ces trous en coupant du verre tout autour.

On emploie en outre pour donner plus facilement aux objets de verre la forme que l'on désire, des moules de deux ou plusieurs pièces en bois, en argile ou en laiton.

La transformation de la masse de verre affiné en verre en tables s'effectue de deux manières différentes, soit par *fabrication du verre à boudines*, soit par *fabrication du verre en manchons*.

Verre à boudines. — Le *verre à boudines* (verre en plateaux, en plats, appelé en Angleterre *crown-glass* ou *verre en couronne*, en Allemagne *mondglas* ou *verre lune*) est la plus ancienne espèce de verre à vitres, et il tire son nom allemand de la forme sous laquelle il se rencontre dans le commerce ¹.

¹ La forme la plus ancienne qui ait été donnée au verre à vitres est celle de petits *disques*. D'après *Wisthoff* (1874), ceux-ci sont d'origine italienne. Au douzième et au treizième siècle, ils étaient employés dans les églises et les palais ; ils étaient de couleur vert clair. C'est ce produit qui a donné naissance au *verre lune* ou *luna*, ou *verre demi-lune* lorsqu'il est partagé en deux.

Le produit de la fabrication du verre à boudines est un grand disque dont l'épaisseur augmente de la périphérie au centre, de telle façon que dans le milieu et dans la portion qui entoure immédiatement celui-ci, sur une largeur de 0^m,20, il se trouve un bouton ou ombilic (appelé *œil-de-bœuf*), qui ne peut pas servir à faire des carreaux de vitres. C'est pourquoi on coupe autour du bouton des segments qui sont plus petits que le demi-disque et qui ressemblent à la demi-lune. En outre, par suite de sa grande minceur, le verre à boudines se distingue du verre en manchons par un plus bel éclat, qui s'observe également sur les deux faces, et par une surface beaucoup plus plane, parce que pour cette espèce de verre on ne pratique pas l'étendage, comme cela a lieu dans la fabrication du verre en manchons, opération sous l'influence de laquelle la surface supérieure de ce dernier verre prend souvent un aspect ondulé. Le verre à boudines a cependant ses inconvénients : on ne peut pas dans ce verre couper des carreaux de toutes grandeurs, parce que dans un disque de verre à boudines de la plus grande dimension (2 mètres), on peut tout au plus trouver une plaque carrée de 0^m,60 de côté ; en outre, à cause des œils-de-bœuf qui se trouvent dans le milieu et du bord convexe des segments, le verre à boudines donne beaucoup plus de déchets que le verre en manchons.

Pour la fabrication du verre à boudines, il faut *trois* ouvriers ; le premier, l'*aide* ou *gamin*, ne fait que prendre de la masse du verre avec la canne et en quantité suffisante pour la confection d'un disque ; il passe ensuite la canne au deuxième ouvrier, le *souffleur*. Celui-ci travaille le verre, jusqu'à ce qu'il soit transformé en une sphère volumineuse, qui maintenant passe dans les mains du troisième ouvrier, le *finisseur*, qui ouvre la sphère et forme le disque. Le travail lui-même s'effectue de la manière suivante : l'aide saisit la canne chauffée, la plonge dans le creuset et la tourne continuellement, jusqu'à ce que la masse du verre se soit fixée autour du nez de la canne (*b*, fig. 178), puis il la retire du four. Il s'approche alors du mabre, place la canne horizontalement et fait rouler sur celui-ci à droite et à gauche la masse de verre sphérique qui adhère à la canne, jusqu'à ce qu'elle ait pris une forme presque cylindrique. En même temps il souffle un peu dans le tube, de manière qu'il se produise en avant du nez de la canne une cavité longue d'environ 0^m,03, qui a pour objet principal d'empêcher que l'orifice de la canne ne vienne à se boucher. L'aide plonge de nouveau la canne dans le creuset, fait rouler encore la masse vitreuse sur le mabre, et il plonge une troisième fois la canne dans le verre en fusion, puis une quatrième et une cinquième fois. Le nombre de fois que l'on doit plonger la canne dans le creuset dépend de la grandeur du disque que l'on veut préparer. Le poids de la masse de verre prise au bout de la canne s'élève à 5 ou 7 kilogr. Lors de la dernière prise, la canne n'est pas plongée aussi profondément dans la masse que précédemment, afin que le verre cueilli en dernier lieu se fixe plus en avant que vers le nez de la canne, d'où il résulte qu'il a une tendance à s'éloigner de celle-ci, ce qui doit arriver par la suite. Le souffleur en soufflant, balançant et chauffant de nouveau la masse lui

donne la forme d'un sphéroïde. Lorsque le sphéroïde s'est un peu refroidi, il le pousse dans le four par l'embrasement qui se trouve au-dessus du creuset, il pose le tube de la canne sur une fourche en fer placée vis-à-vis de l'embrasement, et il tourne la canne et le sphéroïde avec une grande rapidité. A mesure que la masse de verre se ramollit, le souffleur tourne la canne plus fortement; par l'action de la force centrifuge, la forme sphérique s'efface et le côté qui regarde le feu s'aplatit, tandis que le contour de la sphère augmente considérablement. Le finisseur retire maintenant la canne du four, il la pose horizontalement sur la fourche de fer et il fixe au milieu de la surface plane de la masse un pontil plongé préalablement dans du verre mou, puis avec une goutte d'eau froide, il détache le col du sphéroïde de la canne. Le sphéroïde ainsi ouvert et fixé au pontil par son côté aplati est apporté devant le grand ouvreau du four et soumis à une rotation rapide. Maintenant ce qu'il y a de plus important c'est de ramollir seulement l'ouverture de la portion qui l'environne, mais non la partie postérieure, qui est déjà plane. Sous l'influence du mouvement de rotation que le pontil communique au sphéroïde, l'ouverture de celui-ci s'élargit, jusqu'à ce que enfin la portion qui entourait l'ouverture arrive à se trouver dans le même plan que le fond et forme ainsi un disque plan d'environ 1^m,60 de diamètre. La rotation du disque doit être continuée jusqu'à sa solidification. Lorsque le disque s'est un peu refroidi, il est placé sur du sable sec et détaché du pontil. A l'aide d'une fourche de fer, on porte les disques dans un four à recuire, on les dépose avec précaution sur leur bord et en les inclinant contre le mur ou contre des tiges de fer, de manière que 150 ou 200 disques puissent trouver place dans le four. Dans les disques terminés on coupe des demi-lunes et les morceaux du centre; on emploie ces derniers en œils-de-bœuf pour les réverbères et les lanternes de voiture.

Le verre à boudines n'est plus maintenant (1875) fabriqué qu'en Angleterre, chez les frères *Chance* à Birmingham et chez *Hartley et Comp.* à Sunderland⁴.

Verre en manchons. — Le verre en manchons s'obtient en fendant un cylindre de verre ou un manchon et en étendant le manchon ouvert de manière à le transformer en une surface plane, ou table de verre. C'est de cet état primitif du verre que vient le nom de *verre en manchons*. Mais comme les manchons étendus forment des tables, on le nomme aussi *verre en tables*. Bien que, au fond, les expressions de verre en manchons et de verre en tables indiquent la même chose, on fait cependant en général une différence entre les deux espèces de verres et l'on nomme *verre en manchons* le verre en table ordinaire et *verre en table* le verre en table plus fin (verre superfin). Pour le verre en manchons c'est la hauteur du cylindre qui est la plus grande dimension, et pour le verre en tables c'est la circonférence.

⁴[En France, la fabrication du verre à boudines a cessé depuis la fin du dix-septième siècle.] En Bavière, cette sorte de verre a été fabriquée jusqu'en 1857 dans la verrerie de Schleichach (Basse-Franconie). A l'institut technologique de l'Université de Wurtzbourg, on conserve le dernier disque de verre lune de la fabrique de Schleichach.

La préparation des cylindres est un des problèmes les plus difficiles de la fabrication du verre. La confection du verre en manchons comprend les deux opérations principales suivantes :

- 1° Le soufflage des manchons ou cylindres :
- 2° L'étendage de ceux-ci.

Lorsque la masse de verre contenue dans le creuset est bien affinée et qu'elle a acquis le degré de consistance convenable pour être travaillée, l'ouvrier chauffe le nez de la canne, à l'aide de laquelle il cueille ensuite un peu de la masse de verre et il tourne la canne appuyée horizontalement sur une fourche (support de la canne), jusqu'à ce que le verre ne soit plus assez liquide pour se détacher de l'instrument. Pendant ce temps, on souffle un peu dans le tube, afin de produire une petite cavité et que l'orifice du tube ne se bouche pas. L'ouvrier cueille ensuite une deuxième fois de la masse de verre et il laisse refroidir un peu le verre, puis il en prend une troisième fois, une quatrième, etc., jusqu'à ce qu'il se trouve à l'extrémité de la canne la quantité de verre suffisante pour la confection d'un manchon. Après la dernière prise, on arrondit la masse de verre sur le mabre en faisant tourner la canne, de telle sorte que maintenant elle a la forme représentée par *a* (fig. 183).

Il importe maintenant d'élargir la petite cavité qui se trouve devant l'orifice de la canne, de telle sorte que la partie de la masse de verre adhérente à la canne prenne la forme d'un col de bouteille, dont la portion inférieure, à laquelle tient encore la masse vitreuse, acquiert la largeur du manchon, afin que, par conséquent, en chauffant et en soufflant cette masse, la partie adhérente à la canne restant froide, le manchon lui-même se forme peu à peu. Dans ce but l'ouvrier porte le verre *b* dans la cavité du mabre remplie avec de l'eau et le fait tourner dans cette cavité en soufflant fortement. Si maintenant on tire un peu en haut la canne, on forme le col du cylindre, qui a déjà la largeur nécessaire. Par cette opération la masse de verre prend la forme *c* et enfin la forme de *d*.

Aussitôt que le verre est un peu solidifié, l'ouvrier introduit la canne avec la masse de verre dans l'ouvreau et il la tourne sans interruption aussi rapidement que possible, afin que le verre n'ait pas le temps de fléchir ni d'un côté ni de l'autre; et il a soin que le col, qui doit conserver la rigidité nécessaire pour porter la masse qui se trouve en avant, soit placé en dehors de l'ouvreau, afin qu'il ne ressente que faiblement l'action de la chaleur. Dès que le verre a été chauffé convenablement, l'ouvrier retire la canne de l'ouvreau, il l'abaisse rapidement dans une position verticale dans l'espace qui se trouve entre deux tréteaux où se placent les ouvriers, puis il souffle la masse en lui imprimant un mouvement pendulaire (voyez fig. 184). Il se produit alors un cylindre creux *e* (fig. 185), muni d'un col à sa partie supérieure et fermé en bas par une demi-sphère. Il est maintenant nécessaire d'ouvrir le cylindre. Dans ce but l'ouvrier souffle fortement dans la canne, il bouche l'embouchure de celle-ci avec le pouce, de manière que l'air insufflé ne puisse pas se dégager, puis il introduit la partie antérieure du cylindre

dans le four. L'air inclus se dilate et donne naissance à l'extrémité antérieure du cylindre à une vésicule mince, qui finit par se rompre en donnant lieu à une petite explosion, tandis que les bords ainsi produits fondent immédiatement. L'ouvrier tourne rapidement la canne placée horizontalement,

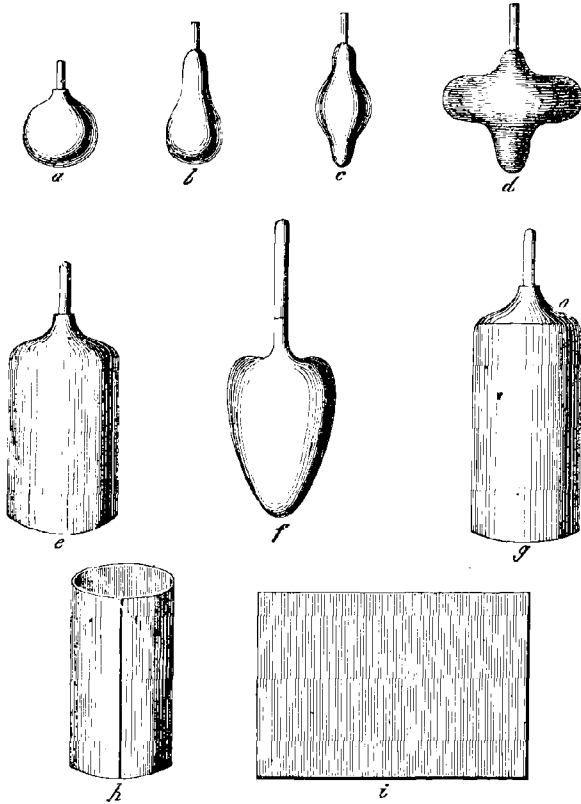


Fig. 183. — Différentes phases de la fabrication du verre en manchons.

et l'ouverture s'élargit par l'action de la force centrifuge jusqu'à ce qu'elle ait acquis la largeur du cylindre *g*.

Lorsque le verre est suffisamment solidifié, on le pose sur une fourche, un aide introduit dans le manchon une tige de bois, le faiseur de manchons laisse tomber une goutte d'eau sur le verre qui adhère à l'orifice de la canne et il frappe sur celle-ci, le manchon se détache de la canne et reste suspendu à la tige de bois tenue par l'aide. Les manchons de verre très-mince (verre *simple*, d'une épaisseur de $0^m,0015$ à $0^m,002$) n'ont pas besoin d'être recuits. C'est pourquoi ils sont simplement déposés sur un chevalet, où on les abandonne jusqu'à refroidissement. Au contraire les manchons de verre plus épais (verre *double*, d'une épaisseur de $0^m,003$ à $0^m,004$, ou verre *triple* d'une épaisseur de $0^m,006$ à $0^m,008$) sont introduits dans des fours particuliers

pour y être recuits et ne sont déposés sur le chevalet qu'après le refroidissement.

Pour transformer le manchon en un cylindre il faut avant tout détacher le

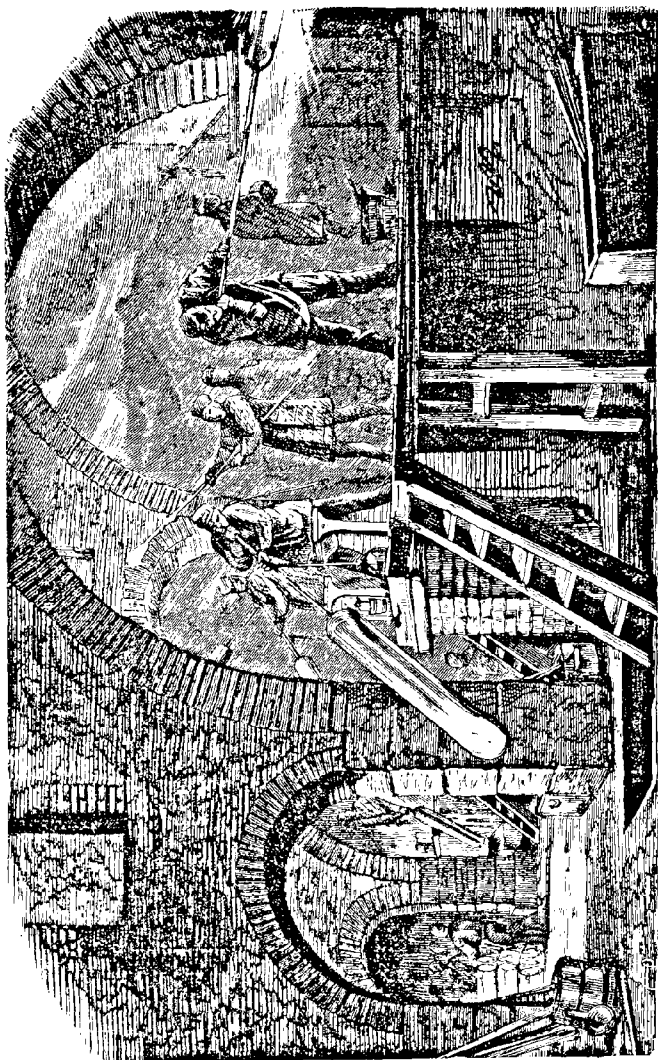


Fig. 185. — Intérieur d'un atelier de soufflage du verre en manchons.

col (le *chapiteau* ou la *calotte* *o*). Dans ce but, on enroule autour de la base de la calotte un fil de verre très-chaud et, après avoir enlevé celui-ci, on laisse tomber une goutte d'eau, ou bien on appuie le manchon par la portion où doit se faire la rupture sur un morceau de fer (*fer à détacher*, fig. 185), recourbé et chauffé au rouge, et l'on touche la ligne chauffée avec un doigt

humide ; la calotte se détache immédiatement suivant cette direction et elle est de nouveau fondue. Pour *ouvrir* ou *fendre* le cylindre on se sert du *fer à fendre* ; pour cela, la pointe de l'instrument étant chauffée au rouge, l'ouvrier la promène plusieurs fois d'un bout à l'autre du cylindre et intérieurement en suivant une ligne droite, ce qui échauffe le verre dans toute la longueur de la ligne. Si l'extrémité de cette ligne est entamée avec une pierre pointue et ensuite humectée, le cylindre se fend d'un bout à l'autre suivant la direction de cette ligne.

Lorsqu'on a terminé un grand nombre de cylindres ouverts, on souffle en

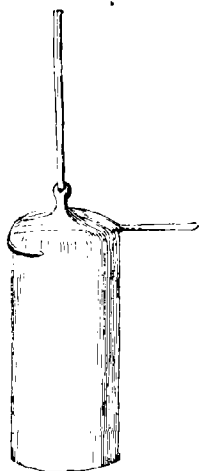


Fig. 185. — Fer pour détacher les calottes des manchons.

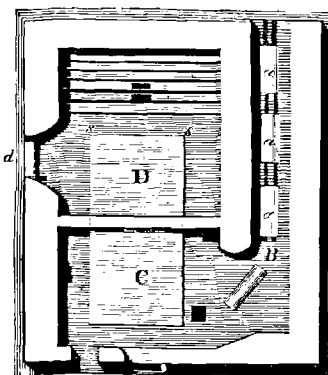


Fig. — 186. — Four à étendre et à recuire les manchons (plan).

général pendant trois jours, on procède à l'*étendage* de ceux-ci dans le *four à étendre*, qui est en communication immédiate avec un four à recuire. La figure 186 montre le plan des deux fours à la hauteur de la sole, du four à étendre C et du four à recuire D, qui sont représentés en coupe verticale par la figure 187. Dans cette dernière figure *g* est le mur de séparation des deux fours, au bas duquel se trouve ménagée une ouverture E destinée au passage des manchons étendus ; *a* est la grille du foyer A, qui sert à chauffer les deux fours, *d* la porte du foyer et *b* celle du cendrier, enfin *c, c...* sont des carneaux livrant passage aux produits de la combustion. Les manchons ouverts *a, a, a* (fig. 186) sont poussés sur deux coulisses dans le canal B (ou D, fig. 187) ; par ce canal une partie des gaz de la combustion se dégage et chauffe les cylindres les plus antérieurs presque jusqu'au ramollissement. La partie la plus importante du four à étendre est le *lagre* C (plaque à étendre), qui consiste en une feuille de verre épaisse posée sur une plaque de terre réfractaire ; une plaque semblable D se trouve dans le four à recuire (dans la figure 187, ces deux plaques sont désignées par les lettres *g* et *g'*). Pour empêcher l'adhérence de la table au lagre, l'étendeur projette dans la

flamme un peu de plâtre en poudre fine ou bien de la chaux délitée, lesquels corps sont entraînés dans le four par le tirage et viennent ainsi tomber en poussière sur la plaque. L'ouvrier place maintenant un manchon sur le lagre, il prend une règle de bois, qu'il introduit par l'ouverture *l* (fig. 187), et la

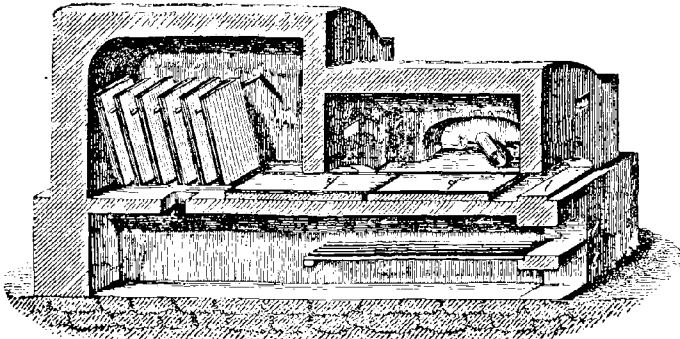


Fig. 187. — Four à étendre et à recuire les manchons (section verticale).

promène plusieurs fois à droite et à gauche sur les deux côtés du manchon, jusqu'à ce que celui-ci soit transformé en une table de verre (fig. 188). La table de verre est ensuite complètement aplanie au moyen d'un rabot en bois ou polissoir. L'ouvrier pousse maintenant la table sur le prolongement du lagre dans le four à recuire (D, fig. 186, ou B, fig. 187), où il l'abandonne jusqu'à la solidification. Un autre ouvrier, qui se tient devant l'ouverture *d* du four à recuire (fig. 186), saisit la table de verre refroidie avec une four-

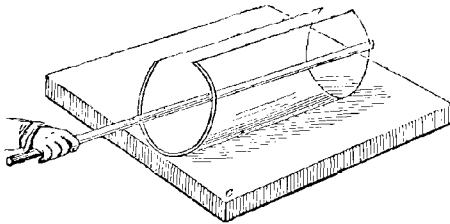


Fig. 188. — Étendage d'un manchon.

che et la place perpendiculairement. Lorsque 30 ou 40 tables ont été placées l'une contre l'autre le long de la paroi du four, l'ouvrier pousse dans le four une barre de fer *s s*, puis il appuie les tables sur cette barre, etc., jusqu'à ce que le four soit plein. Les ouvertures des fours à étendre et à recuire sont maintenant bouchées et le four est abandonné à un refroidissement lent; au bout de 4 ou 5 jours, les tables de verre sont retirées du four à recuire, puis triées et emballées.

[L'étendage des manchons, pratiqué comme il vient d'être dit, présente plusieurs inconvénients; quand le lagre a servi pendant cinq ou six heures,

il se dévitrifie, et sa surface devenue rugueuse altère facilement le verre; lorsqu'on pousse la table de verre étendue dans le four à recuire, on peut la déformer ou la rayer; le travail est intermittent, etc. C'est afin d'éviter tous ces inconvénients, que l'on a aujourd'hui remplacé presque partout l'ancien four à étendre et à recuire par d'autres dispositifs, parmi lesquels nous citerons le *four à pierres roulantes* employé en Belgique et dans le nord de la France, le *four à pont mouvant* de Ségard d'Anzin, et le *four à recuire* imaginé par Bievez, de Haine-Saint-Pierre (Belgique). Ces fours sont figurés et décrits avec détails dans les traités de la fabrication du verre, auxquels nous renvoyons.]

Verre à glaces. — Le *verre à glaces*¹ est soufflé ou coulé. La fabrication du verre à glaces *soufflé* a une grande analogie avec la confection du verre en tables, et dans beaucoup d'usines elle se fait concurremment avec cette dernière. Les matériaux sont en majeure partie les mêmes que ceux qui sont employés pour le verre blanc fin; seulement ils doivent être d'une grande pureté et ils ont pour cette raison besoin d'être préparés et purifiés avec soin. Le soufflage du verre à glaces s'effectue à l'aide des mêmes outils que ceux qui servent pour le verre en tables. Les manchons de verre obtenus sont aussi fendus, étendus et recuits dans le four à étendre et à recuire. Le poids de la masse de verre que le souffleur prend avec la canne, s'élève à 22 kilogr. 500, avec lesquels on obtient une table de 4^m,50 de long et 1 mètre à 1^m,10 de large pour une épaisseur de 10 à 11 millimètres. La transformation de la table de verre en glace s'effectue par étamage exacte-ment comme pour les glaces coulées.

Fabrication des glaces coulées. — Le verre coulé a depuis longtemps

¹ Les énormes progrès accomplis depuis dix ou vingt ans dans la fabrication du verre se sont fait surtout sentir sur la préparation du verre à glaces. Le verre à glaces est devenu moins cher et par suite d'un emploi plus général. Le verre à glaces qui, il n'y a encore que peu d'années, était considéré comme un article de luxe, est aujourd'hui fréquemment employé sous forme de verre brut pour le vitrage des ateliers, des usines, des magasins, des serres, pour couvrir les cages d'escalier, les passages et les gares, et en général dans tous les lieux pour lesquels un éclairage latéral n'est pas possible. A l'état poli, mais non étamé, son emploi pour les vues dérobées est devenu tout à fait extraordinaire, et il est aussi de plus en plus employé pour les fenêtres ordinaires, depuis que ses avantages au point de vue de l'effet lumineux, de l'élégance, de la manière dont il se comporte en présence de la chaleur rayonnante l'ont fait préférer au verre à vitres soufflé ordinaire, malgré son prix beaucoup plus élevé. Il est probable que dans quelques années le verre à glaces remplacera le verre à vitres ordinaire dans les habitations des classes aisées. On reconnaît généralement que le verre à glaces étamé constitue pour les appartements l'ornement le plus beau et relativement le moins cher. Les compagnies récemment créées, qui assurent contre la cassure pour une somme peu considérable les carreaux de glace lorsqu'ils sont placés, jouent un rôle important dans l'emploi général des plaques de verre à glaces, ce qui vient puissamment en aide à la fabrication et aux applications de cette espèce de verre. En outre, en France et en Angleterre, on a une habitude, qui tous les jours se répand de plus en plus, habitude qui consiste à mettre au nombre des immeubles d'une habitation les grandes glaces qui se fixent au mur et pour lesquelles le propriétaire reçoit du locataire une bonification correspondante. L'emploi des plaques de verre brut, épaisses de 3 à 5 centimètres, pour le pavage des vestibules et des trottoirs en vue d'éclairer des espaces souterrains, dans les teintureriers, pour des vases à fermentation dans les distilleries et les brasseries, se répand de plus en plus.

remplacé le verre soufflé dans la fabrication des glaces. L'espèce de verre employée pour les *glaces coulées*¹, est un verre de sodium et de calcium exempt de plomb préparé avec les matériaux les plus purs. Le verre de potassium et de calcium est, il est vrai, de beaucoup supérieur à celui fabriqué avec la soude aussi bien en ce qui concerne le manque de coloration que l'éclat; mais on ne pourrait obtenir les avantages d'un tel verre qu'à un prix très-élevé. En Angleterre, en France, en Belgique et en Allemagne les matières brutes du verre à glaces fondu sont du sable, de la pierre calcaire, du carbonate ou du sulfate de sodium. [Voici, d'après *E. Péligot*, quelles sont approximativement les proportions dans lesquelles ces matières sont actuellement employées :

Sable	270
Sulfate de sodium	400
Pierre calcaire	400
Charbon	6 à 8
Groisil (calcin, débris de glaces)	500

On ajoute, en outre, une quantité variable d'acide arsénieux et d'oxyde de manganèse.]

Benrath (1869) a trouvé dans le verre à glaces anglais (α) et dans celui d'Aix-la-Chapelle (β) :

	(α)	(β)
Poids spécifique	2,448	2,456
Silice	76,50	78,75
Soude	16,55	15,00
Chaux	6,50	6,50
Alumine et oxyde de fer	0,65	1,75
	100,00	100,00

La description suivante de la fabrication des glaces coulées est donnée d'après le procédé que l'on emploie à Saint-Gobain et à Ravenhead.

La fabrication comprend :

I. La fusion et l'affinage,

II. Le coulage et le recuit,

III. Le polissage, qui comprend : $\left\{ \begin{array}{l} \alpha \text{ le douci ou dégrossissage,} \\ \beta \text{ le savonnage,} \\ \gamma \text{ le polissage proprement dit.} \end{array} \right.$

IV. L'étamage.

¹ En France, la plus grande fabrique de verre à glaces est celle de la Société de Saint-Gobain, dont les usines sont situées à Saint-Gobain, à Cirey, à Chauny et à Montluçon, en France; à Aix-la-Chapelle, à Stolberg et à Waldhof, près Mannheim, en Allemagne. [La France possède en outre quatre autres glaceries, à Recquignies, à Jeumont, à Aniche (Nord) et à Epinay (Seine).] L'Angleterre a des usines à Sainte-Hélène et sur le bord de la Tamise; en Belgique il y a les fabriques de Floreffe et de Sainte-Marie-d'Oignies. L'Allemagne a des manufactures de glaces à Ober-Salzbrunn, près de Waldenbourg (Silésie supérieure), à Grünplan, et enfin à Gelsenkirchen, en Westphalie.

I. *Fusion et affinage*. — Les creusets de fusion et les cuvettes d'affinage sont de formes et de grandeurs très-différentes. Les premiers sont des cônes tronqués à section circulaire et terminés supérieurement par un chapiteau ou calotte. Le chapiteau ou calotte, voûte sphéroïdale ne faisant qu'une seule pièce avec le creuset, est muni à sa base de trois ouvertures semblables à des fenêtres et séparées l'une de l'autre par un arc de 120°. Les *cuvettes d'affinage* sont beaucoup plus petites et plus basses, elles ont la forme de boîtes quadrangulaires et elles sont munies dans le milieu de leur hauteur d'une rainure pour les saisir avec la tenaille à creusets. Le chauffage exige une espèce de houille à très-longue flamme et en gros morceaux. Les creusets de fusion et les cuvettes à affinage ne sont pas placés les uns à côté des autres dans le même four, mais on les chauffe séparément dans deux fours particuliers. Les cuvettes sont ouvertes et contiennent la masse de verre qui est exactement nécessaire pour le coulage d'une glace. Lorsque la composition est fondue, ce qui exige de 16 à 18 heures, la masse est transvasée des creusets dans les cuvettes à affinage. On se sert pour cela de grandes cuillers de cuivre, qui sont fixées à un long manche et qui sont servies par trois hommes. L'affinage dure environ six heures, de telle sorte que, à Ravenhead, où l'on suit un double système de fusion, d'affinage et de coulage, on peut chaque jour couler deux fois, le matin et le soir. Pendant l'affinage les bulles produites dans la masse par le transvasement disparaissent et l'excès de soude se volatilise.

[C'est ainsi qu'on procédait encore partout il y a environ 25 ans, mais maintenant dans la plupart des glacières on supprime le transvasement ou *trejéage* de la masse vitreuse, et la fusion et l'affinage se font dans le même four¹ et la même cuvette. Ce vase offre ordinairement une capacité de 350 à 500 kilogrammes; sa hauteur est de 0^m,75 à 1 mètre, et son épaisseur de 0^m,06 à 0^m,07 pour les côtés, et de 0^m,10 pour le fond; il est tantôt rectangulaire, tantôt rond ou ovale (voy. page 654).]

II. *Coulage et recuit*. — Lorsque la fusion et l'affinage sont effectués, on examine si le verre a les qualités nécessaires pour pouvoir être coulé. Dans ce but, on introduit l'extrémité d'une baguette de fer dans la cuvette et l'on retire un échantillon de la masse vitreuse; si l'échantillon ainsi recueilli file d'abord et prend ensuite par son propre poids la forme d'une poire, on en conclut que la masse a acquis le degré de consistance nécessaire pour le coulage. La cuvette est alors retirée du four, puis saisie au moyen d'une grue et poussée ainsi suspendue en l'air vers la plaque métallique A ou *table à couler* (fig. 189); celle-ci est supportée par les pièces de fonte EE munies des galets r, r, à l'aide desquels elle roule sur des rails, placés parallèlement aux ouvreaux du four à recuire.

Dans les glacières françaises les plaques sont d'un seul morceau de cuivre ou de bronze parfaitement plan et poli, d'une longueur de 4 mètres sur

¹ [Depuis environ dix ans, on a remplacé dans toutes les glacières les anciens fours à grille par les fours à gaz de *Siemens* ou de *Boetius*, dont l'emploi procure, suivant *F. del Marmol* (1875), une économie de combustible de 55 pour 100.]

2^m,25 de largeur et 0^m,12 à 0^m,18 d'épaisseur, afin qu'il ne soit pas déformé par la chaleur (à Saint-Gobain on a une plaque qui pèse 25,000 à 27,500 kilogrammes et qui a coûté 100,000 francs). En Angleterre, la table à couler est en fonte, elle a 0^m,25 d'épaisseur, elle est aplanie au moyen de la machine à raboter et suffisamment grande pour que l'on puisse couler des glaces de 5 mètres de long et de 2^m,80 de large environ. Comme la masse de verre est versée sur la plaque et qu'elle est étendue sur celle-ci au

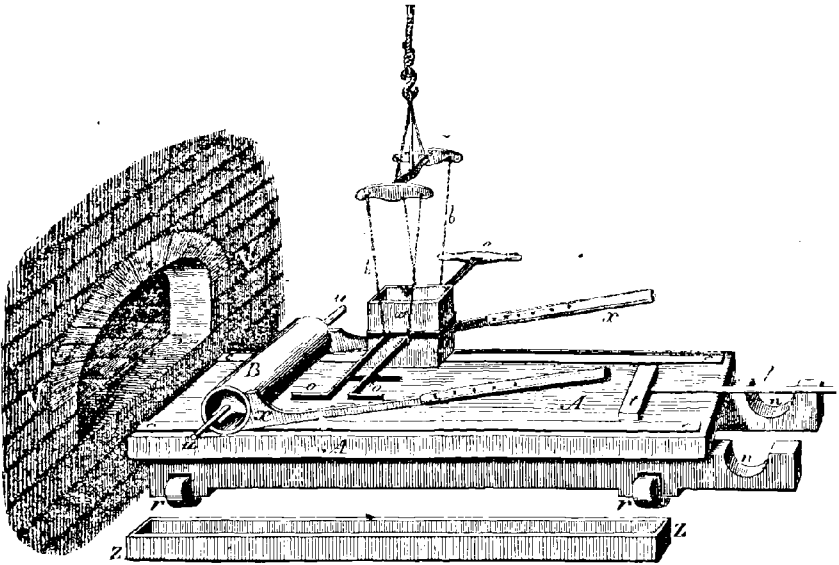


Fig. 189. Table à couler les glaces.

moyen d'un cylindre B d'un poids considérable et également en bronze ou en fonte, le verre se solidifierait si la plaque était froide et ne pourrait pas être soumise à ce traitement. C'est pourquoi il est nécessaire de chauffer la plaque; celle-ci est ordinairement placée à 0^m,80 au-dessus du sol de l'usine. L'épaisseur de la glace est déterminée par des tringles ou règles de cuivre *cc*, qui sont aussi longues que la table. Leur épaisseur est d'au moins 8 millimètres et elle augmente avec la surface de la glace. Ces tringles sont posées sur la table au moment du coulage, leur écartement détermine la largeur et la longueur de la glace. Le cylindre B, qui sert pour étaler la masse de verre sur la table, est en bronze ou en fonte et traversé par un axe *u u*, à l'aide duquel il peut être saisi; il est creux ou massif, parfaitement tourné et d'un poids de 250 à 500 kilogrammes. Tant qu'il n'est pas en activité, il repose dans les gorges *n, n*, dont sont munies les pièces de fonte *EE*. La grue nécessaire pour le maniement de la cuvette rouge est mobile sur une poulie et elle peut être fixée devant chaque four à recuire à la place convenable au moyen d'un crochet et d'un anneau scellé dans le mur. Pour

manœuvrer la table à couler, la cuvette et la grue, en un mot pour effectuer un coulage, il faut cinq hommes. L'opération comprend :

a. L'extraction de la cuvette du four et son transport au-dessus de la table à couler;

b. Le nettoyage de la table et le renversement de la cuvette;

c. Le coulage proprement dit et l'introduction dans le four à recuire.

Lorsque la tuile d'ouveau du four de fusion a été enlevée, la cuvette est saisie par sa rainure avec une grande pince montée sur roues, puis posée sur un petit chariot en fer qu'un ouvrier traîne rapidement au-dessous de la grue. La table à couler est balayée, la masse de verre contenue dans la cuvette est écrémée et celle-ci est nettoyée sur toute sa surface. Une grande tenaille *a*, suspendue à la grue par des chaînes en fer *b, b* saisit alors la cuvette *w* à sa ceinture et l'élève à environ 1 mètre au-dessus de la table. Après quelques oscillations on fait basculer la cuvette, dont le contenu, déjà assez consistant, est vidé immédiatement devant le cylindre B, qui au même instant se met en mouvement, parcourt la table d'une extrémité à l'autre et vient tomber dans les gorges *n, n*. Pendant ce temps, deux mains en cuivre *x, x*, manœuvrées par deux ouvriers suivent le mouvement du cylindre, maintiennent le verre et l'empêchent de déverser ; le verre, qui malgré cette précaution, passe par-dessus les règles *cc* est reçu dans des caisses allongées *ZZ* placées de chaque côté de la table. Avant que le verre soit refroidi, le dernier bord formé de la plaque de verre est recourbé sur une hauteur de 5 à 6 centimètres à l'aide d'une règle en fer *t* munie du manche *l*. Ce bord recourbé sert de point d'appui pour une tige de fer à l'aide de laquelle on pousse dans le four à recuire la plaque de verre qui pendant ce temps s'est solidifiée. Comme la table à couler avait été immédiatement avant le coulage amenée devant l'ouverture V du four à recuire, la plaque de verre se trouve tout près de celui-ci et forme une sorte de continuation avec la sole du four, sur laquelle on a répandu du sable fin ; la plaque de verre peut par conséquent être commodément poussée dans le four et sans que l'on ait à craindre de la voir se plier. Pendant ce temps on retire du four de fusion une autre cuvette qui arrive près de la table à couler au moment où la plaque de verre est poussée dans le four à recuire. Chaque four à recuire ou *carcaise* a deux foyers et peut contenir trois tables de verre. Ils doivent être chauffés exactement à la température de la plaque qui vient d'être coulée. Aussitôt que les trois plaques se trouvent dans le four, on bouche avec soin toutes les ouvertures et l'on abandonne le verre pendant quelques jours au refroidissement spontané. La plaque de verre refroidie est apportée de la carcaise dans l'atelier d'équarrissage, sur une table recouverte de drap, sur laquelle on enlève immédiatement les bords irréguliers avec la règle et le diamant. Les fentes et les fissures superficielles, les bulles et les grains de sable sont marqués à la craie rouge ou blanche et l'on coupe des plaques dont la grandeur dépend de l'étendue des surfaces exemptes de défauts.

III. *Polissage*. — [Le polissage des glaces équarrées comprend trois opérations : le *douci* ou *dégrossissage*, le *savonnage* et le *polissage* proprement dit.

Les deux premières opérations ont pour but de faire disparaître les rugosités et les ondulations produites par le contact du verre avec la table à couler et le passage du rouleau, tandis que le polissage doit rendre au verre la transparence qu'il a perdue par le douci et le savonnage. — 1° *Douci*. Les glaces, scellées avec du plâtre sur une table en fonte ou en pierre, sont usées au moyen de plaques de fonte fixées à un plateau en bois qui reçoit un double mouvement de va-et-vient et de rotation. Pendant que l'appareil est en mouvement, on projette à la surface des glaces du gros sable quartzeux que l'on arrose avec un filet d'eau ; ce sable est ensuite remplacé par du sable plus fin et ensuite par de l'émeri. Lorsqu'un côté est dégrossi, on retourne la glace et on recommence la même opération sur l'autre face. Cet appareil est maintenant remplacé dans un grand nombre de manufactures françaises et étrangères par de nouveaux dispositifs, au moyen desquels l'opération est rendue beaucoup plus rapide. — 2° *Savonnage*. Sur une autre glace fixée sur une table, on fait mouvoir une glace en interposant entre les deux surfaces de la poudre d'émeri délayée avec de l'eau et de plus en plus fine. Ce travail, exécuté autrefois exclusivement à la main, se fait aujourd'hui au moyen d'appareils qui imitent mécaniquement le savonnage manuel et diminuent les frais de main-d'œuvre. — 3° *Polissage*. Les glaces doucies et savonnées sont mates, blanches, dépolies. Par le polissage, elles prennent l'éclat et la transparence qu'elles doivent avoir ; cette opération consiste à frotter les plaques de verre avec des brosses ou polissoirs garnis d'un feutre épais imprégné de colcothar en pâte. L'opération s'effectue à l'aide de machines ; la glace est scellée au plâtre sur une table mobile ayant un mouvement rectangulaire de va-et-vient, tandis que les brosses sont animées d'un mouvement droit perpendiculaire à celui de la table*.]

Par le polissage, les plaques de verre perdent en moyenne la moitié de leur épaisseur, et par suite aussi la moitié de leur poids. Si une glacerie produit chaque année 42,200 mètres carrés de plaques de verre, qui pèsent environ 800,000 kilogrammes, il se perd 400,000 kilogrammes de verre avec au moins 65,000 kilogrammes de soude représentant 135,000 kilogrammes de carbonate de sodium calciné et une valeur en argent de 32,500 francs environ. En mettant en œuvre cette masse de verre perdue de 400,000 kilogrammes, qui s'ajoute aux frais de fusion, de coulage et de polissage, le prix des glaces pourrait s'abaisser à un degré qui augmenterait considérablement le débit et exercerait surtout l'influence la plus favorable sur la fabrication. Malgré cela, cette matière précieuse est rejetée avec les boues provenant du polissage.

IV. *Étamage*. — Après le polissage, les tables de verre qui sont destinées à faire des glaces sont *étamées*, c'est-à-dire munies d'un amalgame d'étain, afin que les rayons lumineux, qui, il est vrai, sont déjà réfléchis en partie par la face antérieure polie du verre, éprouvent une réflexion aussi complète que possible. Le mercure qui sert pour l'étamage des glaces doit être de la

* [Voy. F. del Marmol, De l'état actuel de la fabrication des glaces, in *Revue universelle des Mines*, 1873, p. 271.]

plus grande pureté. L'étain est employé à l'état d'*étain en feuilles*; les feuilles d'étain doivent être faites avec l'étain le plus pur et leur couleur doit se rapprocher de celle de l'argent poli; elles doivent être tout à fait entières¹. L'étamage est simple par lui-même, mais il exige des précautions, de l'exercice et de la propreté. L'étameur pose la glace à étamer sur la table à fourbir revêtue de drap et il enlève au moyen d'un morceau de flanelle et de la cendre de bois toutes les saletés et toutes les matières grasses. La glace est ensuite essuyée avec un tissu de lin et retournée de l'autre côté, qui est nettoyé de la même manière; le côté qui doit être étamé reste tourné en haut, pendant que l'étameur dispose la table à étamer. Il déroule une feuille d'étain, il la coupe de manière qu'elle dépasse le verre de chaque côté de la largeur d'un centimètre et demi, il passe par-dessus une brosse dans toutes les directions, afin d'effacer tous les plis et il étend la feuille sur la table à étamer. Il verse ensuite un peu de mercure par-dessus et à l'aide d'un tampon de drap il étend le métal sur toute la surface de la feuille, qui est ainsi rendue unie (*imbibition, mouillage*). On place la pierre à étamer dans une position tout à fait horizontale, on verse sur la feuille autant de mercure qu'elle en peut retenir par adhésion, sans que le métal déborde. Pour une glace de 5 à 4 mètres carrés il faut 75 à 100 kilogrammes de mercure qui forment une couche de quelques millimètres. Lorsque la pellicule terne du métal a été enlevée vers le bord antérieur, la glace est poussée par un de ses angles sur un morceau d'étoffe tendue, qui enlève les dernières particules de poussière, de manière qu'elle glisse entre la surface du mercure et la feuille. On pousse assez lentement pour que l'angle demeure toujours plongé dans le mercure. L'état impur de la surface du mercure devient de cette façon sans action nuisible. La glace flotte alors sur le mercure en excès, qui doit être enlevé par pression. Lorsque la glace a été chargée avec des poids, on donne à la pierre à étamer une légère inclinaison. La glace est ainsi abandonnée à elle-même pendant au moins 24 heures, afin que l'étamage acquière une certaine solidité (afin qu'il sèche). Le verre est ensuite enlevé de la table à étamer et porté sur le tréteau à sécher, où on le place sur des lattes, le côté étamé tourné en haut; en outre, on donne à la glace une inclinaison qui est un peu plus grande que celle qu'elle avait sur la pierre. On augmente de plus en plus l'inclinaison, jusqu'à ce qu'enfin la glace se trouve dans une position perpendiculaire. Les glaces restent de 8 jours à 3 semaines dans cette position, 50 décimètres carrés de glace exigent 2 kilogrammes à 2 kilogrammes et demi d'amalgame. Celui-ci se compose d'environ 23 parties d'étain et de 77 parties de mercure.

¹ C. Stölzel, de Munich, a trouvé dans quelques échantillons de feuilles d'étain comme celles que l'on emploie à Nuremberg et à Fürth :

Étain	97,60	97,81	98,47
Cuivre	2,16	1,23	0,38
Plomb	0,04	0,76	0,84
Fer	0,11	0,10	0,12
	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	99,91	99,90	99,81

Glaces argentées. — Dans ces derniers temps on a souvent essayé d'*argenter* les glaces au lieu de les étamer avec l'amalgame d'étain. Le procédé de *Drayton* recommandé en 1844 est le suivant. On dissout 52 grammes d'azotate d'argent dans 64 grammes d'eau et 16 grammes d'ammoniaque liquide et l'on ajoute à la solution filtrée 108 grammes d'alcool d'un poids spécifique de 0,842 et 20 à 30 gouttes d'essence de cassia. Lorsque la glace à argenter a été placée horizontalement, on l'entoure avec du mastic de vitrier de manière que le liquide puisse former sur la surface du verre une couche haute de 5 à 10 millimètres. Après avoir versé sur le verre poli et nettoyé ce *liquide argenteur* (n° 1), on fait tomber sur différents endroits de la glace couverte par le premier liquide 6 ou 12 gouttes de *liquide réducteur* (n° 2), qui se compose de 1 volume d'essence de girofle et de 5 volumes d'alcool. Plus on emploie d'essence de girofle, plus l'argent se sépare facilement; la précipitation ou le dépôt exige cependant deux heures, ce qu'un ouvrier un peu exercé peut facilement obtenir dans cet espace de temps. Le liquide en partie désargenté peut être, après filtration, employé de nouveau pour l'argenter. Pour chaque décimètre carré de glace on emploie environ 9 décigrammes d'azotate d'argent. Pour fabriquer des glaces sans défaut (mais qui malheureusement ne se conservent pas longtemps)¹, *v. Liebig* emploie une solution ammoniacale d'azotate d'argent mélangée avec de la potasse ou de la soude caustique et à laquelle on a ajouté une solution aqueuse de sucre de lait. On prépare une solution ammoniacale d'azotate d'argent qui contient dans 200 centimètres cubes d'eau 10 grammes d'azotate d'argent fondu, on y ajoute plus d'ammoniaque qu'il n'en faut pour obtenir une solution claire, puis 450 centimètres cubes d'une lessive de soude du poids spécifique de 1,035. On redissout le précipité produit en ajoutant de l'ammoniaque; on porte le volume du mélange à 1,450 centimètres cubes, on ajoute assez de solution d'argent étendue pour qu'il se forme un précipité gris persistant et enfin on étend avec de l'eau jusqu'à 1,500 centimètres cubes. Un peu avant de s'en servir, on mélange ce liquide avec 1/6 ou 1/8 de son volume d'une solution de sucre de lait, qui contient 10 parties en poids d'eau et 1 partie de sucre. La glace à argenter est suspendue dans le vase rempli avec le liquide argenteux de manière que la surface du verre plonge entièrement dans le liquide et qu'elle soit distante du fond du vase d'au moins 0^m,015. La réduction commence immédiatement, la glace paraît d'abord noire, mais bientôt elle devient miroitante. La détermination du poids de la couche d'argent précipitée sur une glace a donné 0 gr. 0047 pour 226 centimètres carrés, 1 mètre carré exige par conséquent 2 gr. 216 d'azotate. La glace argentée est lavée avec de l'eau distillée chaude et séchée dans un lieu chaud. Une fois sèche, la couche d'argent adhère si solidement au verre, qu'elle ne peut être que difficilement enlevée et qu'elle peut même être bien polie avec du rouge anglais fin et du velours. Lorsque la glace est terminée, il est convenable, avant de l'encadrer, de recouvrir la couche d'argent avec

¹ D'après *Carey Lea* (1866), l'argenterie du verre serait plus belle et plus uniforme si elle était exécutée en présence de la lumière solaire directe.

un vernis, ou encore mieux de la cuivrer par l'électricité. *Löwe* emploie pour l'agenture des glaces de l'azotate d'argent, du sucre de fécule et de la potasse; *A. Martin*, du nitrate d'argent, de l'ammoniaque, de la potasse et du sucre de canne interverti par l'acide azotique; *Petitjean* de l'oxyde d'argent, de l'ammoniaque et de l'acide tartrique. *F. Böhle* (de Görlitz) se sert d'acide oxytartrique à la place de l'acide tartrique.

[Les glaces argentées offrent toujours une teinte jaunâtre, et les émanations sulfhydriques finissent toujours par noircir la couche d'argent, malgré le vernis qui la recouvre. Afin de faire disparaître ces défauts, *Lenoir* (1876) soumet les glaces argentées à l'amalgamation, qu'il pratique de la manière suivante : La glace argentée, par l'un des procédés qui viennent d'être indiqués, est lavée, puis arrosée avec une solution étendue de cyanure de mercure et de potassium. L'argent déplace une partie du mercure et rentre partiellement en dissolution; le reste de l'argent donne naissance à un amalgame plus blanc et bien plus adhérent que l'argent lui-même. La transformation est instantanée.]

Doreur du verre. — Pour dorer le verre on emploie, d'après *Schwarzenbach*, de Berne, une solution étendue d'aurate de sodium, que l'on réduit avec une solution saturée de gaz des marais (éthylène) dans l'alcool.

Glaces platinées. — D'après le procédé proposé par *Dodé*, on emploie le platine pour recouvrir le verre à glaces dans le but d'obtenir des *miroirs platinés*. Les Français *Creswell* et *Tavernier* ont déjà monté une fabrique pour ce nouvel article. Jusqu'à présent on avait vu le platine employé seulement pour l'ornementation de la porcelaine; l'application de ce métal sur de grandes surfaces réfléchissantes n'était pas par conséquent éloignée. Pour ce nouvel article, de même que pour la porcelaine, la surface métallique réfléchissante se trouve directement sur le verre auquel elle est unie d'une manière inséparable par l'action de la chaleur, et elle n'a pas besoin de plaque de verre pour la protéger. La cuisson est un travail facile : du chlorure de platine broyé avec de l'essence de lavande est étendu à l'aide d'un pinceau sur la plaque de verre, qui après la dessiccation est chauffée dans un moufle, et la glace est faite. Le bon marché de ces glaces tient surtout à cette circonstance que l'on peut employer pour leur confection toutes les plaques de verres défectueuses, qui doivent être rejetées dans la fabrication ordinaire, lorsqu'elles ne peuvent être polies que d'un côté. La face postérieure peut être conformée comme on veut, et il importe peu que les deux faces du verre soient parallèles. Du reste, la minceur de la couche de platine produit cela de particulier que ces glaces, tout en faisant l'effet d'une bonne glace lorsqu'on se regarde en face, laissent cependant passer la lumière et qu'on peut voir à travers sans être vu. A Paris on emploie déjà beaucoup le verre platiné dans les magasins et les appartements.

Verre creux.

Fabrication des bouteilles, des tubes, des ballons, des cornues, etc.
— La fabrication du verre creux a pour objet la confection de toutes les espèces

de *vases* destinés à la conservation des liquides. Cette fabrication emploie le *verre vert commun* (verre à bouteilles), qui est d'une couleur plus ou moins foncée et plus ou moins pur, ou bien le *verre blanc fin* ou enfin le *cristal*. On fait avec le verre vert commun des bouteilles ainsi que des fioles à médecine, des cornues et des ballons. Cependant, comme les bouteilles appartiennent aux objets de verre les plus recherchés, et qu'en outre un verre foncé, presque opaque, en couches épaisses, convient pour leur confection, la fabrication des bouteilles est fréquemment l'objet d'une industrie toute spéciale. Le travail du verre blanc fin fournit toutes les espèces de verres à boire, de carafes, ainsi que des plateaux, des soucoupes, des vases, des lustres, etc. Avec le cristal on fabrique tous ces objets comme avec le verre blanc, *seulement à un degré de perfection plus grand*. Cette dernière branche de la fabrication du verre, dans laquelle l'élément artistique est prépondérant, constitue la *gobeloterie*.

Dans la composition pour le verre à bouteilles ordinaire il entre du sable, du carbonate de potassium ou de sodium, des cendres lessivées (charrées), des cendres neuves, du sulfate de sodium, du sel marin, de la chaux ayant servi à l'épuration du gaz, de la chaux ordinaire, de l'argile, des scories, du basalte et d'autres minéraux feldspathiques. Pour les fioles à médecine on prend des matériaux exempts de fer, qui pour le verre creux blanc doivent être encore plus purs. Si pour la fabrication du verre à bouteilles les matières n'ont pas besoin d'être choisies avec autant de soin que pour les espèces plus fines, elles doivent cependant être choisies convenablement à cause de la résistance que ce verre doit offrir à la pression pour les liquides mousseux et contre l'action des acides; elles doivent en outre être très-bien fondues et le verre lui-même doit être travaillé et recuit avec attention.

Pour fabriquer des chopes à bière et autres articles analogues en verre blanc creux, on prend dans la verrerie de *J. Fahdt*, à Dresde (1873), la composition suivante :

Sable blanc.	500 kilogr.
Soude calcinée (à 80 pour 100).	170 —
Potasse calcinée (à 90-92 pour 100).	12 1/2 —
Creie de Danemark.	57 —
Oxyde de nickel.	12 gram.

La durée de la fusion est de dix-sept heures dans les fours à gaz de *Siemens*.

[En Belgique (province de Charleroi) on fait usage du mélange suivant pour bouteilles :

Sable du pays	500 kilogr.
Sulfate de sodium.	750 —
Cendre de tourbe.	1,000 —
Carbonate calcaire	250 —
Tessons de bouteilles	2,500 —

Dans une verrerie à bouteilles des environs de Lyon, on emploie :

Sable du Rhône	500 kilogr.
Carbonate calcaire	50 —
Sulfate de sodium	40 —
Charbon en poudre.	30 —

Suivant la proportion du fer contenu dans le sable on obtient, avec ce mélange, un verre à teinte claire, foncée ou brune.]

L'analyse de différentes espèces de verres creux a donné les résultats suivants :

Poids spécifique.	2,47	2,48	2,47	2,3	2,4	
Acide silicique.	74,71	74,66	75,94	74,37	74,26	
Potasse	—	4,52	—	12,48	—	
Soude.	15,74	11,01	15,45	5,42	14,6	
Chaux.	8,77	0,15	8,01	9,02	8,60	
Alumine.	0,45	0,88	0,90	0,71	2,52	
Oxyde de fer.	0,14					0,58
Oxyde de manganèse.	0,21					
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	

Les détails de la confection des différents objets de verre creux sont extrêmement variés, suivant la différence des formes qui doivent être données au verre amené à consistance convenable, et on ne peut ici en donner que quelques exemples. La fabrication des *bouteilles vertes*⁴ s'effectue de la manière suivante : dès qu'une quantité suffisante de verre a été réunie au bout de la canne, le souffleur appuie la masse de verre sur le mabre et il roule sa

partie antérieure à droite et à gauche, il souffle aussi de temps en temps dans le tube, en ayant soin que le verre acquière tout autour de la cavité ainsi formée la même épaisseur et qu'il prenne la forme *a* (fig. 190). Le verre adhérent à la canne est maintenant introduit dans l'ouvreau pour y être réchauffé, puis la canne tournée tantôt à droite tantôt à gauche, afin que la masse vitreuse ne se déforme pas ; lorsque celle-ci est suffisamment chaude, le finisseur relève la canne verticalement et il souffle dans le tube en lui imprimant un mouvement d'oscillation ; le ventre de la masse qui avait primitivement la forme d'une poire s'élargit et prend la forme *b*. La masse de verre est ensuite introduite dans le moule de bois *cd* (voy. aussi fig. 191) et soufflée fortement ; à mesure que le verre soufflé se rapproche des parois du moule, l'ouvrier tire la canne par en haut, afin que le col de la bouteille conserve sa forme et se confonde insensiblement avec le ventre du vase. La bouteille est ensuite retirée du moule, on imprime à la canne quelques mouvements d'oscillation à droite et à gauche, afin que le col encore

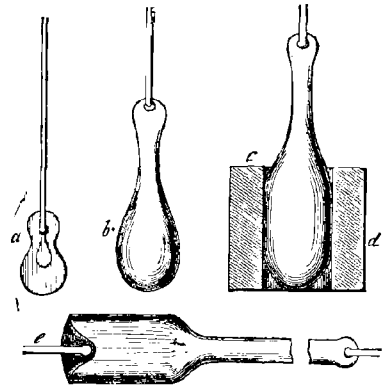


Fig. 190. — Différentes phases de la fabrication d'une bouteille.

⁴ [Il existe en France 70 verreries où l'on fabrique des bouteilles; la valeur annuelle ainsi produite peut, d'après H. de Fontenay (1877), être estimée en moyenne à 40 millions de francs.]

un peu liquide s'allonge et prend la forme convenable. Afin de donner au fond et au goulot la forme usitée, on chauffe de nouveau de manière

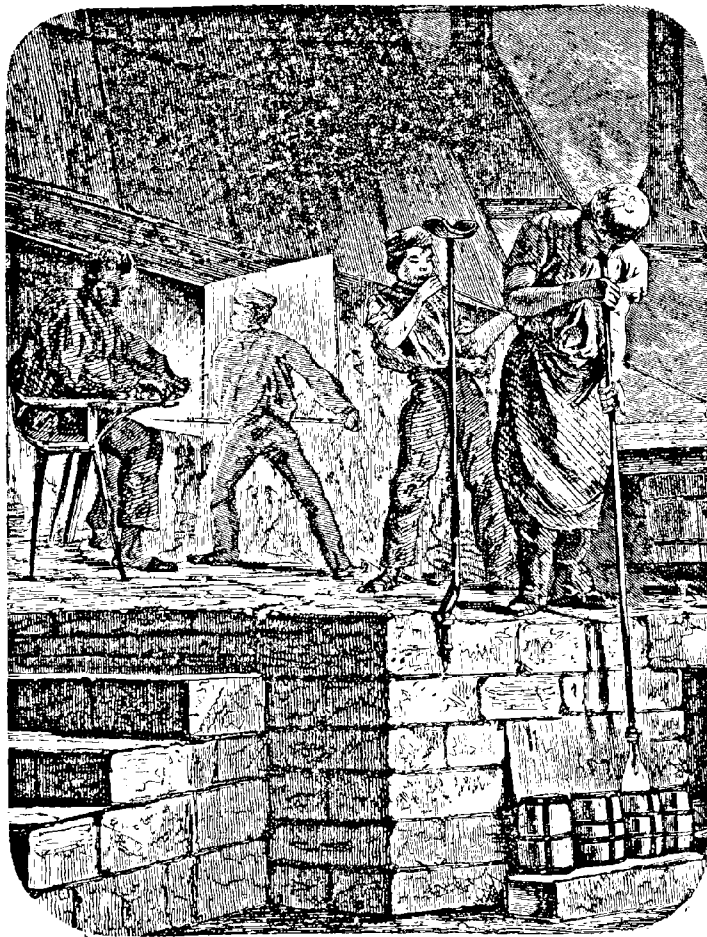


Fig. 191. — Fabrication des bouteilles,

que le fond seul soit rouge ; pendant ce temps un aide chauffe une tige de fer (le *pontil*), à la pointe de laquelle est fixé un peu de verre. Avec une



Fig. 192. — Pince à bouteilles.

certaine dextérité l'aide appuie son pontil au centre du fond en le poussant un peu en dedans (voy. *e*, fig. 190). La canne est ensuite détachée du col,

l'extrémité détachée est portée au feu, le bord de la bouteille est façonné à l'aide du râcloir et le col est entouré avec un peu de verre, de façon à former la *bage*. Pendant que le souffleur commence une nouvelle bouteille, l'aide porte celle qui est terminée dans le four à recuire et au moyen d'un léger choc il sépare le pontil de la bouteille. Depuis quelque temps on emploie, à la place du pontil, la *pince à bouteilles* représentée par la figure 192. [On se sert également d'une pièce particulière pour former le col et la bague des bouteilles champenoises, dont le goulot doit être parfaitement dressé.]

La manière dont on souffle un *ballon* peut être déduite de ce qui précède ; si l'ouvrier, pendant le soufflage, élève le ballon au-dessus de sa tête, la portion renflée s'incline d'un côté et il se forme une *cornue* (voy. *a* et *b*, fig. 193).

Pour la confection des *gobelets de verre* (vases à précipiter) on souffle d'abord un ballon avec des parois aussi minces que possible (fig. 194, A), on fixe ensuite celui-ci à un pontil et on le détache de la canne. L'extrémité détachée est chauffée, coupée avec les ciseaux (B), élargie et retournée (C). Ces espèces de go-

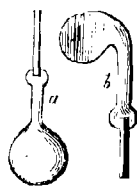


Fig. 195. — Fabrication d'une cornue.

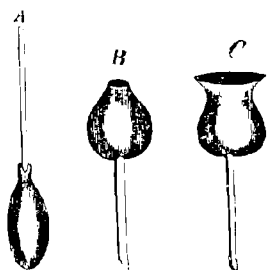


Fig. 194.

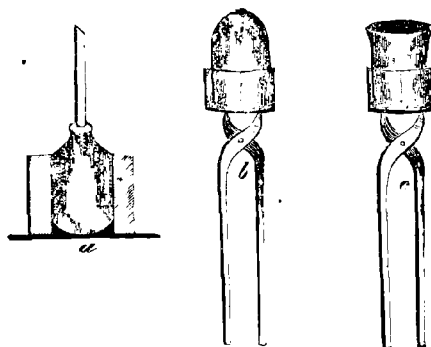


Fig. 195.

Fabrication des gobelets de verre.

belets ont en dessous une petite masse de verre à surface anguleuse, qui se détache facilement du vase aux changements de température. C'est pourquoi on a maintenant l'habitude de souffler les gobelets de verre dans des moules avec des parois droites (fig. 195, *a*) et de les terminer dans des pinces (*b* et *c*).

Pour fabriquer des *tubes de verre*, on souffle d'abord un petit ballon, auquel un pontil est fixé par l'extrémité opposée à l'orifice de la canne par un aide, qui marchant à reculons s'éloigne aussi rapidement que possible. Pour les tubes tant soit peu épais l'ouvrier doit, pendant l'étirage, souffler continuellement et faire tourner la canne et par suite le verre. On cesse d'étirer, lorsque le tube a l'épaisseur convenable, et il offre alors la forme suivante

(fig. 196). Le tube achevé est posé sur le sol, afin de redresser sa courbure, et après le refroidissement on le coupe en morceaux longs de 1^m,20 à 1^m,80.



Fig. 196. — Fabrication des tubes de verre.

Les *baguettes de verre* se font de la même manière, seulement on se dispense de souffler la masse de verre.

Verre moulé.

Fabrication des objets de verre par moulage. — Sous le nom de *verre moulé*, on désigne tous les objets de verre enjolivés dans des moules, bien qu'on doive aussi dans ce cas s'aider du soufflage. Les moules de laiton gravés se composent de deux ou plusieurs pièces. Les objets avec une ouverture étroite et une cavité profonde sont soufflés dans ces moules exactement comme le verre creux ordinaire. Pour mouler les objets en forme de coupe on dépose la masse de verre ayant la consistance convenable dans la moitié inférieure du moule et à l'aide de la moitié supérieure on presse fortement par-dessus; le verre en excès s'écoule alors par des orifices particuliers ou bien il déborde sur les côtés. On prépare de la même manière du verre massif, comme des appuis-couteaux, etc. Les enjolivements produits par pression sont fréquemment plus corrects que ceux qui sont taillés et ils coûtent beaucoup moins; mais il leur manque la vivacité des arêtes ainsi que la surface miroitante propres aux objets taillés. On a cherché dans ces derniers temps à faire disparaître ce défaut en employant, à la place des moules gravés en facettes, qui devaient imiter la taille dite en brillant, des moules imitant la taille en coquille, ce qui donne aux objets des surfaces striées et polies. Lorsque le verre sort du moule il a généralement des surfaces brillantes, qui atteignent leur plus haut degré de perfectionnement sous l'influence d'un léger polissage.

Verre soluble et stéréochromie.

Verre soluble¹. — On désigne sous le nom de *verre soluble* un *silicate alcalin* soluble dans l'eau. *Van Helmont* savait dès 1640 qu'une combinaison obtenue en fondant du sable siliceux avec beaucoup d'alcali, tombait en déliquescence à l'air humide. *Glauber* apprit en 1648 à préparer la même combinaison avec de la silice et du sel de tartre (carbonate de potassium) et il lui donna le nom de *liqueur de cailloux*. *V. Fuchs* a découvert en 1825 une combinaison d'acide silicique et de potasse, dans laquelle la silice est prépondérante, mais qui n'est pas déliquescence à l'air; cette combinaison est connue sous le nom de *verre soluble* et elle a été l'objet d'applications importantes.

¹ *R. Biedermann* a donné récemment, dans son rapport sur l'exposition de Vienne (1873), une description complète de l'état actuel de la question du verre soluble (voy. *Moniteur scientifique*, année 1876, p. 1108).

On distingue quatre espèces de verres solubles :

- a. Verre soluble de potassium,
- b. Verre soluble de sodium,
- c. Verre soluble double,
- d. Verre soluble fixateur.

On prépare le *verre soluble de potassium* en fondant ensemble 45 parties de poudre de quartz ou de sable quartzeux pur, 3 parties de poudre de charbon de bois et 34 parties de carbonate de potassium, et l'on dissout la masse fondue et pulvérisée dans l'eau bouillante. On détruit l'effet nuisible du sulfure de potassium qui peut se trouver dans le liquide en faisant bouillir celui-ci avec de l'oxyde de cuivre ou de la litharge. L'addition du charbon est destinée à expulser complètement l'acide carbonique par transformation en oxyde de carbone et en outre à hâter la fusion. L'acide carbonique qui reste exerce toujours une action nuisible sur le verre soluble. On obtient le *verre soluble de sodium* avec 45 parties de poudre de quartz, 25 parties de carbonate de sodium calciné et 5 parties de charbon, ou d'après *Buchner*, d'une manière moins coûteuse, avec 100 parties de poudre de quartz, 60 parties de sulfate de sodium calciné et 15 ou 20 parties de charbon. *Kuhlmann* prépare le verre soluble de sodium en dissolvant dans une chaudière de fer sous une pression de 7 à 8 atmosphères de la poudre de silex pyromaque dans une lessive de soude concentrée. D'après *Liebig*, on peut d'une manière tout à fait avantageuse employer, à la place du silex pyromaque, le tripoli (terre à infusoires), qui se compose de carapaces siliceuses d'infusoires. [Suivant *F. Capitaine* (1877), il faut pour obtenir un produit incolore avec la terre à infusoires, soumettre préalablement celle-ci à une calcination, afin de détruire les matières organiques qu'elle renferme; la dissolution de la terre (2,8 parties) est ensuite effectuée avec la lessive alcaline (contenant 1 p. de soude ou 1,15 p. de potasse) dans un digesteur, où l'on fait arriver pendant 3 heures un courant de vapeur d'eau sous une pression de 5 atmosphères.] Le *verre soluble double* (combinaison de verre soluble de potassium et de verre soluble de sodium) peut être préparé, d'après *Döbereiner*, en fondant ensemble 152 parties de poudre de quartz, 54 parties de carbonate de sodium calciné et 70 parties de carbonate de potassium, ou d'après *v. Fuchs* avec 100 parties de poudre de quartz, 28 parties de carbonate de potassium purifié, 22 parties de carbonate de sodium calciné et 6 parties de poudre de charbon de bois. On peut en outre l'obtenir : 1° en fondant ensemble du sel de Seignette (tartrate double de sodium et de potassium $C^2H^2KNaO^6, 4H^2O$) et du quartz; 2° avec un même nombre de molécules de nitrate de potassium et de nitrate de sodium et de quartz; 3° avec du bitartrate de potassium purifié, de l'azotate de sodium et du quartz. Il est beaucoup plus fusible que les précédents. Pour les usages industriels on peut aussi mélanger :

3 volumes de solution concentrée de verre soluble de potassium	—	—	de verre soluble de sodium.
avec 2	—	—	

Sous le nom de *verre soluble fixateur*, *v. Fuchs* désigne un mélange de verre soluble de potassium complètement saturé par la silice avec du silicate de sodium basique (liqueur de cailloux de sodium obtenue en fondant ensemble 3 parties de carbonate de sodium calciné et 2 parties de poudre de quartz); il est seul et uniquement employé pour la fixation des couleurs dans la stéréochromie.

Le verre soluble à l'état de poudre fine donne par ébullition dans l'eau la dissolution, qui est connue sous le nom de *verre soluble préparé*. Cette dissolution se rencontre dans le commerce à 33° et à 66°, désignation qui indique que dans le premier état elle contient dans 100 parties en poids 33 parties en poids de verre soluble solide et 67 parties d'eau. Il résulte de là que dans une dissolution à 40° la richesse en eau est égale à 60 et que dans une dissolution à 66° elle s'élève à 34. Les acides, même l'acide carbonique, décomposent la solution de verre soluble et en séparent la silice sous forme de gelée; par conséquent elle doit être conservée dans des vases bien bouchés.

Le verre soluble est l'objet d'applications industrielles nombreuses et importantes. Il a été employé pour la première fois au théâtre de Munich comme *préservateur de l'incendie*, parce que appliqué sur des objets de bois, sur la toile et sur le papier il s'oppose à leur combustion. On ajoute à la solution de verre soluble une substance incombustible quelconque, comme de l'argile, de la craie, de la cendre d'os, de la poudre de verre (de verre plombeux notamment), de la poudre de scories de haut fourneau ou de feux d'affineries, du spath fluor, du feldspath, etc. Le verre soluble à 55° est, pour la première couche, étendu avec le double de son poids d'eau de pluie. On donne plusieurs couches et avant d'en appliquer une nouvelle on laisse bien sécher chacune d'elles, ce qui exige au moins 24 heures. Pour les autres couches on se sert d'une solution plus forte, composée de parties égales en poids de verre soluble à 55° et d'eau de pluie. Le bois, la toile, le papier, etc., qui ont été enduits plusieurs fois avec du verre soluble, ne s'enflamment plus, ils ne font que se carboniser, en outre, ils deviennent plus durables. Du bois qui est exposé aux influences atmosphériques ou bien qui se trouve dans un lieu humide où l'air ne peut pas se renouveler est conservé par un enduit de verre soluble et préservé contre les champignons et la piqûre des vers.

Une des propriétés les plus précieuses et les plus importantes au point de vue industriel du verre soluble est celle qu'il possède d'unir et de coller. C'est pourquoi il sert pour donner aux corps poreux de la compacité et une cohésion plus grande, pour unir les fragments de corps brisés, etc., et sous ce rapport il n'a pas encore reçu les applications variées dont il est susceptible. A ce point de vue il peut être comparé avec la colle et l'on pourrait lui donner le nom de *colle minérale*. La *craie* donne avec une solution de verre soluble une masse très-compacte, qui par la dessiccation acquiert presque la dureté du marbre et résiste à l'influence de l'eau et des autres agents atmosphériques. Dans ce cas, il n'y a aucune action réciproque, aucune transformation des éléments ayant pour résultat la production de silicate de calcium et de

carbonate de potassium ; le durcissement est seulement un effet de la force adhésive ou bien il a lieu par suite de la formation d'une faible combinaison chimique directe, c'est-à-dire sans qu'il se produise de décomposition mutuelle, entre le verre soluble et le carbonate de calcium. [Suivant *E. Pélilot*, il se produit dans les pores de la craie, sous l'influence de l'acide carbonique de l'air, un dépôt de silice qui durcit en se desséchant et donne à la matière poreuse un autre état d'agrégation, et le carbonate alcalin formé en même temps serait entraîné ou resterait emprisonné dans la pierre.] La *dolomite* semble être encore supérieure au carbonate de calcium au point de vue de la force adhésive. Le *phosphate de calcium* (cendre d'os) produit avec le verre soluble une masse très-compacte, sans donner lieu à une action chimique ou à une transformation des éléments. Le verre soluble broyé avec de la *chaux éteinte* se solidifie rapidement et sèche lentement en donnant une masse assez dure ; dans ce cas il se forme du silicate de calcium et la potasse est séparée. L'*oxyde de zinc* (blanc de zinc) et la *magnésie* agissent très-énergiquement sur le verre soluble ; l'action est évidemment chimique, parce que la silice, avec une partie de la potasse, s'unit à la magnésie ou à l'oxyde de zinc et en même temps il se forme un peu de carbonate de potassium. Le *plâtre* broyé avec du verre soluble se prend immédiatement en masse et pendant la dessiccation sa surface se recouvre très-promptement d'efflorescences de sulfate de potassium ou de sodium ; après la dessiccation la masse est à peine plus solide que le plâtre ordinaire. Cette manière dont se comporte le plâtre au contact du verre soluble montre nettement qu'on ne peut pas imprégner avec le verre soluble les objets de plâtre, pour les rendre plus compactes et plus inaltérables à l'air, parce que à cause de cette solidification subite le verre soluble ne peut pas pénétrer ces objets. L'emploi du verre soluble pour *enduire* au pinceau les pierres et les murs crépis, afin d'empêcher leur altération sous l'influence des agents atmosphériques, pour préparer des *ciments* et des *pierres artificielles*, constitue une application importante de cette substance. Les pierres artificielles (préparées pour la première fois en grand par *Ransome*) sont de plus en plus employées en Angleterre, aux Indes et en Amérique. Pour les obtenir on prépare une masse plastique en mélangeant du sable avec une solution de silicate de sodium, on comprime cette masse dans des moules et on la plonge dans une solution de chlorure de calcium. Le silicate de calcium formé au contact de cette solution soude les grains de sable entre eux, tandis que le chlorure de sodium reste en dissolution et est complètement éliminé par des lavages. Le verre soluble mérite aussi d'être signalé comme *ciment* pour coller la pierre, le verre et la porcelaine. Les silicates alcalins ont été aussi employés dans ces derniers temps pour préparer des *objets xyloplastiques* en imprégnant avec le verre soluble du bois désagrégé par l'acide chlorhydrique. Le verre soluble de sodium est employé maintenant en grandes quantités dans la préparation de certains *savons*. On s'en sert dans la *fabrication du verre*, pour l'*encollage* des tissus de coton, dans l'*impression des étoffes* (comme succédané de l'albumine pour la fixation des couleurs). [Enfin depuis quelque

temps le silicate de potassium (exempt de silicate de sodium) est employé en chirurgie pour la contention des fractures⁴, à la place de l'amidon, de la dextrine ou du plâtre; on se sert dans ce but d'une solution visqueuse marquant 35° B. *Kuhlmann* prépare des peintures dans lesquelles les huiles et les essences ordinairement usitées sont remplacées par le silicate de potassium; la base de ces peintures est le blanc de baryte mélangé avec des matières colorantes inaltérables au contact du silicate alcalin (outremer, sulfure de cadmium, ocre, oxydes de manganèse et oxyde vert de chrome). Appliquées au pinceau sur la pierre, le bois, le verre, les métaux, les peintures ainsi préparées adhèrent très-solidement, durcissent rapidement, sont inaltérables à l'air et à l'eau, et au point de vue de l'hygiène ne présentent pas les inconvénients des couleurs à la céruse, à l'huile ou à l'essence.]

Stéréochromie. — Une des applications les plus intéressantes et les plus importantes du verre soluble est sans contredit l'emploi de cette substance pour une nouvelle espèce de peinture murale ou monumentale, à laquelle *v. Fuchs* a donné le nom de *stéréochromie* (στερεός, solide, durable, et χρώμα, couleur). Dans cette espèce de peinture, qui a été mise en pratique et perfectionnée par *v. Kaulbach*, le verre soluble constitue le moyen fixateur des couleurs et leur fond. Dans la stéréochromie ou la peinture murale ou monumentale sur *fond de mortier*, le fond, c'est-à-dire sur le crépi, comprenant le *fond inférieur* et le *fond supérieur*, doit être l'objet d'un soin tout particulier. Il est essentiel de donner au fond dans toute son épaisseur une dureté égale à celle de la pierre et de faire en sorte qu'il se confonde pour ainsi dire avec le mur. Le premier crépi ou fond inférieur est fait avec un mortier de chaux. Non-seulement on laisse bien sécher ce crépi, mais encore on l'abandonne plusieurs jours à l'action de l'air, afin qu'il puisse en absorber l'acide carbonique. Lorsque le mortier est complètement sec, on emploie le verre soluble, avec lequel on l'imbibe. On se sert du verre soluble de sodium ou du verre soluble double, que l'on mélange avec du silicate de sodium basique (liqueur de cailloux de sodium), en quantité telle que le liquide ne soit pas opalescent, mais tout à fait clair. Lorsque le fond inférieur a été solidifié de cette manière, on fait le *fond supérieur*, qui doit recevoir la peinture; ce fond, analogue au fond inférieur, doit former sur celui-ci une couche d'une ligne d'épaisseur environ et avoir une surface aussi plane que possible, et lorsqu'il est sec on le frotte avec un grès fin, afin d'enlever la couche mince de carbonate de calcium, qui s'est formée pendant la dessiccation et qui empêcherait l'absorption de la solution de verre soluble, et afin de donner en même temps à la surface la rudesse nécessaire. Dès que le fond inférieur est bien sec, on l'imprègne avec du verre soluble, afin de lui donner la consistance convenable, et qu'il se confonde avec le fond sous-jacent. Sur le fond supérieur tout à fait sec, on applique les couleurs simplement avec de l'eau pure, en arrosant fréquemment le mur avec ce liquide. Il ne reste plus maintenant qu'à fixer les couleurs, ce

⁴ D'après *J. Regnaud*, on a consommé pour cet usage, en 1873, dans les hôpitaux de Paris, 2,23 kilogr. de silicate de potassium]

à quoi est destiné le *verre soluble fixateur* mentionné plus haut. Mais comme les couleurs n'adhèrent que très-faiblement, et qu'elles ne permettent pas l'emploi du pinceau, le verre soluble est projeté sur la peinture sous forme d'une poudre fine ou d'un brouillard au moyen d'un pulvérisateur imaginé par *Schlotthauer* et perfectionné par *v. Pettenkofer*. Lorsque les couleurs sont bien fixées, la peinture est faite. Pour terminer, on la lave au bout de deux jours avec de l'esprit-de-vin, qui enlève les saletés et la poussière ainsi qu'un peu d'alcali mis en liberté. Comme fond de peinture, *v. Fuchs* recommande un mortier de verre soluble consistant en un mélange d'une dissolution de verre soluble avec du marbre pulvérisé, de la dolomie, du sable quarzeux et de la chaux délitée. Comme couleurs stéréochromiques, on emploie : blanc de zinc, vert de chrome (oxyde de chrome), vert de cobalt (vert de Rinmann), rouge de chrome (chromate de plomb), jaune de zinc, oxyde de fer (rouge clair, rouge foncé, violet et brun), sulfure de cadmium, outremer, ocre (ocre clair, ocre chair, ocre d'or), terre de Sienne, ombre, etc. Le cinabre doit être rejeté, parce qu'à la lumière il devient brun et enfin tout à fait noir. L'outremer de cobalt paraît beaucoup plus clair après la fixation, et pour cette raison il n'est pas employé dans la stéréochromie.

La stéréochromie doit être considérée comme un mode de peinture tout à fait nouveau, en tant qu'elle emploie un moyen fixateur différent de celui qui est usité dans toutes les espèces de peinture; ce qui la distingue, abstraction faite de la perfection artistique, c'est le fond sur lequel elle est appliquée, fond qui la rend apte à se conserver sous toutes les latitudes et à résister à un grand nombre d'influences nuisibles (fumée, vapeurs acides, brusques variations de température, grêle, etc.), qui altéreraient les fresques. L'emploi du verre soluble comme moyen fixateur, qui non-seulement donne de la solidité au fond de peinture, mais encore confond et silicifie pour ainsi dire les couleurs avec celui-ci, constitue le caractère essentiel de ce mode de peinture de beaucoup supérieur à la peinture à fresques, dont le fond est du mortier de chaux ordinaire.

VERRE PLOMBEUX.

Cristal¹. — Sous le nom de *cristal*, on désigne maintenant généralement un verre de potassium plombeux. On comprenait autrefois sous ce nom le verre de potassium et de calcium commun (de Bohême), qui maintenant est aussi quelquefois appelé *cristal léger*, pour le distinguer du *cristal plombeux lourd*.

Le cristal a été préparé pour la première fois en Angleterre. Son invention est en connexion intime avec l'emploi de la houille comme combustible

¹ [La plus importante cristallerie française est celle de Baccarat (Meurthe-et-Moselle); viennent ensuite les établissements de Clichy, de Pantin, d'Argenteuil, de Sèvres et de Lyon. La valeur du cristal fabriqué chaque année en France, y compris les montures, est, d'après *H. de Fontenay*, de 11 millions de francs.]

dans les verreries (1635). Comme on observa que la fumée de la houille nuisait à la pureté de la couleur du verre, on couvrit les creusets avec un dôme, ce qui leur donna la forme d'une cornue à col court. L'accès de la fumée était ainsi empêché, mais il en résulta un autre inconvénient ; en effet, dans les creusets couverts on ne pouvait pas obtenir la haute température, qui était nécessaire pour la fusion de la masse de verre. On dut alors ajouter à la masse une quantité d'alcali plus grande, mais d'un autre côté on diminuait la qualité du verre. Pour préparer un verre répondant à toutes les exigences, il fallut découvrir une substance capable de rendre la masse de verre plus facilement fusible, sans donner, comme après l'addition d'une plus grande quantité de potasse, un verre déliquescant à l'air et soluble dans l'eau ; et l'on trouva dans l'oxyde de plomb une substance de ce genre. En se servant de l'oxyde de plomb on obtient en effet un beau verre brillant, maintenant employé pour la fabrication de tous les objets, qui doivent être incolores, brillants et en même temps doués d'un grand pouvoir réfringent. Parmi les compositions pour cristal, nous mentionnerons les mélanges suivants. Avec le chauffage à la houille, on introduit dans des creusets couverts :

Sable.	500
Carbonate de potassium.	100
Groisil.	300
Minium.	200
Peroxyde de manganèse.	0,45
Acide arsénieux.	0,60

Dans les verreries d'Édimbourg et de Leith, on emploie la composition suivante :

Sable lévigé et bien calciné.	500
Carbonate de potassium.	100
Minium	150
Litharge.	50
Petites quantités de peroxyde de manganèse ou d'acide arsénieux.	

Pour rendre le verre plus fusible, on ajoute un peu de salpêtre, mais pas en trop grande quantité, parce que sans cela les creusets seraient attaqués. Si pendant la fusion du verre une certaine quantité de l'alcali se volatilise, cela provient toujours de ce que celui-ci a été employé en proportion inexacte, c'est-à-dire en excès. C'est pourquoi on doit généralement conseiller de n'ajouter à la composition que juste la quantité d'alcali qui doit rester dans la masse de verre. *Dumas* recommande de préparer le cristal avec 300 parties de sable, 200 parties de minium et 95 ou 100 parties de carbonate de potassium sec. Partant de l'hypothèse qu'il ne doit se produire aucune perte pendant la fusion, les proportions suivantes sont les plus convenables :

Silice	57,4	57
Oxyde de plomb	56,3	56
Potasse	6,3	7
	<hr/>	<hr/>
	100,0	100

La durée de la fusion¹ est de 12 à 16 heures, y compris celle de l'affinage, suivant la disposition du four et la régularité du chauffage. Après la fusion, on écume la masse de verre et l'on procède immédiatement au travail de celle-ci. Le cristal est travaillé de la même manière que le verre ordinaire, mais il peut être plus facilement manié que ce dernier, parce qu'il est très-fusible et qu'il ne se dévitriifie pas aussi facilement, aussi peut-il être plus fréquemment réchauffé que le verre ordinaire. Les objets de cristal en sortant des mains de l'ouvrier sont immédiatement introduits dans le four à recuire et à cause de leur épaisseur on les y laisse refroidir très-lentement. Dans ce but, il se trouve dans le four à recuire deux tringles de fer, sur lesquelles reposent des plaques de tôle; ces plaques sont destinées à recevoir les objets à recuire, et elles peuvent être attachées les unes aux autres au moyen de crochets. On place d'abord l'objet dans la partie la plus chaude du four, sur une plaque, que l'on attache à celle placée précédemment, tandis que dans la partie opposée la plus froide du four, on enlève avec les objets qui se trouvent dessus la première plaque, avec laquelle on a attiré les autres de ce côté. *Benrath* (α) et *Faraday* (β) ont trouvé en analysant le cristal de très-bonne qualité :

	(α)	(β)
Acide silicique	50,18	51,93
Oxyde de plomb.	38,11	33,28
Potasse.	11,61	13,67
Alumine, etc..	0,04	—
	<hr/> 99,95	<hr/> 98,88

D'après *Benrath* (1868), le cristal normal a pour formule $K^{10}Pb^7Si^{56}O^{84}$ (c'est-à-dire $5K^2O, 7PbO, 36SiO^2$).

Taille du cristal. — Le cristal est moulé dans des moules de laiton ou bien taillé. A cause de sa faible dureté, il est plus propre pour la *taille* que tout autre verre. Le *banc à tailler* est construit dans ce qu'il a d'essentiel comme un tour. La *meule à tailler* est en fonte et parfaitement tournée à la périphérie; au-dessus d'elle se trouve une cuve contenant du sable finement lévigé et suspendu dans de l'eau. Par un robinet maintenu ouvert, des gouttes d'eau contenant du sable tombent continuellement sur la meule. Les manières de tailler le cristal sont extrêmement variées. La plus connue est la taille en brillant; il y a en outre la taille en coquille, la taille avec angles aigus, avec cylindres, la taille en écailles de poisson, la taille conchoïde concave, la taille mate, etc. Les parties taillées sont rugueuses, et elles doivent pour cette raison être passées à la *meule à doucir*, qui est en pierre. Pour les cristaux taillés en brillant, la périphérie de la meule a la forme d'un coin, mais elle est plane pour les cubes lisses. Au-dessus de cette meule, se trouve un réservoir contenant de l'eau et muni de robinets,

¹ [A Saint-Louis (Alsace-Lorraine), la fusion s'opère à la houille dans des creusets couverts; à Baccarat, elle a lieu tantôt à la houille, tantôt au bois, et dans ce dernier cas les creusets sont découverts et l'opération est plus rapide.]

desquels l'eau s'écoule sur la meule pendant l'opération. Sur le côté de la meule est fixée une éponge, qui maintient la surface de la meule toujours parfaitement propre. Les parties doucies sont maintenant polies sur la *meule à polir*, qui est en bois (de tilleul), et dont les fibres sont placées suivant la direction de l'axe de rotation. Pour polir, on emploie aussi des meules de bois recouvertes de feutre, ainsi que des meules de liège. Le dernier poli du cristal ne se donne qu'à l'aide de la *brosse circulaire*, qui a 2 mètres de diamètre et 10 centimètres de largeur à la périphérie. Sur cette brosse, on dépose de la pierre ponce délayée dans de l'eau, et c'est là que se termine le polissage du cristal.

Verre pour l'optique. — La préparation des *verres pour l'optique*, surtout en grandes dimensions, est si difficile, que malgré les travaux les plus opiniâtres et les plus assidus, on n'a pas réussi à obtenir des verres ayant toujours les qualités exigées par les opticiens, les micrographes, les astronomes, les photographes, etc. La transparence, la dureté, un grand pouvoir réfringent et dispersif, propriétés qui rendent le verre si précieux pour ses applications à l'optique, peuvent sans peine être communiqués au verre; seulement la condition si essentielle pour toutes ses applications, c'est-à-dire une homogénéité parfaite, n'est pas aussi facile à réaliser. Les différentes parties du verre, bien qu'elles puissent être exemptes de défauts, n'agissent pas uniformément sans homogénéité. Les rayons lumineux sont détournés de la direction qu'ils doivent prendre, et pour cette raison le morceau de verre ne peut pas servir. Les stries et les fils proviennent de ce manque d'homogénéité. Si ces irrégularités sont assez considérables pour qu'elles puissent être observées à l'œil nu, elles auront un inconvénient encore beaucoup plus grand dans les télescopes, parce que ici leur action paraît considérablement grossie. Ce serait une erreur de penser que ces stries sont dues à des impuretés. Le verre serait également bon pour l'optique aussi bien dans les stries qu'à côté de celles-ci, si seulement il avait partout la même homogénéité. Mais le défaut réside précisément dans le manque d'homogénéité, et sous ce rapport la composition elle-même n'a qu'une très-faible importance. Comme le verre se compose de matières n'ayant pas le même pouvoir réfringent, il doit toujours y avoir dans le cours de sa préparation un moment où il existe des stries. Par conséquent, on a moins à s'occuper d'atteindre exactement les proportions, qui ont été trouvées par l'analyse dans un verre une fois reconnu comme bon pour l'optique, qu'à découvrir un procédé au moyen duquel on puisse s'opposer à la formation des stries à toutes les périodes de la préparation, et empêcher qu'elles ne se reproduisent. Indépendamment de ces défauts, le verre en offre encore d'autres. Quelquefois il est, comme on dit, onduleux, lorsqu'on aperçoit dans sa masse des ondulations; cependant ce n'est qu'une modification de ce manque d'homogénéité, qui se montre à un haut degré sous forme de stries. Ça et là on remarque aussi des signes de structure particulière et de cristallisation, ou d'une dilatation irrégulière de ses parties, défauts qui très-probablement peuvent être évités par un recuit conduit avec soin. En outre,

le verre renferme quelquefois des bulles, qui occasionnent une perte de lumière, exactement comme le feraient des taches foncées de même grandeur. Parmi tous les défauts, celui qui produit des stries et des ondulations, est le plus difficile à éviter, mais on l'évite plus facilement pour le verre sans plomb, le *crownglass*, que pour le *flintglass*.

[C'est *P.-L. Guinand* qui fabriqua le premier directement, en masses relativement considérables, du verre assez pur pour servir aux usages de l'optique, et il mourut en 1821 sans avoir fait connaître ses procédés. Quelques années plus tard, *H. Guinand* parvint à retrouver les méthodes employées par son père ; après avoir travaillé pendant un certain temps à Choisy-le-Roi, avec *Bontemps*, il établit à Paris, en 1852, une petite verrerie dans laquelle il continua sa fabrication, en collaboration de *Ch. Feil*, qui, à partir de 1848, dirigea seul cette fabrique. Depuis cette époque, *Feil* n'a cessé de développer en les perfectionnant les procédés de *Guinand*, et il livre aujourd'hui d'une manière courante aux savants et aux constructeurs des disques en *flintglass* et en *crownglass*, ayant les plus grandes dimensions qui aient été atteintes jusqu'ici, et possédant une pureté et une résistance à la décomposition qu'on n'obtenait que difficilement avant lui.]

Le *flintglass* contient le tiers de son poids d'oxyde de plomb et quelquefois plus, ce qui lui donne non-seulement un poids spécifique élevé, mais encore un pouvoir réfringent et dispersif tel que combiné avec le *crownglass* il forme la combinaison achromatique la plus importante. Le *flintglass* est en outre très-facilement fusible et il possède la propriété de dissoudre d'autres substances avec facilité, ce qui favorise beaucoup la formation des stries. La plus faible différence dans la composition des parties voisines est immédiatement visible. Une variation dans les proportions du mélange, qui pour les verres ordinaires ne produit aucune action appréciable à l'œil, donne lieu pour le *flintglass* à de fortes stries. C'est pourquoi le mélange doit être beaucoup plus intime que pour les autres espèces de verre, seulement la nature des minéraux s'oppose à ce que le mélange puisse être effectué complètement. L'oxyde de plomb est si lourd et en même temps si facilement fusible qu'il fond et se précipite au fond du vase lorsque les substances plus légères sont encore dans la partie supérieure du creuset ; dans les circonstances ordinaires le mélange est si incomplet que le verre pris dans les parties supérieure et inférieure d'un creuset offre des poids spécifiques très-différents. *Lamy* a récemment attiré l'attention sur le *flintglass* de thallium pour la préparation des verres destinés à l'optique. Dans ce verre ce n'est pas le plomb mais le potassium qui est remplacé par le thallium. D'après les expériences de *Cl. Winkler* (de Freiberg) le plomb peut être remplacé avec succès dans le *flintglass* par le bismuth.

Bontemps, de Choisy-le-Roi près Paris, procède de la manière suivante pour la préparation du *flintglass*. Il prend une composition contenant :

Sable blanc	100	kilogr.
Minium	106	—
Carbonate de potassium	43	—

Il fond cette composition à un feu de houille dans un petit four, dont la figure 197 représente la coupe verticale et la figure 198 la coupe horizontale. Le four ne contient qu'un creuset couvert B, qui repose sur la banquette A; *a a* sont les ouvertures pour l'introduction de la houille, *c* est un agitateur en fer qui est fixé dans un cylindre d'argile réfractaire *d*; *f* sert de support pour l'agitateur; C est la voûte du four. Lorsque la composition, introduite peu à peu et par portions dans le creuset, est réduite au bout de 24 heures environ en une masse homogène fondue, l'agitateur préalablement chauffé au rouge est introduit dans le creuset afin de mélanger ensemble les

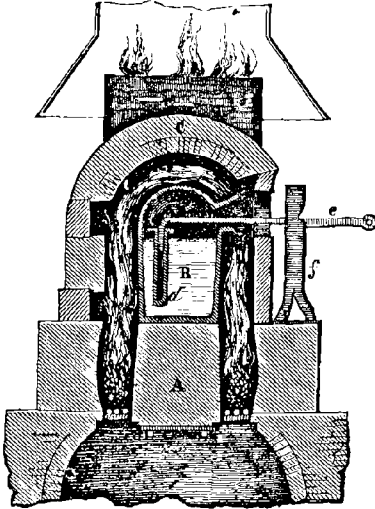


Fig. 197.

Four pour la fabrication du flintglass.

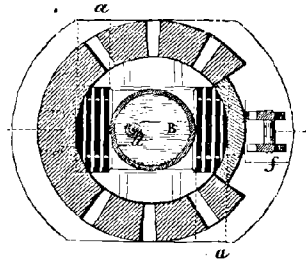


Fig. 198.

différentes couches de la masse de verre et de favoriser la formation des bulles. Après environ 5 minutes on enlève la tige de fer, tandis que le cylindre d'argile reste dans la masse de verre. On ferme le creuset et l'on chauffe de nouveau. Cinq heures après on brasse encore et à partir de ce moment les brassages se succèdent d'heure en heure. Pendant ce temps on chauffe durant deux heures afin que les bulles puissent se dégager. Ensuite on augmente de nouveau le feu; dès que la masse est très-fluide, on la brasse continuellement, après avoir eu soin de diminuer l'accès de l'air, et on continue le brassage jusqu'à ce que la masse soit devenue plus consistante. On enlève ensuite le cylindre d'argile, on ferme bien le four, qu'on abandonne au refroidissement pendant 8 jours. Au bout de ce temps on polit deux faces opposées de la masse vitreuse, pour reconnaître les parties sans défauts et homogènes et les séparer. Fréquemment on trouve après le refroidissement la masse brisée en plusieurs morceaux. On divise les gros morceaux en les frappant doucement avec un marteau, dont le choc les sépare ordinairement en fragments d'égale homogénéité. Ces morceaux de verre sont ensuite transformés en disques à l'aide desquels on fabrique les lentilles destinées à l'optique; dans ce but, après en avoir enlevé les angles aigus, on les place sur une capsule saupoudrée de sable fin ou bien dans une assiette de terre à bords élevés et on les chauffe dans un moufle jus-

qu'à ce qu'ils soient uniformément ramollis et qu'ils prennent la forme lenticulaire. D'après une analyse de *Dumas*, le flintglass de *Guinand* se compose des éléments suivants :

Silice.	42,5
Oxyde de plomb.	43,5
Chaux	0,5
Potasse.	11,7
Alumine, oxyde de fer, protoxyde de manganèse.	1,8
	100,0

Le mélange employé pour préparer la deuxième espèce de verre pour l'optique, le *crownglass* sans plomb, se compose, d'après *Bontemps*, de 120 parties de sable, de 35 parties de carbonate de potassium, de 20 parties de carbonate de sodium, de 15 parties de craie et 1 partie d'acide arsénieux. La fusion se fait comme celle du flintglass.

Les lentilles de flintglass possèdent le pouvoir réfringent le plus grand, mais malheureusement elles offrent aussi le pouvoir dispersif des couleurs le plus considérable; de telle sorte que les images qu'elles produisent ont toujours un bord coloré, ce qui nuit beaucoup à l'observation. Les verres sans plomb (*crownglass*) ont un pouvoir réfringent et un pouvoir dispersif des couleurs beaucoup moindre. C'est pourquoi si l'on combine une lentille convexe de flintglass avec une lentille concave de *crownglass*, on obtient dans toutes les conditions une image incolore, parce que la dispersion des couleurs produites par le flintglass se trouve compensée. Une telle combinaison de deux lentilles se nomme une *lentille achromatique*.

[**Verre et cristal trempé.** — *De la Bastie* (1874) a remarqué que lorsqu'on plonge le verre à une certaine température voisine du rouge dans de l'huile ou dans de la graisse chaudes, on obtient un produit, désigné sous le nom de *verre durci* ou *trempe*, qui présente des propriétés remarquables. Le verre est devenu beaucoup plus dur et plus solide, et il peut alors résister à des chocs qu'il ne supporterait pas avant la trempé; ainsi, une feuille de verre trempé de 0^m,004 d'épaisseur ne s'est pas brisée sous le choc d'un poids de 100 grammes tombant de 5 mètres de hauteur, tandis qu'une feuille semblable de verre ordinaire a été brisée sous une hauteur de chute de 0^m,60. Des bobèches, des verres de montre, des verres d'optique minces en verre trempé peuvent être jetés à terre sans éprouver le moindre accident. La solidité du verre est au moins décuplée par la trempé, et suivant *Siemens*, de Dresde, elle serait même cinquante fois plus grande que celle du verre ordinaire. Le verre trempé peut supporter le feu et les brusques variations de température; il est également très-élastique, une feuille de verre arquée peut, sans se rompre, être aplaniée par pression et reprendre ensuite sa forme primitive lorsque la pression est supprimée. Mais à côté de ces avantages, le nouveau produit présente quelques inconvénients: il ne conserve pas toujours l'éclat et la transparence du verre ordinaire; il ne peut pas être coupé au diamant, car, dès que sa surface est entaillée, il se réduit en nombreux fragments comme une larme batavique; quand un vase en verre trempé dans lequel on

chauffé un liquide vient à se briser, il vole en éclats et est projeté au loin avec son contenu.

Le verre trempé, résistant à l'action du feu, pourra être employé pour une foule d'usages industriels et domestiques qui réclamaient jusqu'à présent l'emploi de la porcelaine, de la faïence ou de certains métaux qui ne sont pas toujours sans danger ; on en fera des ustensiles de cuisine, des objets de gobeletterie, etc. ; pour les toitures exposées à la grêle, les devantures des magasins, il sera également d'un emploi très-avantageux, et il est probable qu'avec le temps ses applications aux arts et à l'industrie deviendront de plus en plus nombreuses.

Plusieurs usines, dit *de Fontenay*¹, ont été établies pour la fabrication du verre trempé. D'autres sont encore en voie de construction. A Pont-d'Aire, où l'on s'occupe particulièrement de la trempe du verre à vitre, des appareils spéciaux permettent d'amener les feuilles de verre portées au rouge dans les bacs où s'opère la trempe. Ceux-ci sont remplis d'un mélange d'huile de lin et de graisse chauffé à 200 ou 300°. Dans la cristallerie de Choisy-le-Roi, on opère de la manière suivante pour la trempe des objets de gobeletterie : les bains, composés uniquement de graisse de boucherie fondue et épurée, provenant des établissements où l'on fabrique pour les usages culinaires une sorte de beurre artificiel désigné sous le nom de *beurrine* ou de *margarine*, sont contenus dans de petits bacs en tôle, posés sur roues, et munis d'un double fond en treillis qu'on peut enlever à volonté à l'aide d'empoignes. La chaleur de rayonnement du four de travail autour duquel sont disposés ces bacs suffit à porter la graisse à la température nécessaire pour la trempe du cristal. Cette température varie de 60 à 70°. Les pièces, une fois façonnées, au lieu d'être recuites à l'arche, ainsi que cela se fait habituellement, sont réchauffées à l'ouvreau, puis détachées du pontil à la surface du bain par un coup sec imprimé sur la canne. Cette immersion brusque constitue la trempe. Il ne reste plus qu'à retirer les pièces et à les dégraisser. Pour cela, on éloigne les bacs du four, on enlève le double-fond avec les objets qu'il renferme et on le laisse égoutter ; après quoi les pièces sont enlevées une à une et disposées sur les claies d'une étuve chauffée à 70°, où elles ne tardent pas à se dépouiller de la majeure partie de la graisse restée adhérente à leurs parois ; elles sont ensuite plongées dans un bain saturé de soude caustique chauffé à 50°, puis rincées à l'eau pure. Cette fabrication commencée depuis deux ans à peine (en 1876) a fait déjà de très-grands progrès. La production actuelle du verre trempé est de 50,000 à 60,000 francs par mois.

Depuis quelque temps (1877) on fabrique, à Dresde, dans la verrerie de *Fr. Siemens*, un verre comprimé qui jouit des mêmes propriétés résistantes que le verre trempé de *de la Bastie* ; le procédé employé pour obtenir ce produit nouveau (*la trempe du verre en coquille*) consiste à refroidir le verre fondu en le serrant entre deux plaques de fonte froides. Les plaques de verre ainsi produites ont un bel aspect et peuvent recevoir les dessins les

¹ *Bulletin de la Société d'encouragement*, avril 1877, p. 197.

plus compliqués; leur résistance à la rupture est à celle du verre trempé au bain d'huile dans le rapport de 5 à 3; leur cassure est fibreuse, tandis que celle du verre de *de la Bastie* est cristalline. A épaisseur égale, la résistance d'une plaque comprimée est de 7 à 10 fois supérieure à celle d'une plaque de verre ordinaire.

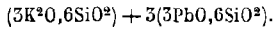
Enfin, *Boistel et Léger*, de Lyon, ont imaginé, en 1877, un autre procédé de trempe du verre, qui consiste à refroidir ce dernier au moyen de la vapeur d'eau. Le verre trempé à la vapeur présente tous les caractères et tous les avantages du verre trempé au bain d'huile: il est aussi dur et aussi élastique, et, en outre, le procédé est d'une application plus facile que la méthode de *de la Bastie*.]

Strass. — L'imitation des pierres précieuses (la *fabrication des pierres précieuses artificielles*) est une branche intéressante de la fabrication du verre, qui, dans l'antiquité — en Égypte et en Grèce — avait déjà atteint un haut degré de perfection. On l'a maintenant tellement perfectionnée qu'on est en état d'imiter toutes les pierres précieuses, à l'exception de l'opale. On nomme *strass* la masse qui sert pour la préparation des pierres précieuses artificielles et les pierres précieuses elles-mêmes *pierres de strass*; celles-ci sont préparées en France avec une si grande perfection qu'elles peuvent tromper l'œil du connaisseur, et l'on doit avoir recours à la lime et à la balance hydrostatique (elles sont moins dures mais beaucoup plus pesantes que les pierres véritables) pour s'assurer si l'on a affaire à un minéral ou à un produit artificiel ¹.

La base de toutes ces pierres précieuses est un *strass incolore*, qui est un boro-silicate de potassium, de sodium et de plomb et qui contient plus d'oxyde de plomb que le *flintglass*. *Donault-Wieland* a trouvé, en analysant un *strass incolore* :

Silice	38,1	
Alumine	1,0	
Oxyde de plomb	53,0	
Potasse	7,9	
Borax	}	traces.
Acide arsénieux		

Cette analyse conduit à la formule :



En *colorant le strass* on a l'intention d'imiter les pierres précieuses qui se rencontrent dans la nature. La principale condition à remplir dans la fabrication des pierres précieuses artificielles c'est que celles-ci soient aussi semblables que possible aux pierres précieuses naturelles. Il résulte de là que l'on doit imiter, non-seulement les couleurs, mais encore leur intensité. Les matières doivent être finement pulvérisées et ensuite mélangées très-intime-

¹ La maison *Regat* fils, de Paris, avait exposé à Vienne en 1873 des imitations de pierres précieuses si parfaitement réussies, qu'elle aurait pu se hasarder à les grouper parmi les pierres précieuses véritables.

ment par des tamisages répétés. Afin d'obtenir la masse fondue sans stries ni bulles et homogène, les matières mélangées avec soin doivent être fondues dans les meilleurs creusets à un feu dont on augmente peu à peu l'intensité. Lorsque la température la plus élevée est atteinte, il faut la maintenir uniforme et ensuite abandonner la masse dans le feu pendant 24 ou 30 heures, afin qu'elle s'y refroidisse. La *topaze* s'obtient avec strass 1,000, antimoine 40, pourpre de Cassius 1. La topaze peut aussi être préparée avec strass 1,000, sesquioxyle de fer 1. Le *rubis* peut être préparé avec la topaze en fondant 1 partie de celle-ci et 8 parties de strass dans un creuset de terre et en maintenant dans le four la même température pendant 30 heures. On obtient un rubis moins beau avec 1,000 de strass et 25 de peroxyde de manganèse. L'*émeraude* est la pierre la plus facile à préparer. Le mélange suivant est très-convenable pour l'imitation de l'émeraude naturelle : strass 1,000, oxyde de cuivre 8, oxyde de chrome 0,2. En ajoutant une plus grande quantité d'oxyde de cuivre et d'oxyde de chrome et un peu de sesquioxyle de fer, on peut modifier la nuance verte et produire une émeraude plus foncée, qui a de l'analogie avec le péridot. Le *saphir* s'obtient avec 1,000 de strass et 15 d'oxyde de cobalt pur. L'*améthyste* se prépare avec le mélange suivant : strass 1,000, peroxyde de manganèse 8, oxyde de cobalt 5, pourpre de Cassius 0,2; l'*aigue marine* ou *beryl*, avec strass 1,000, verre d'antimoine 7, oxyde de cobalt 0,4; l'*escarboucle* ou *grenat syrien* avec strass 1,000, verre d'antimoine 500, pourpre de Cassius 4, peroxyde de manganèse 4. Il est facile de voir que la préparation des pierres précieuses artificielles, en ce qui concerne les oxydes métalliques employés pour la coloration, n'a pas encore atteint toute sa perfection. Si au lieu de l'oxyde de plomb ou en même temps que ce dernier, on employait l'oxyde de bismuth, l'oxyde de zinc, le carbonate de baryum et le carbonate de strontium avec des silicates et des borates, ainsi que des phosphates et des fluorures métalliques, on arriverait certainement à préparer différentes variétés de verre susceptibles d'être utilisées avec avantage. La même observation s'applique également aux oxydes métalliques employés comme matières colorantes. L'essai au chalumeau a fait connaître qu'un grand nombre de perles de verre offre une magnifique coloration, dont la nuance diffère suivant le corps réducteur ou oxydant employé. La fabrication des pierres précieuses artificielles et des verres colorés en général n'a tenu encore aucun compte de l'existence de certains oxydes métalliques colorants, car autrement on ne pourrait pas s'expliquer pourquoi les acides tungstique, molybdique, titanique et chromique (mais pas l'oxyde de chrome), le protoxyde de chrome, le sulfure de potassium, le charbon, etc., ont été jusqu'à présent si peu employés.

VERRES COLORÉS ET PEINTURE SUR VERRE.

Verres colorés. — Les *verres colorés* comprennent les verres colorés dans toute leur masse et les verres qui sont formés d'un verre incolore recouvert d'une couche de verre coloré. Cette dernière espèce de verre porte le nom

de *verre doublé* ou *plaqué*. Pour préparer le verre doublé, on emploie les oxydes métalliques, qui, comme le protoxyde de cuivre, le protoxyde de cobalt, l'oxyde d'or, ainsi que le protoxyde de manganèse, colorent d'une manière si intense la masse de verre que celle-ci même sous une faible épaisseur serait presque complètement opaque. En enlevant par la taille, ou au moyen d'un jet de sable, dans différents endroits, la couche mince du verre coloré, on obtient des objets de verre colorés dont l'ornementation ainsi produite est maintenant très-appreciée.

La préparation du *verre doublé* ou *plaqué* (verre en tables et verre creux) s'effectue de la manière suivante : On introduit dans le four deux creusets, dans l'un se trouve un verre plombé, dans l'autre le verre coloré, qui doit servir pour le doublage. Nous prendrons comme exemple du verre coloré en rouge par du protoxyde de cuivre et composé de verre plombé, de protoxyde de cuivre et de protoxyde d'étain. Ce dernier s'oppose à la transformation du protoxyde de cuivre en bioxyde, qui colorerait le verre en vert. En ajoutant un peu de protoxyde de fer, on rend le verre rouge écarlate. Le verrier plonge d'abord la canne dans le verre rouge, en ayant soin de ne prendre qu'une petite quantité de la masse vitreuse; il la plonge ensuite dans le verre blanc, et il cueille de ce dernier la quantité qui est nécessaire pour la préparation du manchon ou du cylindre. La masse de verre est ensuite travaillée comme à l'ordinaire et transformée en *verre en tables*. Pour le doublage du *verre creux*, on transforme dans le creuset le verre rouge en petits cylindres de 3 centimètres de diamètre environ, qui, lors du travail, sont chauffés dans le four, de manière qu'on puisse en couper des morceaux avec les ciseaux. On distingue le doublage à *l'extérieur* et le doublage *entre deux couches*. Dans le premier cas, on prend avec la canne une petite masse de verre blanc, et au moyen d'un outil en fer plat, on étend aussi uniformément que possible le morceau de verre rouge coupé, en ayant soin de chauffer de temps en temps la masse vitreuse. Dans le deuxième cas, on ne prend qu'une très-petite quantité de verre blanc, sur lequel on étend le verre rouge, et sur celui-ci on applique une couche de verre suffisamment épaisse en plongeant la masse dans un creuset. Si, maintenant, on souffle, les deux verres se dilatent uniformément. On produit des verres colorés en rouge avec le *pourpre de Cassius*, le *protoxyde de cuivre* et le *sesquioxyde de fer*. Avec le pourpre de Cassius, on obtient le *verre d'or* ou *verre rubis vrai*. En ajoutant de l'argent et des préparations d'antimoine, on peut produire presque toutes les nuances du rouge, du rose au rouge-pourpre. On a cru pendant longtemps qu'on ne pouvait préparer le verre rubis avec aucune autre préparation d'or que le pourpre de Cassius. Cependant *Fuss* a montré il y a environ vingt-cinq ans qu'on obtenait un verre rubis tout aussi bon en humectant le verre, ou plutôt la composition employée pour sa préparation, avec une dissolution de chlorure d'or. Si le verre d'or obtenu par fusion de la composition précédente est refroidi rapidement, il est incolore tout comme le verre de protoxyde de cuivre. Si ensuite on le chauffe doucement, mais de manière à ne pas le ramollir, la magnifique couleur rouge-rubis appa-

rait subitement. On donne à cette opération le nom de *recuit du verre*, et elle s'effectue aussi bien dans l'oxygène que dans l'hydrogène et l'acide carbonique. D'après *W. Müller* (1871), il n'est pas possible de déterminer expérimentalement dans quel état se trouve l'or dans le verre rubis. *W. Stein*, s'appuyant sur sa théorie des couleurs par reste, pense que l'or est contenu dans le verre rubis à l'état métallique, sous forme d'*or moléculaire*, opinion qui a été confirmée par les travaux de *P. Ebell* (1874). Ce dernier a trouvé que l'or (de même que le cuivre et l'argent) est soluble dans le verre fondu, et qu'il s'y dissout sous deux états moléculaires différents; dans l'un de ces états, il colore le verre, et dans l'autre il le laisse incolore; ce dernier état correspondrait aux températures les plus élevées et à l'état naissant, et le premier aux basses températures. La coloration par recuit est le passage de l'un de ces états moléculaires à l'autre sous l'influence de la chaleur (et de la lumière). Avec une partie d'or pour 50,000 parties de verre, la coloration est encore nettement appréciable.

Le *protoxyde de cuivre* employé pour la préparation du *verre de protoxyde de cuivre* (rubis de cuivre), se prépare en chauffant au rouge des petits copeaux de cuivre, ou bien on se sert dans le même but des cendres de cuivre, qui se composent en majeure partie de protoxyde de cuivre. Comme base, on se sert d'un verre plombé, auquel on ajoute environ 3 pour 100 de protoxyde de cuivre. Comme ce dernier a une grande tendance à se transformer en bioxyde de cuivre, et par suite à colorer le verre en vert, on doit ajouter une petite quantité de corps réducteurs; on emploie dans ce but des battitures de fer, de la limaille de fer, de la suie, de la crème de tartre, ou bien le brassage avec du bois vert. Après le refroidissement, le verre de cuivre est incolore avec une pointe de verdâtre. Dans ce cas, aussi, la couleur rouge n'apparaît que sous l'influence du recuit. Autrefois, on considérait le principe colorant du verre rubis de cuivre, comme du silicate de protoxyde de cuivre, mais on sait maintenant (d'après *P. Ebell*) que le rubis de cuivre est une dissolution de cuivre métallique, de sa modification colorante, dans la masse du verre (exactement comme pour le rubis d'or).

Le *sesquioxyde de fer* produit un rouge fréquemment employé. On l'emploie sous forme d'oxyde pur, de sanguine, d'ocre ou craie rouge. Le *jaune* (*jaune topaze*) est produit avec l'antimoniate de potassium ou le verre d'antimoine. Le chlorure, le borate et le sulfure d'argent donnent également du jaune. L'oxyde d'uranium donne du jaune verdâtre. Le jaune tirant sur le rouge-brun est ordinairement obtenu au moyen du sesquioxyde de fer. Le *bleu* est produit par le sesquioxyde de cobalt, plus rarement au moyen du bioxyde de cuivre; le *vert* par le sesquioxyde de chrome, le bioxyde de cuivre et enfin le protoxyde de fer; ce dernier, cependant, donne un vert moins vif et moins pur; le *violet* par le sesquioxyde de manganèse (bioxyde de manganèse et salpêtre); le *noir* par beaucoup de protoxyde de fer, avec addition de bioxyde de cuivre, de bioxyde de manganèse et de protoxyde de cobalt; on obtient un plus beau noir avec le sesquioxyde d'iridium. Les *sulfures alcalins* exercent une action particulière sur la couleur du verre. Autrefois, on

pensait que dans le verre jaune, que l'on obtient en mélangeant au verre blanc ordinaire une substance carbonisée, par exemple la crème de tartre, le bois de bouleau, etc., la coloration produite provenait du charbon. Mais *Splitgerber* a montré que cette couleur jaune est due au soufre provenant des sulfates qui altèrent la pureté de la potasse et de la soude employés.

Peinture sur verre. — Dès les temps les plus anciens, on essaya de composer des figures et autres objets avec des verres colorés, absolument comme on avait coutume de le faire avec des pierres colorées pour les carrelages romains. C'est ainsi que prirent naissance les plus anciennes peintures sur verre, qui en réalité étaient des *mosaïques de verre*, c'est-à-dire des dessins à contours limités par des lames de plomb dont les intervalles étaient remplis avec des verres colorés. La peinture sur verre parvint en Allemagne pendant le moyen âge, au plus haut degré de perfection, et elle se répandit dans toute l'Europe, surtout lorsque, au seizième siècle, les styles romain et byzantin remplacèrent le style germanique. Jusqu'à cette époque, on ne connaissait généralement que les fenêtres en plein cintre, de grande moyenne, qui n'avaient pas besoin d'être assombries par des peintures sur verre. A partir du seizième siècle, le style gothique supprima toutes les masses de murs inutiles et ne supportant rien; les fenêtres, qui fréquemment remplissaient tout l'espace compris entre les piliers, furent souvent construites dans des proportions si grandes, qu'elles auraient envoyé dans l'église une lumière trop vive, si elles n'avaient en même temps été munies de vitraux. L'art, qui jusque-là s'était généralement contenté de l'ornementation, essaya de composer toutes sortes de figures. Avec le quinzième siècle, les figures des saints, autrefois raides et sérieuses, se perfectionnent de plus en plus, et tous les faits de l'histoire sacrée et profane sont représentés sur des panneaux de verre divisés en compartiments entourés de bandes magnifiquement ornementées, c'est ce qui a été fait, par exemple, dans les églises de Saint-Sébald et de Saint-Laurent, et dans une chapelle (*Tuscherkapelle*) de Nuremberg, par les peintres sur verre de la famille *Hirschvogel*. Cet art continua ainsi de fleurir après le moyen âge, pendant tout le seizième siècle, jusqu'au moment où les peintres verriers tentèrent d'appliquer à la peinture sur verre les effets et l'éclairage de la peinture à l'huile. A cette époque de malentendu, appartiennent les peintres verriers renommés français et hollandais du seizième siècle. Lorsque enfin on se fut suffisamment assuré de l'impossibilité d'imiter la peinture à l'huile, la peinture sur verre tomba dans une décadence telle, que tous ses ateliers se fermèrent. L'art de la peinture sur verre, dans l'ancien style, devait cependant renaître, et c'est ce qui arriva en Bavière, au commencement de ce siècle, sous l'influence de *Frank*, de Nuremberg, et de *Helmle*, de Fribourg en Brisgau, et dix ans plus tard, sous l'influence de *Louis I^{er}*, roi de Bavière, qui en protégea les premiers germes. Depuis lors, elle est venue nouvellement en honneur à Munich, à Berlin, à Cologne (chez *Baudri*), et même au point de vue esthétique et technique, en honneur plus grand qu'au moyen âge.

L'art de la peinture sur verre peut être décrit brièvement de la manière

suivante. Si l'on dépose sur une surface de verre une masse vitreuse facilement fusible, colorée avec des oxydes métalliques et réduite en poudre fine, cette masse peut à une température modérée, à laquelle la plaque de verre n'entre pas en fusion, être fondue de telle sorte, qu'elle produise une peinture extrêmement solide et d'un effet magnifique. Comme toutes les masses vitreuses colorées sont transparentes, toutes les peintures sur verre sont faites pour être vues par transparence, et c'est là précisément que réside la différence essentielle qui existe entre la peinture sur verre et les autres peintures. En outre, l'artiste peut se servir en même temps des deux surfaces du verre. La surface qui est tournée du côté de l'observateur contient les ombres les plus épaisses. On dépose ordinairement sur ce côté toutes les couleurs qui doivent faire ombre, tandis que l'on applique les parties claires sur le côté opposé. Les couleurs sont des oxydes métalliques, qui sont en partie les mêmes que ceux que l'on emploie pour colorer le strass. Comme les couleurs produites par cuisson perdent leur pureté et leur éclat qui, notamment pour les grandes peintures sur verre, est indispensable pour rehausser l'effet, on se sert pour les draperies, pour les ciels, etc., qui nécessitent de grandes surfaces colorées, du verre coloré et doublé, et l'on produit par cuisson de couleurs foncées convenables les ombres nécessaires. Les peintures sur verre actuelles sont donc en réalité des combinaisons de peintures sur verre véritables et de mosaïques de verre. Ces peintures doivent uniquement à cet artifice la vivacité de leur magnifique coloration.

Les *oxydes métalliques* employés comme *couleurs* dans la peinture sur verre sont extrêmement variés. Le *blanc* ne se rencontre presque jamais dans les anciennes peintures. Dans les peintures modernes, on emploie du blanc pur, principalement pour les couleurs de chair. On se sert dans ce but de l'oxyde de zinc et de l'antimoniate de potassium. Comme *jaune*, on emploie le jaune de Naples ou jaune d'antimoine, un mélange de sesquioxyde de fer, d'oxyde d'étain et d'oxyde d'antimoine, ou bien du chlorure d'argent, ou un mélange de sulfure d'argent et de sulfure d'antimoine. Le chromate de plomb et le chromate de baryum donnent un jaune clair non transparent. Pour le *rouge* on se sert de sesquioxyde de fer pur, de pourpre de Cassius, et d'un mélange d'oxyde d'or, d'oxyde d'étain et de chlorure d'argent. On obtient du *brun* avec du sesquioxyde de manganèse, de l'ocre jaune, de la terre d'ombre et du chromate de fer. Pour le *noir*, on emploie de l'oxyde d'iridium, de l'oxyde de platine, de l'oxyde de cobalt et de l'oxyde de manganèse ; pour le *bleu*, de l'oxyde de cobalt ou du nitrite de potassium et de cobalt, et pour les nuances claires un mélange d'oxyde de cobalt, d'oxyde de zinc et d'alumine ; pour le *vert*, de l'oxyde de chrome et du bioxyde de cuivre.

On distingue dans la peinture sur verre des *couleurs vitrifiables molles* et *dures*. Les premières, que l'on nomme aussi laques, ne sont pas très-facilement fusibles, et lorsqu'elles sont vitrifiées, elles possèdent comme les laques appliquées au pinceau de l'éclat et de la transparence, ainsi qu'une grande mollesse ; avec ces couleurs on ne peint que sur le côté postérieur

des plaques de verre. La dureté et la demi-transparence sont les propriétés principales que doivent avoir les couleurs appliquées sur le côté antérieur de la plaque de verre (couleurs dures ou d'ombre). Les *flux* se composent de silice, de minium et de borax. La couleur mélangée de la manière la plus intime avec le flux est transformée en une poudre très-fine, puis broyée avec un véhicule ; on l'applique ensuite au pinceau sur le verre où elle adhère solidement ; le verre étant alors porté au feu, le véhicule se volatilise complètement sans que la peinture se boursoufle ou se fende. Le seul véhicule maintenant employé est une huile volatile, l'essence de térébenthine rectifiée ou épaissie ; dans le premier cas on la nomme huile claire et dans le second huile épaisse. Outre l'essence de térébenthine on se sert aussi de l'essence de lavande, de l'essence de bergamotte et de l'essence de girofle. Sur la plaque de verre qui doit recevoir la peinture on exécute sur une face avec une couleur rouge, noire ou brune tous les contours et les ombres de l'image, et sur l'autre face on enlumine avec les couleurs qui conviennent à chaque portion de l'image, ou bien on procède avec les couleurs vitrifiables comme dans la peinture à l'huile, ou bien encore on combine les deux procédés, en employant l'un dans un endroit et l'autre dans l'autre, suivant les effets que l'on veut produire. Toutes les ombres et les contours exécutés en couleurs sombres, ainsi que ce que l'on nomme ébauche dans la peinture à l'huile, sont faits sur la face antérieure tournée du côté de l'observateur ; toutes les couleurs destinées à enluminer les parties et les flux, surtout les tons principaux, sont appliquées sur la face postérieure. Les teintes moyennes, les passages et les gradations s'appliquent aussi bien sur la face antérieure que sur la face postérieure. Dans quelques cas, des couleurs sont appliquées sur les deux faces aux endroits qui se correspondent, afin de produire par leur combinaison, lorsqu'on regarde par transparence, des nuances particulières. Ainsi du jaune d'or sur une face et du pourpre sur l'autre donnent du vert, etc. Avec des verres doublés on peut produire différentes ombres, en enlevant par polissage avec de l'émeri plus ou moins de la couche colorée et en suivant pour cela des contours déterminés, ou bien on polit la couche colorée jusqu'au verre blanc, et l'on produit de cette façon des ornements colorés sur fond blanc. Les parties blanches ainsi obtenues peuvent aussi être colorées sur le côté opposé pour produire différents effets. De même on peut aussi produire des nuances particulières, en recouvrant avec d'autres couleurs la face blanche d'un verre doublé d'un seul côté ; ainsi on produit une nuance verte en recouvrant un verre bleu doublé sur sa face blanche avec une couleur jaune d'argent. D'après une ancienne méthode, on effectuait la cuisson des couleurs dans des chaudières de fer, où l'on plaçait les plaques de verre, avec des couches alternatives de poudre de chaux sèche et que l'on chauffait ensuite au rouge. On emploie maintenant dans ce but des fourneaux à mouffles. Le fond du moufle est couvert d'une couche de poudre de chaux de 3 centimètres environ d'épaisseur, sur laquelle on place bien horizontalement les plaques de verre de manière qu'elles ne se touchent pas et qu'elles ne touchent pas le moufle. Sur ces plaques on met une se-

conde couche de chaux, puis de nouvelles plaques et ainsi de suite, jusqu'au milieu du moufle. Le feu nécessaire pour la cuisson des couleurs doit agir uniformément tout autour du moufle. Lorsque le moufle est au rouge sombre et que les couleurs paraissent fondues et sans défaut sur des plaques d'épreuve, ce qui ordinairement a lieu après un chauffage de 6 à 7 heures, on enlève le feu et on laisse refroidir le moufle. Après le refroidissement complet on retire le verre du moufle, on le nettoie avec de l'eau chaude et on le dessèche avec soin.

ÉMAIL, AUTRES SORTES DE VERRES, PERLES DE VERRE,
HYALOGRAPHIE, ETC.

Émail. — Sous le nom d'*émail*, on désignait autrefois dans la fabrication du verre une masse vitreuse incolore ou colorée qui était rendue opaque par de l'oxyde d'étain. D'après un ancien procédé, on prépare l'émail de la manière suivante : on oxyde un alliage de 15 à 18 parties d'étain et de 100 parties de plomb en le chauffant en présence de l'air, on pulvérise l'oxyde et on le soumet à la lévigation. Le mélange d'oxyde d'étain et d'oxyde de plomb (stannate de plomb) ainsi obtenu est maintenant fritté avec une masse de verre. On communique aussi au verre l'apparence de l'émail avec de l'acide arsénieux, du chlorure d'argent, du phosphate de calcium, de la cryolithe, du spath fluor, de l'aluminat de sodium et du sulfate de baryum précipité.

Verre opale et verre d'albâtre. — Le *verre opale* est un verre laiteux, peu transparent, qui contient du phosphate de calcium, que l'on y introduit sous forme d'os calcinés, de guano de Baker, de sombrerite ou de phosphorite. On l'emploie pour faire des abat-jour, des échelles thermométriques, etc. On l'obtient en mélangeant du verre blanc avec 10 ou 20 pour 100 d'os calcinés (ou une quantité équivalente des phosphates minéraux nommés précédemment). Après la fusion, il est tout à fait clair et transparent, mais il devient translucide et blanc laiteux à mesure qu'on le chauffe lors du travail avec la canne. La couleur blanc laiteux est d'autant plus intense qu'il a été chauffé plus souvent. On peut de cette manière colorer les verres depuis la couleur opale translucide jusqu'au blanc laiteux complet. Le verre opale a pour caractère de laisser passer la lumière artificielle avec une couleur rougeâtre. Le *verre d'albâtre* ou *verre pâte de riz* (ainsi nommé parce que au point de vue optique il se comporte comme le riz) est un verre analogue au verre opale, mais qui est opaque et a un éclat beaucoup plus beau. Il n'offre pas l'aspect rougeâtre du verre préparé avec le phosphate de calcium. Le verre d'albâtre n'est point une composition particulière, c'est seulement un verre travaillé avant qu'il ait subi un affinage complet, incomplètement fondu, très-riche en silice, et dont l'aspect trouble est dû à des parties non désagrégées. On emploie pour la préparation du verre d'albâtre la même composition que pour le cristal ; aussitôt que la masse est fondue, on cueille le verre et on le mouille. Lorsqu'une nouvelle charge a été fondue, on y ajoute

le verre mouillé et froid, ce qui refroidit la masse, et aussitôt que le verre est fondu, on le travaille à une température aussi basse que possible. Les particules non dissoutes de la masse du verre, qui produisent l'aspect trouble, ne doivent être que microscopiques et non des graviers ou des bulles faciles à distinguer nettement. C'est là que réside la grande difficulté dans la préparation du verre d'albâtre, parce que ces impuretés ne disparaissent pour ainsi dire qu'avec la fusion complète et l'affinage de la masse. On voit par ce qui précède qu'en réalité il n'existe aucune différence entre le verre d'albâtre et la porcelaine de Réaumur.

Verre de cryolithe. — Le *verre de cryolithe (hot-cast-porcelain)*, verre blanc laiteux importé dans ces derniers temps de Pittsburg, s'obtient, d'après *Williams*, en fondant la composition suivante :

Silice.	67,19	p. 100
Cryolithe.	25,84	—
Oxyde de zinc.	8,97	—

D'après *Chesney*, la cryolithe peut être remplacée par du spath fluor (on comprend que dans ce cas la composition doit être complètement changée), ainsi que par de l'*aluminate de sodium*. *Benrath* (1869) a trouvé dans un verre laiteux de ce genre :

Silice.	70,01	p. 100
Alumine	10,78	—
Soude	19,21	—
	<hr/>	
	100,00	p. 100

Un tel verre se rapproche assez de la porcelaine vitreuse française.

Verre mousseline. — On désigne sous le nom de *verre mousseline* un verre à vitres qui est ornementé en blanc mat au moyen d'un fond opaque. Les différentes méthodes employées pour la préparation du verre mousseline peuvent être partagées en deux groupes. Avec les méthodes du premier groupe on obtient le verre qui doit son aspect mat à une mince couche frittée de cristal plombeux ; dans les méthodes du second groupe le mat est obtenu avec une mince couche d'émail. La composition de l'émail belge est formée de sable, 400 p. ; minium, 110 p. ; fragments de cristal, 110 p. ; borax (déshydraté), 35 p. ; cendres d'étain, 25 p. [On fabrique également depuis quelque temps, pour la décoration des vestibules, des salles de bains et autres chambres comportant un certain luxe, des verres mousseline uniformément colorés ou à plusieurs couleurs ; *Aubriot*, de Paris, qui a beaucoup perfectionné ce genre de fabrication, livre maintenant au commerce, à un prix peu élevé, des verres mousseline colorés produisant des effets tout à fait remarquables. Le *verre tulle* ou *dentelle*, est aussi un verre à vitres, sur lequel on a reproduit en blanc mat les dessins formés par les parties à jour d'une pièce de tulle ou de dentelle.]

Verre agate et verre craquelé. — Le *verre agate* s'obtient en chauffant ensemble jusqu'à consistance pâteuse des morceaux de verre diversement

colorés; on brasse ensuite la masse et on la travaille immédiatement. Le *verre craquelé* est une espèce de verre maintenant très-recherchée; il présente à sa surface des dessins irréguliers formés par des fissures naturelles. Pour produire ces fissures on plonge dans l'eau froide l'objet de verre achevé et encore rouge; en chauffant l'objet, on rend les bords des fissures non coupants et en le soufflant on ouvre celles-ci, de telle sorte que le tout a l'aspect d'une masse de glace en fusion ou de la surface d'une roche fendillée par suite de sa décomposition à l'air. En outre, les saillies qui sont laissées entre les fissures sont quelquefois polies grossièrement.

Hématinone. — Chez les anciens, on désignait sous le nom d'*hématinone* (*verre hématin*), une espèce de verre employée pour les vases de luxe, les mosaïques, etc.; ce verre, mentionné par *Pline*, a été trouvé assez fréquemment dans les fouilles exécutées à Pompéi. Il est caractérisé par une belle couleur rouge comprise entre celle du cinabre et celle du minium. Il est opaque, plus dur que le verre ordinaire et susceptible d'acquiescer un beau poli; sa cassure est conchoïdale et son poids spécifique est égal à 5,5. Lorsqu'on le fond, il perd sa couleur rouge, qui peut être régénérée sans addition d'aucune substance. L'hématinone ne contient pas d'étain et aucune autre matière colorante que le protoxyde de cuivre. *V. Pettenkofer* a préparé l'hématinone en fondant ensemble de la silice, de la chaux, de la magnésie calcinée, de la litharge, du carbonate de sodium, des cendres de cuivre et des battitures de fer. D'après les recherches de *P. Ebell*, l'hématinone est un verre coloré en rouge par du cuivre métallique dissous, dans lequel se trouvent des dépôts microscopiques de cuivre métallique si abondants qu'ils rendent le flux tout à fait opaque et laissent à l'œil nu l'impression d'un émail coloré en rouge foncé.

Si dans le mélange on remplaçait une partie de la silice par de l'acide borique, on obtiendrait une masse qui après le polissage présenterait des cristallisations d'une grande beauté sur un fond rouge foncé presque noir. Le reflet bleuâtre diroïque sur fond foncé peut être comparé à la scintillation des étoiles sur un ciel sombre; c'est pourquoi *v. Pettenkofer* a donné à ce verre boracifère le nom d'*astralite*. On est maintenant suffisamment fixé sur la préparation de l'hématinone pour pouvoir produire sûrement de cette substance les quantités que l'on désire, en couler des plaques de toute sorte en observant les précautions nécessaires et souffler avec la canne les objets les plus variés. Ce verre peut être facilement moulé, taillé et poli, et il se distingue par sa solidité et sa dureté.

Aventurine. — L'*aventurine*, qui se rapproche beaucoup de l'hématinone était autrefois préparée seulement dans l'île de Murano près de Venise, mais on la fabrique maintenant dans plusieurs verreries de l'Allemagne, de l'Italie, de l'Autriche et de la France, et on en fait des objets d'art et des bijoux. C'est un verre brunâtre dans lequel se trouvent disséminées des paillettes cristallines de cuivre métallique, qui lui donnent un aspect chatoyant particulier. L'*aventurine* est assez facilement fusible. Il se forme quelquefois des scories de cuivre qui, par suite du cuivre séparé qu'elles renferment, offrent

une grande analogie avec l'aventurine. *Frémy et Clémidot* ont préparé de la manière suivante un verre analogue à l'aventurine, qui contenait d'abondants cristaux de cuivre métallique : ils ont fondu pendant 12 heures un mélange de 300 parties de verre pulvérisé, de 40 parties de protoxyde de cuivre et de 80 parties de battitures de fer, et ils ont abandonné la masse à un refroidissement lent. Les verreries de Bohême et de Bavière fournissent actuellement l'aventurine aussi belle que la préparaient les fabriques de Murano. *V. Pettenkofer* a préparé l'aventurine directement avec l'hématinone ; dans ce but, il a mélangé avec la masse d'hématinone en fusion une quantité de limaille de fer suffisante pour réduire la moitié du cuivre qui s'y trouve contenu et qui après une longue fusion se rassemble au fond du creuset sous forme d'un régule. Le verre récemment fondu est noir-vert foncé ; par un refroidissement lent il se transforme en aventurine véritable. [*Hautefeuille* a indiqué, en 1860, plusieurs mélanges à l'aide desquels on peut obtenir de l'aventurine : 1° glace de Saint-Gobain 200, azotate de potassium 20, battitures de cuivre 12,5, et peroxyde de fer 6 ; 2° sable 150, craie 35,7, carbonate de sodium sec 80,1, carbonate de potassium 14,3, azotate de potassium 20, battitures de cuivre 12,5 ; 3° verre à vitres blanc 120, sable 60, carbonate de sodium 65, azotate de potassium 20, battitures de cuivre 12,5. Quand le verre est bien liquide, on ajoute 3,8 parties de fer ou de soude en poussière fine que l'on incorpore en brassant la masse avec une tige de fer rouge. Le verre prend une coloration rouge de sang, opaque, en devenant pâteux et bulleux ; on arrête alors le feu et on laisse refroidir très-lentement jusqu'au lendemain le creuset préalablement muni de son couvercle et recouvert de cendre.]

V. Pettenkofer pense que l'aventurine est un mélange de verre de protoxyde de fer vert avec des cristaux rouges de silicate de protoxyde de cuivre ; par extinction complémentaire des deux nuances, le ton brun indéterminé de l'aventurine prend naissance. C'est pour cela que le protoxyde de fer est tout aussi indispensable et essentiel dans la fabrication de l'aventurine que le protoxyde de cuivre, car l'aspect de l'aventurine est pour ainsi dire l'effet diagonal des pouvoirs optiques des deux substances. *P. Ebell* a au contraire montré que l'aventurine (de même que l'hématinone) est une dissolution de cuivre métallique dans du verre, de laquelle, par le refroidissement de la masse fondue, des cristaux de cuivre se sont séparés, lesquels ne sont plus microscopiques comme dans l'hématinone, mais offrent des dimensions de quelques millimètres. Dans l'hématinone les cristaux sont très-rapprochés les uns des autres ; dans l'aventurine, ils sont très-disséminés ; dans l'hématinone ils ont leurs trois dimensions à peu près égales ; dans l'aventurine, ils ne forment, pour ainsi dire, que des surfaces dont les trois dimensions s'effacent. Par suite de cette différence de la forme cristalline, les granules de l'hématinone n'offrent que très-peu de surfaces miroitantes, et celles-ci n'ont qu'un très-faible développement ; dans l'aventurine, au contraire, ils forment des surfaces grandes et fortement miroitantes. Rien de plus naturel dès lors que l'hématinone n'agisse sur l'œil nu que par les nom-

breuses surfaces non miroitantes de ses cristaux et paraisse rouge, tandis que dans l'aventurine l'œil ne voit que les surfaces chatoyantes, jaunes et de beaucoup prédominantes par leur nombre, leur éclat et leur couleur. Les aventurines comme celles qui se trouvent sur les objets d'art vénitiens des fabriques de Murano, dans lesquelles les lamelles cristallines sont très-rapprochées les unes des autres, de façon que la masse qui forme le fond s'efface, pour ainsi dire, paraissent remplies de clinquant.

Pelouze a découvert en 1865 que l'on peut préparer de l'*aventurine de chrome* en ajoutant à la composition une grande quantité de chromate de potassium, duquel il se sépare des paillettes d'oxyde de chrome. [On obtient ce produit en fondant ensemble : sable 25, carbonate de sodium 10, spath calcaire 5, bichromate de potassium 2 à 4.] *A. Wächter* avait déjà, en 1849, proposé une composition de ce genre pour couverte de la porcelaine.

Verre incrusté. — Pour produire des *incrustations* dans le verre, on renferme des objets en relief faits avec de l'argile blanche peu cuite et non vernie ou avec de la stéatite, entre des couches de verre plombé placées encore rouges l'une sur l'autre. L'objet en relief prend alors le même aspect que s'il était en argent mat. Ce reflet, semblable à celui de l'argent, est dû à une petite quantité d'air qui se trouve entre la surface de l'argile et le verre. L'art de l'incrustation du verre a été découvert il y a environ 100 ans par un verrier de Bohême, découverte toute fortuite, qui est le résultat de l'observation du reflet argentin d'une goutte de rosée sur une feuille tomentueuse. Il parvint à produire le même effet sur le verre. Si la couche supérieure du verre a une couleur jaune convenable, l'objet en relief prend l'aspect de l'or mat.

Verre filigrané. — On désigne sous le nom de *verre filigrané* les objets de verre dans lesquels on observe des filets opaques blancs ou colorés parallèles les uns aux autres ou se croisant comme les fils d'un tissu. La fabrication de cette espèce de verre est essentiellement basée sur ce fait, qu'une baguette de verre grosse et courte peut, sans altération de sa forme ronde ou anguleuse, être étirée, lorsqu'elle est chauffée au rouge, en un filet ayant un diamètre égal à celui d'un cheveu et même encore plus petit. Pour fabriquer le verre filigrané, on plonge des baguettes de verre opaque ou coloré dans du verre transparent et on les étire aussi minces qu'on veut les avoir pour leur emploi ultérieur. On réunit aussi plusieurs baguettes ensemble et on les étire en un fil dans lequel plusieurs filets courent parallèlement les uns aux autres. Si l'on tord ce fil comme une corde, les filets s'enroulent en spirale en demeurant parallèles et semblent se croiser, ce qui donne à l'ensemble tout à fait l'aspect d'un tissu lâche. Si l'on réunit un certain nombre de ces baguettes de manière à former un cylindre assez élevé, on a un vase qui, avant d'être achevé, peut encore être tordu dans sa totalité ; de telle sorte que les fils forment à leur tour des spirales autour de la périphérie du vase. Si l'on prend deux de ces tubes, qui sont tordus en sens contraire et dont les dimensions sont telles qu'ils peuvent être introduits l'un dans l'autre, si on les chauffe et si on en forme un vase, celui-ci prend l'aspect d'un tissu

fin et régulier; mais comme les petites baguettes ne se touchent que dans les points saillants, et que, d'un autre côté, une petite quantité d'air est renfermée dans les parties situées plus profondément, air qui se dilate uniformément sous l'influence de la chaleur, il se produit aux points de contact de petites bulles d'air sphériques, qui contribuent beaucoup à l'embellissement de l'effet du tout. La présence des bulles d'air constitue le caractère du *verre réticulé*, qui contient dans son épaisseur un tissu réticulé formé de petites bulles d'air.

Millefiori. — Les millefiori sont des objets de verre semblables à des mosaïques (presse-papier, manches de couteaux, pommes de cannes, etc.), qui contiennent, enfermés dans une enveloppe de cristal, des dessins colorés de diverses manières. La préparation des millefiori, de même que celle du verre filigrané, repose sur ce fait qu'une baguette de verre à l'état pâteux peut, sans altération de sa forme ronde ou anguleuse, être étirée aussi mince qu'un cheveu et même encore plus fine. Si l'on mabre, par exemple, une baguette de verre rouge et si on la plonge ensuite successivement dans du verre blanc, bleu et vert, la section transversale de la baguette offrira un noyau rouge entouré d'anneaux blanc et vert. Si cette baguette ronde, lorsqu'elle a été chauffée, est comprimée sur sa circonférence à des distances régulières au moyen d'un instrument de fer, il se formera dans sa coupe transversale une étoile contenant un disque rouge entouré de lignes en zigzags colorés. La confection des objets en millefiori s'effectue de la manière suivante. On fait d'abord ce que l'on désigne sous le nom d'*éléments*, c'est-à-dire des séries de baguettes de couleurs et de formes variées, qui peuvent ensuite être combinées comme on le désire; dans ce but, on prend, par exemple, une baguette courte et grosse de verre rouge et on l'entoure avec six filets de verre bleu, auxquels on donne à l'aide d'une pince une forme telle que leurs coupes transversales représentent des triangles. On remplit les intervalles compris entre ceux-ci avec du verre blanc mélangé avec de l'oxyde d'étain et par conséquent opaque. On transforme maintenant le tout en une baguette qui contient toutes les parties, mais sur une grande échelle. Si alors on chauffe la pièce jusqu'à ce qu'elle soit ramollie, et si on l'étire suivant la longueur jusqu'à ce qu'elle n'ait plus que 0^m,0125 à 0^m,02 de diamètre, toutes les parties de l'élément deviendront proportionnellement plus petites, sans que cependant leur position respective soit changée. La coupe présentera par conséquent le dessin primitif avec une grande régularité et une grande netteté. Si pendant que l'on étire, on tord les éléments, il se produit des spirales, dont les formes peuvent être variées de diverses manières. L'élément est partagé en petits tronçons à l'aide du ciseau et du marteau. Pour les objets en millefiori simples, on arrange sur une plaque de cristal fortement chauffée les tronçons de l'élément (petites baguettes de 0^m,01 ou 0^m,02 de hauteur), de manière à former un dessin plus grand, que l'on renferme en plaçant par-dessus une plaque de cristal chaud. Les vases creux, les flacons et les autres objets de ce genre sont soufflés plus petits qu'ils ne doivent être, et lorsque les disques colorés ont été disposés en dessins, on plonge de nou-

veau le vase dans le verre liquide et on termine le soufflage, ou bien on dépose les dessins entre deux véritables parois de verre. Les presse-papier sphériques de Bohême contenant à l'intérieur des fleurs ou d'autres objets colorés, sont les objets en millefiori les plus recherchés; on les prépare de la manière suivante : lorsque les tronçons de baguettes ont été arrangés convenablement et lorsqu'une masse de verre à l'état pâteux cueillie avec une tige de fer a été appliquée par-dessus, l'ouvrier plonge de nouveau le tout dans le verre en fusion du creuset, afin qu'il se forme au-dessus une masse de verre sphérique, à laquelle après la solidification et le refroidissement on donne au moyen du polissage, si cela paraît nécessaire, la forme que l'on désire.

Perles de verre. — On distingue deux espèces de *perles fausses* ou *perles de verre*, les perles massives ou fondues et les perles creuses ou soufflées. Les premières portent aussi le nom de *perles de Venise*, parce qu'autrefois c'était surtout à Venise qu'on les fabriquait. Pour la préparation des petites perles de Venise, on se sert de petites baguettes de verre creuses ou tubes fabriqués dans les verreries de l'île de Murano, près Venise; ces tubes ont un diamètre extérieur égal à 0^m,01 environ, et leur diamètre intérieur est à peu près le tiers ou le quart du premier. Les tubes se composent soit de verre blanc et de verre opale coloré, soit d'émail préparé avec de l'oxyde d'étain, que l'on peut colorer de toutes les manières avec des oxydes métalliques⁴.

Perles massives.—Pour faire les perles de verre avec ces tubes, on coupe ceux-ci en petits morceaux que l'on tamise. Mais ces petits morceaux de tubes n'ont pas encore la forme sphérique; ils ont plutôt celle de petits cylindres à angles aigus, qui doivent être arrondis, parce que sans cela ils couperaient le fil. Dans ce but, on les introduit dans un vase où se trouve de la poudre de charbon, et on les brasse avec la poudre afin que celle-ci remplisse leur cavité et s'oppose ainsi à ce que cette dernière ne vienne à se

⁴ Depuis que, à la suite de la découverte de l'Amérique et de la voie du cap de Bonne-Espérance, le commerce du monde est passé des mains des Républiques italiennes dans d'autres ports, les perles de verre de Venise ont été de plus en plus apportées vers ces ports, pour être ensuite expédiées dans d'autres parties du monde. C'est ainsi que maintenant on en apporte des quantités considérables à Liverpool, à Hambourg et à Amsterdam, villes qui font le commerce entre l'Amérique et les colonies anglaises et hollandaises. Des quantités énormes de perles sont expédiées en Afrique, où elles constituent partout, au Maroc, sur les côtes de Guinée et du Congo, au Cap, à Zanzibar et en Abyssinie, une marchandise extrêmement recherchée, et en même temps très-commode pour l'échange contre les produits indigènes. Ainsi la France échange dans ses possessions du Sénégal de la poudre d'or, de l'ambre, des bois précieux, des peaux et de la gomme arabique contre des perles. On emploie en outre en France de grandes quantités de perles de Venise, avec lesquelles on brode à Paris et ailleurs des bourses, des ceintures, des écharpes, etc. Le Portugal et l'Espagne, qui autrefois importaient de grandes quantités de perles pour leurs colonies, pour l'Amérique du Sud notamment, en importent maintenant beaucoup moins. En Allemagne, la consommation est importante. Le commerce des perles pour la Russie a pour sièges principaux Lemberg et Brody, tandis que Constantinople fait le commerce avec la Perse, l'Arménie et les autres parties de l'Asie. Alexandrie est une place de commerce importante pour les peuples de l'Afrique orientale et ceux des bords de la mer Rouge; enfin, les ports de la Barbarie n'approvisionnent pas seulement la côte nord de l'Afrique,

boucher sous l'influence de la chaleur. On les met ensuite dans un vase de fer à fond plat, large et chauffé presque jusqu'au rouge, et on les brasse sans interruption avec une spatule de fer. Les angles aigus s'émoussent et s'arrondissent sous l'influence de ce brassage. Aussitôt que ce point est atteint, on les laisse refroidir, on les lave dans de l'eau en les brassant fortement et on les fait sécher. Dans la plupart des fabriques, les petits morceaux de verre sont maintenant arrondis dans un appareil en cuivre, en bronze ou en fonte, semblable à un tambour pour griller le café, que l'on tourne au-dessus d'un foyer. Avant d'introduire les morceaux de verre dans ce tambour, l'ouvrier les dépose d'abord dans un mélange désigné sous le nom de *siribiti*, et formé de chaux et de charbon broyés en une poudre très-fine et légèrement humectés avec de l'eau. En brassant avec soin avec les mains, les cavités des perles se remplissent avec ce mélange. En outre, afin d'empêcher l'adhérence des perles entre elles dans le tambour, on les mélange avec un sable fin, mais très-difficilement fusible, qui se trouve en grande quantité sur les bords de l'Adriatique. Le manque de ce sable dans d'autres lieux est considéré comme le plus puissant moyen de protection pour l'industrie des perles de Murano, parce que cette matière, qui est employée en grandes quantités, ne peut être transportée à de grandes distances qu'avec des frais considérables. Ce sable, mélangé avec du charbon, est ajouté en plus ou moins grande quantité suivant la qualité et la couleur des perles, et tout le mélange est versé dans le tambour que l'on ferme et que l'on met ensuite en rotation sur un fourneau particulier. On tourne plus ou moins rapidement, et l'on fait plus ou moins de feu suivant la nature du verre et la période à laquelle se trouve l'opération. De temps en temps on prend un échantillon afin de s'assurer si les perles sont arrondies convenablement. S'il en est ainsi, on verse le contenu du tambour dans un vase de fonte ou de cuivre et on laisse refroidir, en ayant soin de brasser d'abord pendant quelque temps avec une spatule en fer. Après le refroidissement, on porte le tout sur un ta-

car les perles de Venise sont transportées de ces ports par les caravanes jusque dans l'intérieur. L'exportation des perles de Venise représentait en 1868, 7,755,000 fr.; en 1870, 6,925,000 fr.; en 1873, 7,206,900 fr., et en 1874, 7,858,000 fr. Cette dernière somme se répartit de la manière suivante :

Bombay, Calcutta, Singapour.	1,860,000 francs.
Angleterre.	1,470,000 —
Zanzibar et côte orientale d'Afrique.	650,000 —
Amérique du Nord.	570,000 —
Allemagne, Danemark, Suède	560,000 —
Côte occidentale d'Afrique.	510,000 —
France, Belgique, Hollande	467,000 —
Amérique du Sud	450,000 —
Constantinople, mer Noire, Trébizonde	427,000 —
Égypte, Tripoli, Maroc	375,000 —
Russie.	280,000 —
Italie	78,000 —
Espagne, Portugal	75,000 —
Java, Sumatra, îles de la Sonde.	78,000 —
Total.	7,858,000 francs.

mis fin, et on sépare les perles des matières étrangères. Afin de faire tomber le mélange de chaux et de charbon contenu dans les perles, on introduit celles-ci dans un sac qu'un homme saisit aux deux bouts et qu'il agite avec soin. Le tambour et le procédé lui-même ont été imaginés en 1817 par *Luigi Pusinich* ; mais tandis que tout d'abord on ne pouvait arrondir en une seule fois dans l'appareil, que 7 à 8 kilogrammes de perles, on peut en introduire maintenant d'un seul coup 14 à 16 kilogrammes. Les perles passent ensuite entre les mains d'autres ouvriers qui les trient, et surtout séparent les perles parfaitement rondes de celles qui sont moins bien formées. A cet effet, elles sont placées simplement sur une petite table polie, un peu inclinée et animée d'un léger mouvement d'agitation, Les perles parfaitement rondes roulent facilement sur la table inclinée et tombent dans un vase placé au-dessous. Elles passent maintenant dans les mains des ouvriers qui doivent les polir, et dans ce but les perles sont agitées avec précaution dans un sac contenant du son de froment. Lorsqu'elles sont débarrassées du son, on les enfle. Ce travail est fait à la main par des femmes. L'ouvrière place les perles dans une petite boîte quadrangulaire et y plonge un faisceau de longues aiguilles qu'elle tient étendu comme un éventail. A l'une des extrémités de chaque aiguille, si fine qu'elle puisse être, se trouve un anneau dans lequel est noué un fil, et lorsque les aiguilles sont convenablement garnies de perles, l'ouvrière les retire de la boîte et laisse glisser les perles sur les fils ; après quoi elle charge de nouveau ses aiguilles. Les fils dont on se sert pour l'enfilage sont en soie pour les perles les plus fines, et en lin anglais pour les autres.

Dans le Fichtelgebirge de Bavière et dans les districts verriers de Bohême, on préparait autrefois des perles *roulées* de la manière suivante. L'ouvrier plonge dans du verre fondu une longue tige de fer, qui se termine en une pointe conique, laquelle est recouverte avec de l'argile. Lorsqu'il a cueilli la quantité de verre nécessaire, il tourne la tige de fer jusqu'à ce que la masse recueillie ait pris une forme sphérique ; après le refroidissement, la masse est détachée de la tige et elle forme maintenant une perle.

Perles creuses. — Les perles creuses ou soufflées sont tout à fait différentes des perles de Venise ; elles se rapprochent beaucoup des perles véritables par leur forme, leur éclat et leur poli ; elles ont été découvertes en 1656 par un fabricant de chapelets français nommé *Jaquin*. Ce dernier remarqua que lorsqu'on lavait des ablettes (*Cyprinus alburnus*) avec de l'eau, celle-ci, après avoir été abandonnée au repos, donnait un dépôt, composé des écailles de ces poissons, qui possédait le plus bel éclat nacré. Cette observation fut le point de départ de la fabrication des perles artificielles. *Jaquin* enleva les écailles aux ablettes, et il nomma le mélange de ces écailles avec de l'eau *essence d'Orient*¹. Primitivement on recouvrait avec cette essence de petites boules de plâtre ou d'une autre pâte durcie. Mais comme cet enduit se séparait des petites boules sous l'influence de la chaleur ou de l'humidité, on ne

¹ La substance nacrée doit être identique avec la guanine.

tarda pas à recouvrir intérieurement avec de l'essence d'Orient, à la manière d'un miroir, de petites sphères de verre mince. C'est ainsi que l'on prépare encore aujourd'hui les perles fausses.

Les perles sont tantôt sphériques, tantôt en forme d'olive ou d'amande, tantôt en forme de disque. Elles sont soufflées avec des tubes de verre de diverses grosseurs. Pour les espèces fines le travail se fait toujours avec deux tubes sur lesquels on souffle alternativement des perles, qui d'abord ne sont pas percées; le percement des ouvertures s'effectue avec le tube qui a servi précédemment et que dans ce but on soude à la perle déjà formée. La plupart des perles se font en forme de sphère à surface unie; cependant celles que l'on fabrique sous le nom de *perles goitreuses* portent des excroissances que l'on produit de la manière suivante: l'ouvrier touche rapidement la perle avec le tube de verre dont une extrémité est chauffée au rouge, et il tire alors en avant la partie qui doit faire saillie, ou bien il met en contact avec la flamme différentes parties du globule de verre et il souffle doucement dans le tube, ce qui amène la formation de petites éminences. Lorsque les perles sont achevées, on recouvre leur face intérieure avec de l'essence d'Orient. Il faut plus de 4,000 poissons pour obtenir 500 grammes d'écailles, et celles-ci ne fournissent pas tout à fait 120 grammes d'essence d'Orient; de telle sorte que, par conséquent, 18 à 20,000 poissons sont nécessaires pour produire 500 grammes d'essence. On enlève simplement aux poissons leurs écailles blanc d'argent, on les fait tremper pendant quelques heures dans l'eau fraîche, afin de séparer le mucus qui y adhère, on introduit ensuite les écailles dans un mortier avec de l'eau et on les triture pendant un quart d'heure; on passe ensuite le liquide à travers un tissu de lin et on le laisse reposer. L'essence d'Orient se dépose au fond du vase; on la lave encore une fois avec de l'eau, puis avec un peu d'ammoniaque, on la mélange avec une dissolution de colle de poisson et on la conserve pour l'usage. L'addition de l'ammoniaque a pour but d'empêcher l'altération du liquide.

Pour recouvrir la face interne des perles avec cette essence, on aspire une petite quantité du liquide avec un tube de verre étiré en une pointe fine, on introduit la pointe dans l'ouverture d'une perle et l'on souffle un peu de liquide dans celle-ci; on imprime ensuite à la perle un mouvement de rotation, afin que le liquide se répande partout, puis on dépose les perles sur un tamis dont le fond est couvert avec du parchemin, et on les secoue continuellement jusqu'à ce qu'elles soient sèches. Les perles sont maintenant apportées dans l'étauve; afin qu'elles soient moins cassantes et plus lourdes, et que l'essence qu'elles portent sur leur face interne se conserve plus longtemps, on les remplit avec de la cire. Les perles remplies de cire sont percées et mises en chapelet pour être ensuite livrées au commerce. Dans les perles rouges qui doivent imiter le corail, dans les perles jaunes, etc., on souffle des couleurs à la gomme arabique; dans les *perles miroitantes* à éclat métallique, on introduit un alliage facilement fusible.

Hyalographie. — L'art de graver sur le verre a été découvert en 1670

par l'artiste *Heinrich Schwankardt* (ou *Schwanhard*), de Nuremberg. Il se pratique de la manière suivante. Si l'on arrose de la poudre de spath fluor avec de l'acide sulfurique concentré, il se dégage lorsqu'on chauffe, de l'acide fluorhydrique FH , qui, s'il arrive au contact du verre, donne naissance avec la silice de ce dernier à du fluorure de silicium SiF_2 , dont la plus grande portion se dégage, et à de l'eau. Sur les parties attaquées les autres éléments du verre restent sous forme d'une poudre légère, qui peut être enlevée avec facilité. La première idée de graver sur des plaques de verre des dessins propres à être reproduits *par impression* est due à *Hann* de Varsovie (1829). Plus récemment (1844), l'impression à l'aide de planches gravées sur verre, ou *hyalographie*, a reçu une nouvelle impulsion de la part de *Böttger* et *Bromeis*, et dans l'imprimerie impériale de Vienne elle a été beaucoup perfectionnée par l'ancien directeur de cet établissement *Von Auer*. Dans la gravure sur verre on ne peut pas employer le fond qui sert ordinairement pour les métaux, parce qu'il est enlevé de la plaque de verre par l'acide fluorhydrique. D'après la méthode de *Püil*, le fond le plus convenable se compose d'une dissolution dans l'essence de térébenthine d'un mélange fondu d'asphalte et de blanc de baleine, ou d'un mélange de 1 partie d'asphalte, de 1 partie de colophane et d'une quantité d'essence de térébenthine suffisante pour que la masse ait à peu près la consistance d'un sirop. La plaque de verre étant recouverte avec l'un ou l'autre de ces mélanges ou vernis, on fait jusqu'au verre sur ce vernis le dessin que l'on veut reproduire, puis on entoure la plaque d'un bord de cire ou de règles de bois enduites de cire, afin que l'acide fluorhydrique ne puisse pas déborder; on verse de l'acide sur la plaque et on le laisse agir jusqu'à ce que les traits les plus fins aient acquis la profondeur nécessaire. On enlève ensuite l'acide fluorhydrique, on lave la plaque de verre avec de l'eau, on la dessèche avec soin, on recouvre avec le vernis les parties où l'acide a pénétré à une profondeur suffisante et on fait agir de l'acide frais dans les points qui doivent être attaqués encore plus profondément; en effectuant méthodiquement ces opérations, on peut obtenir une gradation suffisante dans la profondeur de chacun des traits. D'après *Bromeis* et *R. Böttger*, à cause de la parfaite homogénéité du verre, on aurait beaucoup moins à craindre de voir l'acide attaquer le verre au-dessous du vernis, que pour le cuivre ou l'acier, mais on a remarqué à Vienne que l'acide fluorhydrique a plus que tout autre corps corrosif la propriété de s'insinuer entre la plaque et le vernis, et c'est principalement à cause de cette propriété que jusqu'à présent l'hyalographie n'a trouvé aucune application pratique véritable. La plaque gravée est chauffée et traitée par l'essence de térébenthine pour la débarrasser du vernis. La presse lithographique est la plus convenable pour ce genre d'impression. Afin que la plaque ne se brise pas sous la presse, on la mastique dans une plaque de fonte ou de bois plus grande. Comme mastic, on emploie pour les grandes plaques un mélange de plâtre fraîchement cuit et de gélatine; on se sert au contraire pour les plus petites, avec avantage, d'un mélange de poix et de terre bolaire. Les dessins des plaques sont rendus avec une pureté et une

délicatesse très-grandes; cependant ils ont une certaine dureté et une certaine raideur, qu'avec le verre on ne pourrait faire disparaître que difficilement, tandis que lorsqu'on se sert de l'acier ou du cuivre les dessins peuvent être retouchés avec le burin. En outre, le verre ne paraît pas très-convenable pour les objets d'art, il peut cependant être employé avec avantage pour les cartes de géographie, les billets de banque, etc.

La *gravure du verre*¹ dans un but décoratif s'effectue également au moyen de l'acide fluorhydrique. [A cet effet, on procède maintenant, d'après *Kessler*, de la manière suivante : on plonge dans un bain d'acide fluorhydrique les objets à graver, après avoir recouvert d'un corps inattaquable par l'acide fluorhydrique (encre grasse) les parties qui doivent être réservées. Pour faire ces réserves, c'est-à-dire pour décalquer sur l'objet le dessin qu'on veut réserver, on imprime celui-ci sur une feuille de papier mince avec une encre grasse (composée de bitume 3 p., d'acide stéarique 2 p. et d'essence de térébenthine 3 p.), on mouille la feuille et on l'applique sur le verre à graver; l'encre adhère au verre, tandis que le papier peut être enlevé très-facilement. Au sortir du bain d'acide fluorhydrique, les objets sont lavés dans une lessive alcaline ou dans de l'essence de térébenthine, afin d'enlever la réserve.]

D'après le procédé de *Tessié du Motay* et *Maréchal*, de Metz, la meilleure manière de produire l'acide consiste à se servir d'un mélange composé de 250 grammes de fluorhydrate de fluorure de potassium, de 1 litre d'eau et de 250 grammes d'acide chlorhydrique ordinaire; on plonge dans ce bain ces objets à graver. Pour la gravure et l'écriture mates sur verre, *Kessler* recommande une solution de fluorure d'ammonium, qui effectivement est tout à fait convenable pour l'étiquetage des flacons, des bocaux, des tubes, etc.

[Pour *préparer en grand l'acide fluorhydrique* destiné à la gravure du verre, *Kessler* se sert d'un cylindre horizontal en fonte, dans lequel il introduit 100 kilogrammes de spath fluor en poudre et 80 kilogrammes d'acide sulfurique à 66°. L'acide fluorhydrique qui se dégage est condensé dans des récipients en plomb et expédié dans des vases en gutta-percha ou dans des tonneaux goudronnés offrant une disposition particulière. Avec les quantités de spath fluor et d'acide sulfurique indiquées, on obtient 50 à 55 kilogrammes d'acide fluorhydrique à 40°. Suivant *E. Pétigot*, dans la cristallerie de Saint-Louis, on fabrique cet acide en chauffant jusqu'au rouge sombre dans une cornue en fonte un mélange de 100 kilogrammes de fluorure de calcium en poudre, de 170 kilogrammes de sulfure de calcium² et de 200 kilogrammes d'acide sulfurique à 60° B. L'acide qui prend naissance est condensé dans un serpentín en plomb plongeant dans l'eau froide et conservé pour l'usage dans des flacons en gutta-percha ou en plomb. L'acide ainsi préparé

¹ [Avant la découverte de la gravure à l'acide fluorhydrique, ou *gravure chimique*, le verre était gravé à l'aide de meules verticales mues par le pied de l'ouvrier.]

² [L'addition de cette substance a pour but de préserver la cornue d'une altération trop rapide.]

contient environ 400 grammes d'acide fluorhydrique par litre et marque 20° au pèse-sel.]

D'après *E. Dodé* (1873), l'acide borique pourrait aussi être employé pour la gravure du verre.

Gravure du verre au moyen du sable. — L'emploi de l'acide fluorhydrique pour la gravure du verre deviendra probablement plus restreint par suite de la découverte récente (1872) de l'Américain *C. Tilghman*. Ce dernier se sert pour graver le verre, aussi bien que d'autres matières dures, d'un jet de sable projeté avec force sur la surface de l'objet à graver. Ce sable est poussé au moyen d'un courant d'air, ou à l'aide d'un jet de vapeur, lorsqu'on veut obtenir un effet plus énergique. La vapeur s'échappe par un tuyau d'environ 0^m,012 de diamètre intérieur, dans l'axe duquel se trouve le tube qui amène le sable et dont le diamètre est d'environ 0^m,004. Par la force du courant de vapeur, le sable est entraîné de l'intérieur du tube et lancé contre la surface à graver. Tandis que les matières dures et cassantes sont corrodées par le jet de sable ainsi produit, les corps élastiques opposent à l'action corrodante du sable une très-grande résistance. Il résulte de là qu'il est possible, en employant des patrons de caoutchouc, de fer ductile, etc., de graver des figures quelconques correspondant aux parties laissées libres par les patrons. L'action du sable en mouvement, comme on a eu l'occasion de s'en assurer *de visu* à l'Exposition de Vienne en 1873, est vraiment étonnante. Non-seulement des ornements, des lettres, sont gravées sur verre dans un temps extrêmement court, mais encore, avec un courant de vapeur sous une pression de 50 kilogrammes, on peut tailler par minute 1 pouce et demi cube de granit, 4 pouces cubes de marbre, 10 pouces cubes de grès tendre, de sorte qu'il est possible d'éviter par ce moyen une partie du travail au ciseau dans la confection des ornements en pierre. Le sable attaque même les matériaux qui sont plus durs que lui. Ainsi avec une tension de vapeur de 150 kilogrammes on a percé en 25 minutes un corindon épais de 1 pouce et demi. L'action du jet de sable offre aussi de l'importance pour la reproduction des images photographiques. Si l'on fait sur verre le négatif d'un dessin à la gélatine bichromatique, les parties de l'enduit gélatineux qui restent après le lavage de la plaque exposée à l'action de la lumière forment un patron, qui permet de graver à l'aide d'un jet de sable les parties du verre mises à nu. Si au lieu de produire le dessin sur une plaque de verre recouverte d'une solution de gélatine bichromatique, on le copie sur un gâteau de résine préparé de la même manière, on peut à l'aide du jet de sable obtenir avec ce gâteau une matrice, dont l'empreinte galvanoplastique peut servir pour la reproduction de la photographie. Il est évident que l'acide fluorhydrique, notamment lorsqu'il s'agit de corroder de grandes surfaces, et d'une manière générale d'obtenir des effets puissants, ne pourra pas lutter avec un pareil rival. Mais pour une gravure délicate, comme celle qui est nécessaire par exemple pour la graduation des instruments de mesure, on ne pourra pas se dispenser, comme autrefois, de l'acide fluorhydrique.

[**Gravure du verre par l'électricité.** — Suivant *E. Planté* (1877), on peut, au moyen d'un courant électrique, graver sur verre ou sur cristal, en procédant de la manière suivante : la plaque à graver étant posée horizontalement sur une table, on verse par-dessus une solution concentrée de salpêtre, de manière à la recouvrir, puis on fait plonger dans le liquide un fil de platine horizontal communiquant avec les pôles d'une batterie secondaire de 50 à 60 éléments ; tenant ensuite l'autre électrode formée d'un fil de platine entouré, sauf une extrémité, d'un étui isolant, on touche le verre dans les points où l'on veut graver des caractères ou un dessin. Partout où touche l'électrode, et quelle que soit la rapidité avec laquelle on écrit ou l'on dessine, les traits que l'on a faits se trouvent nettement gravés sur le verre, et d'autant plus profondément que l'électrode est conduite plus lentement. On peut graver avec l'une ou l'autre électrode ; toutefois il faut un courant moins fort avec l'électrode négative.]

[**Statistique de l'industrie du verre**¹. — Il existe actuellement (1876) en Europe et en Amérique environ 1,700 usines qui fabriquent du verre ; elles se répartissent de la manière suivante :

Empire d'Allemagne.	348	Suède.	28
Autriche-Hongrie ²	298	Espagne et Portugal.	27
Angleterre.	232	Hollande.	23
Etats-Unis.	213	Suisse.	8
France.	195	Norvège.	6
Russie.	172	Danemark.	4
Belgique.	68	Grèce.	2
Italie.	75		

La production annuelle de ces différents pays peut, d'après *H. de Fontenay*, être estimée à une valeur de 600 millions de francs.

En France, on fabrique du verre dans 43 départements ; ceux qui en produisent le plus sont les suivants : Nord, Seine, Meurthe-et-Moselle, Marne, Loire, Rhône, Saône-et-Loire, Seine-Inférieure, Aveyron, Gironde, Orne, Bouches-du-Rhône, Seine-et-Oise. La valeur créée par cette fabrication aurait été en 1874 de 135,251,255 francs, dont 115,125,255 francs pour les verres et cristaux (fabriqués dans 187 usines) et 20,146,000 francs pour les glaces (fabriquées dans 8 usines). La valeur des verres de toute nature importés en 1875 était de 4,584,154 francs, tandis que l'exportation a atteint 42,672,913 francs.]

¹ [Voyez pour plus de détails l'intéressant travail publié récemment par *H. de Fontenay* sur la *Statistique de la verrerie* (Bulletin de la Société d'encouragement, février, mars, avril et mai 1877).]

² [Les verreries de l'Autriche qui s'occupent de la cristallerie et de la gobeletterie de luxe peuvent être partagées en trois classes : dans un très-grand nombre d'entre elles on ne fait que le *brut*, la marchandise simplement soufflée ou moulée est livrée aux raffineries, dans lesquelles elle reçoit la taille, la gravure, la dorure, etc. ; dans d'autres, en non moins grand nombre, on taille grossièrement une partie des produits fabriqués, et l'autre portion est envoyée aux raffineries ; enfin dans certaines verreries, peu nombreuses et très-peu importantes, chaque objet ne sort de l'usine qu'entièrement achevé.]

APPENDICE

[**Verre de phosphate de calcium.** — Sous l'influence de la chaleur, le phosphate acide de calcium, $(\text{PhO}^4)^2\text{Ca}^{11}$, se transforme en une matière cristallisée (pyrophosphate de calcium), et celle-ci, soumise à une température plus élevée, passe à l'état vitreux le plus parfait, en abandonnant une partie de ses éléments, pour devenir probablement du phosphate de calcium tribasique, $(\text{PhO}^4)^2\text{Ca}^3$.

Se basant sur cette observation, *Sidot* (1877) est parvenu à préparer, de la manière suivante, un *verre de phosphate de calcium* offrant la plus grande ressemblance avec le verre ordinaire. Dans une capsule de fer émaillée, on chauffe jusqu'à l'état pâteux du phosphate acide de calcium; on coule ensuite la matière dans une marmite bien propre, et on la porte au rouge sombre en l'agitant avec une spatule de fer, pour éviter le boursoufflement. On maintient cette température jusqu'à ce que la masse soit devenue vitreuse et transparente, puis on met la substance dans un creuset et l'on chauffe lentement jusqu'au rouge blanc; on entretient ce même degré de chaleur deux heures environ, en agitant pendant la première heure avec une baguette de fer. On laisse ensuite reposer une heure, puis on coule la masse vitreuse sur un disque métallique chaud ou dans un mortier en métal, qu'on recouvre immédiatement afin d'éviter un refroidissement trop brusque, qui entraînerait la rupture du verre.

Le verre de phosphate de calcium est très-réfringent; sa densité est de 2,6. Il se laisse travailler comme le verre ordinaire sous forme de lentilles, de prismes, de verre à lunettes et de brillants. Il ne dissout pas tous les oxydes métalliques comme le verre ordinaire, mais les oxydes de cobalt et de chrome y sont très-solubles, et avec ces derniers oxydes on peut imiter les saphirs et les périclites. Le nouveau verre n'est pas attaqué à froid par les acides, mais il l'est par les acides bouillants et par la potasse. Comme il n'est pas altéré par l'acide fluorhydrique, il pourrait être employé pour confectionner des lunettes à l'usage des ouvriers qui s'occupent de la gravure du verre avec cet acide. Enfin il peut aussi servir pour émailler les creusets en terre et la porcelaine déglourdie.]

CÉRAMIQUE OU FABRICATION DES POTERIES

NOTIONS GÉNÉRALES SUR LES ARGILES.

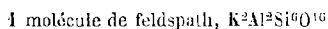
Formation de l'argile. — Les feldspaths appartiennent aux combinaisons d'alumine les plus importantes qui se rencontrent dans la nature. Ces minéraux forment une partie importante des terrains et constituent des éléments essentiels des roches gneissiques, granitiques et porphyroïdes. La

couche du terrain primitif qui entoure notre globe se compose en majeure partie de feldspath, de mica et de quartz.

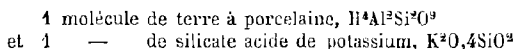
Le feldspath de potassium $K^2Al^2Si^6O^{16}$ (avec 65,4 de silice, 18 d'alumine et 16,6 de potasse) porte le nom d'*orthose*; si le potassium est remplacé par du sodium, le feldspath se nomme *albite* $Na^2Al^2Si^6O^{16}$. Un grand nombre de feldspaths contiennent du baryum (d'après *Al. Mitscherlich*, 0,4-2,25 0/0). Lorsque le feldspath (ou diverses variétés d'amphibole et de pyroxène) se décomposent sous l'influence de l'eau, de l'acide carbonique et des variations de température, du silicate de potassium devient libre et est entraîné par l'eau; les plantes absorbent une partie de ce sel, qui doit être regardé comme la source principale de la potasse contenue dans les cendres des végétaux; mais une autre partie décomposée par l'acide carbonique, de l'acide silicique se sépare, tandis que du carbonate de potassium se dissout. Par suite de cette décomposition, de l'acide silicique non combiné (soluble dans la potasse) est toujours mélangé au résidu, et c'est cet acide qui quelquefois a donné lieu à la formation de l'opale, de la calcédoine et du quartz agate grossier (*hornstein infusible*)⁴. Le silicate d'aluminium qui reste constitue l'*argile*, dont l'élément le plus essentiel est précisément le silicate d'aluminium.

Kaolin. L'argile, telle qu'elle se trouve sur le lieu de sa formation, ne donne qu'une pâte très-peu plastique lorsqu'on la pétrit avec de l'eau; on nomme cette espèce d'argile *kaolin* ou *terre à porcelaine*; mélangée avec du quartz, du mica, etc., elle forme des amas dans le terrain primitif, ce qui démontre sa formation aux dépens du feldspath, d'un granit, d'un porphyre, etc. Lorsque cette terre, après avoir été entraînée par les inondations, s'est de nouveau déposée, il se forme l'*argile*, qui donne avec l'eau la masse plastique que l'on connaît. La composition chimique des différents kaolins et argiles est variable, précisément pour cette raison, qu'indépendamment de la substance plastique proprement dite ils renferment les matières étrangères mélangées mécaniquement que nous avons mentionnées plus haut. Mais dès que ces matières ont été éliminées soit par lévigation, soit par une courte ébullition avec une lessive de potasse (ce qui enlève l'acide silicique libre), on trouve dans la plupart des cas, que la masse plastique pure contient pour 1 molécule de silice, 1 molécule d'alumine et 2 molécules d'eau. La quantité de l'acide silicique libre varie entre 1 et 14 pour 100.

La décomposition à l'air du feldspath peut être mise en évidence par le schéma suivant :



donne avec le concours de l'eau ($2H^2O$) :



⁴ Ainsi, par exemple, on trouve dans la terre à porcelaine d'Oberzelle, près Passau, de l'opale et de la demi-agate; de même, le quartz résinite analogue à la ménilite (*Knollenstein* des Allemands), que l'on rencontre dans le porphyre décomposé des environs de Halle, a dû se former d'une manière analogue.

et ce dernier se décompose en partie de manière que de la silice se sépare et qu'il reste une combinaison soluble (de la composition du verre soluble). Les gisements connus où l'on trouve de la terre à porcelaine en assez grande quantité pour être exploitée sont les suivants : 1° Dans le royaume de Bavière, les environs d'Aschaffembourg, et en outre Stollberg, Diendorf, Oberedsdorf et quelques autres localités de la Bavière inférieure ; dans quelques endroits de la Haute-Franconie (Schwefelgosse, Brand, Niederlamitz, Göpfersgrün) et du Haut-Palatinat (Beratzhausen et Ehefeld, près de Amberg). Le kaolin qui se trouve près de Wegscheid dans la Bavière inférieure et qui provient de la décomposition du gneiss (ou spath porcelaine, d'après *Fuchs*) est ordinairement nommé terre à porcelaine de Passau (matière employée dans la fabrique de porcelaine de Nymphenbourg). 2° Dans le royaume de Prusse, Morl et Trotha, près de Halle. Porphyre décomposé (matière employée dans la fabrique de porcelaine de Berlin). 3° Dans le royaume de Saxe, Aue, près de Schneeberg (maintenant épuisé), et Seilitz, près de Meissen. Le kaolin du premier gisement provient de la décomposition du granit, celui du second de la décomposition du porphyre. La terre de Seilitz est employée dans la fabrique de porcelaine de Meissen. 4° Dans la monarchie austro-hongroise, Brenditz, en Moravie, Zedlitz, près de Carlsbad en Bohême, Prinzdorf en Hongrie. 5° En France, Saint-Yrieix, près Limoges (gneiss décomposé), aux Pieux, près Cherbourg, à Louhossoa, dans les Basses-Pyrénées. 6° En Angleterre, Saint-Austle, en Cornouailles (granit décomposé). Le *cornish stone*, qui dans les districts argileux de l'Angleterre joue un grand rôle, est de la pegmatite à demi décomposée ; cette dernière roche est un mélange d'orthose et de quartz. Il se rencontre à Tregoning-Hill, près de Helstone, et il renferme une certaine quantité de silicate de potassium, ce qui fait qu'on peut aussi l'employer pour le vernissage. 7° En Russie. 8° En Chine.

[On distingue trois variétés de kaolins : le *kaolin caillouteux*, qui est grenu, friable, à grains partie quartzeux et durs, partie argileux et tendres ; le *kaolin sablonneux*, qui est friable, très-maigre au toucher et dans lequel le quartz est à l'état de sable très-fin ; enfin le *kaolin argileux*, qui est moins friable et fait directement avec l'eau une pâte assez liante.]

Il est évident que la pureté de l'argile doit être altérée par des substances étrangères, qui varient suivant la nature de la roche mère, par la décomposition de laquelle l'argile a pris naissance. Les grandes différences que l'on observe dans les propriétés de l'argile proviennent de la qualité et de la quantité de ces substances étrangères, ainsi que des proportions extrêmement différentes suivant lesquelles sont combinés les éléments de chaque argile (acide silicique et alumine). Dans les argiles de qualité inférieure on trouve les substances étrangères suivantes : sable (soit sous forme de sable quartzeux véritable, soit sous forme d'acide silicique soluble dans la potasse, soit sous forme de fragments de minéraux non décomposés), combinaisons barytiques, carbonate de calcium et carbonate de magnésium, sesquioxyde de fer, fer sulfuré et matières organiques. L'argile qui se ren-

contre dans les terrains de formation plus récente et surtout dans les terrains d'alluvions est beaucoup plus fréquente que la terre à porcelaine.

Propriétés de l'argile. — La *couleur*, la *plasticité* et la *résistance au feu* (fusibilité difficile) sont des propriétés de l'argile importantes à considérer au point de vue des applications industrielles de cette substance.

Couleur. La couleur de l'argile, telle qu'elle se trouve dans la nature, est blanche, jaunâtre, bleuâtre ou vert-gris. L'argile pure est blanche ; les autres couleurs sont donc dues à la présence de matières étrangères. L'argile blanche contient quelquefois de petites quantités de protoxyde de fer, et après la calcination elle devient jaunâtre ou rougeâtre ; celle qui est colorée et dont la coloration tient à la présence de substances organiques devient au contraire fréquemment blanche lorsqu'on la calcine, et cela par suite de la volatilisation des matières étrangères. Les autres argiles colorées changent de couleur lorsqu'on les chauffe au rouge et deviennent rougeâtres ou jauné rougeâtre. Les objets délicats ne peuvent être faits qu'avec une argile blanchissant au feu.

Plasticité. L'argile absorbe l'eau avec avidité et forme avec ce liquide une masse tenace, qui peut être pétrie et moulée (qui est plastique) et qui est propre à recevoir des empreintes délicates. Il est clair que la plasticité d'une argile dépend de la quantité d'argile plastique qu'elle renferme et qu'elle doit recevoir, si elle ne contient pas un élément plastique. C'est le sable qui nuit le plus à la plasticité d'une argile ; la chaux est moins nuisible, et l'oxyde de fer l'est moins que toute autre substance. Les argiles qui sont plastiques à un haut degré, sont appelées *grasses* et *longues* (parce que, lorsqu'elles sont pétries avec de l'eau, elles sont onctueuses au toucher, et peuvent être étirées sans se rompre au premier effort) ; les argiles *maigres* et *courtes* possèdent des propriétés opposées ; elles sont rudes au toucher ou se rompent facilement et ne possèdent qu'une faible plasticité. Toutes les argiles *subissent un retrait*, c'est-à-dire qu'elles prennent un volume moindre aussi bien par la dessiccation que par la cuisson ; d'où il résulte que la forme des objets s'*altère* ou que l'argile *se fend*. Une même argile éprouve un retrait d'autant plus considérable qu'elle a été plus humide et qu'elle a été plus longtemps soumise à l'action de la chaleur. Les argiles grasses éprouvent un retrait plus grand que les argiles maigres. La diminution de la surface sous l'influence du retrait varie de 14 à 31 pour 100, celle de la capacité de 20 à 43 pour 100. Sous l'influence de la cuisson, la densité et la dureté d'une argile augmentent souvent au point que celle-ci donne des étincelles sous le choc de l'acier ; mais elle a complètement perdu sa propriété de former avec l'eau une masse plastique.

Fusibilité. L'argile pure (silicate d'aluminium) est infusible (réfractaire) par elle-même, mais elle devient plus ou moins facilement fusible lorsqu'elle renferme des substances étrangères comme la chaux, l'oxyde de fer et d'autres bases. D'après les recherches de E. Richters (1868), c'est la magnésie qui nuit le plus à la fixité (infusibilité) d'une argile, la chaux est moins nuisible, l'oxyde de fer l'est encore moins et la potasse l'est le moins. Il est

évident que l'argile fusible ne peut pas être employée pour la fabrication des poteries, qui doivent être très-dures comme la porcelaine ou comme les briques réfractaires et les creusets, qui sont destinés à être exposés à de hautes températures. Certaines espèces d'argiles difficilement fusibles et réfractaires éprouvent une sorte de fusion superficielle sous l'influence d'une très-haute température, de telle sorte que leur surface (à demi vitrifiée par cette fusion) devient lisse et polie et qu'elle ne happa plus à la langue. Dans la fabrication de certaines poteries, on provoque ou on favorise cette tendance à la fusion superficielle en ajoutant des fondants appropriés.

Classification des argiles. — On a coutume de classer de la manière suivante les espèces d'argiles employées dans les arts céramiques :

1. *Argile réfractaire* (terre à porcelaine et argile plastique) ;
2. *Argile fusible* (terre à potier, terre à foulon, argile smectique) ;
3. *Argile calcaire ou effervescente* (marne, terre à briques, lehm, lèss, argile limoneuse) ;
4. *Argile ocreuse* (craie rouge, terre bolaire, ocres) ;

Argile réfractaire. — Après la terre à porcelaine (kaolin) mentionnée précédemment, l'*argile réfractaire* (argile à porcelaine, argile à cazettes, terre de pipe, argile plastique) est l'espèce d'argile la plus importante ; elle est diversement colorée, très-tenace, plastique à un haut degré, elle blanchit au feu et ne fond pas à la température du four à porcelaine. Elle se rencontre ordinairement dans les sédiments tertiaires, où elle est accompagnée par d'autres espèces d'argile ou par des masses de sable quartzeux et quelquefois par des dépôts de lignite. Pour la pratique il est important de savoir que souvent les argiles de la même formation et du même gisement offrent des différences importantes relativement à la résistance au feu, différences dont C. Bischof, Otto senior, Th. Richters et A. Türschmidt et H. Seger ont essayé de pénétrer la cause les premiers au point de vue expérimental, et les deux derniers au point de vue pratique. Les dépôts les plus connus sont les suivants : près de Klingenberg sur le Mein (dans la Basse-Franconie), sur les bords du Rhin (Coblentz, Cologne, Lautersheim et Valendar), Wiesloch dans le pays de Bade, Buntzlau en Silésie, Swarzenfeld (près de Schwandorf), Amberg, Kemnath et Mitterteich en Bavière, Grossalmerode dans la province de Hesse, à Colditz et à Hubertbourg en Saxe, à Einberg près de Cobourg, dans les environs de Namur en Belgique, près de Dreux, à Montereau, à Forges-les-Eaux et à Gournay en France, Devonshire et Stourbridge en Angleterre. Les analyses suivantes donnent une idée de la composition de quelques argiles réfractaires :

	1	2	3	4	5	6	7
Silice	47,50	45,79	53,00	63,50	55,50	50,60	65,00
Alumine	54,37	28,40	27,00	23,30	27,75	35,20	24,00
Chaux	0,50	2,00	1,25	0,73	0,67	—	—
Magn'sie	1,00	—	—	—	0,75	—	—
Sesquioxyde de fer	1,24	6,55	1,75	1,80	2,00	0,40	traces
Eau	1,00	16,50	—	10,50	10,53	15,10	11,00

1. Almerode dans la Hesse électorale (creusets de fusion) ; 2. Schildorf,

près de Passau (creusets de graphite) ; 3. Einberg, près de Cobourg (cazettes pour la porcelaine, briques réfractaires) ; 4. Stourbridge ; 5. Newcastle (briques réfractaires) ; 6. Dreux (cazettes pour la porcelaine) ; 7. Forges (creusets de verrerie).

Terre à potier. — La *terre à potier* (*argile figuline*) possède la plupart des caractères extérieurs de l'argile plastique ; beaucoup d'espèces sont douces au toucher et forment avec l'eau une masse assez tenace, seulement elles sont plus friables et elles se désagrègent beaucoup plus facilement dans l'eau. Souvent l'argile à poterie est fortement colorée et elle conserve sa couleur même après la cuisson. Le plus souvent elle fait même un peu d'effervescence avec l'acide chlorhydrique et constitue alors un terme de transition vers la marne. Par suite de la chaux et du sesquioxyde de fer qu'elle renferme, elle est fusible, et suivant la quantité de ces substances étrangères elle fond à une température plus ou moins élevée en une masse foncée analogue à une scorie. Elle se trouve principalement dans les formations les plus récentes de l'écorce terrestre, souvent tout à fait à la surface, quelquefois cependant aussi en dépôts puissants dans les formations tertiaires et secondaires. On y rencontre parfois des corps étrangers, comme des restes organiques, du fer sulfuré jaune, du fer sulfuré blanc, du gypse, des rognons de sphérosidérite argileuse. [On en trouve des bancs très-étendus à Vanves, Arcueil et Vaugirard.]

Terre à foulon. — La *terre à foulon* (*argile smectique*) est une masse molle, friable, qui provient de la décomposition de la diorite et des schistes dioritiques. Elle se désagrège au contact de l'eau en donnant une poudre ténue, et elle forme une bouillie non plastique. C'est sur cette propriété de se désagrèger finement et rapidement dans l'eau et dans cet état d'absorber les matières grasses, que repose l'emploi de cette argile pour le dégraissage, pour le foulage du drap, etc. Elle se trouve près de Biegate, dans le comté de Surrey, et près de Maidstone dans le comté de Kent ; on la rencontre en outre à Vaels près d'Aix-la-Chapelle, à Rosswein en Saxe, dans la Hesse (aux environs de Cassel), en Bohême, dans la Silésie, en Moravie, en Styrie, en Alsace à Rittenau, en France à Condé, etc. On l'emploie aussi dans la fabrication du papier marbré et des tapisseries ; on s'en sert également pour mélanger avec l'outremer, et J. Philipps (de Cologne) l'a recommandée pour la clarification du miel, des graisses et des huiles..

Marne. — La *marne* est un mélange mécanique d'argile et de carbonate de calcium, qui contient quelquefois aussi du sable (marne sablonneuse) et d'autres substances étrangères. Lorsque c'est la chaux qui prédomine, elle porte le nom de *marne calcaire* ; lorsque c'est l'argile, on l'appelle *marne argileuse*. Au contact de l'eau, elle se désagrège et forme une masse pâteuse non cohérente. Elle fait une vive effervescence avec les acides, et souvent alors il s'en dissout plus de la moitié de son poids. Elle fond facilement. La marne se rencontre principalement dans les terrains secondaires récents, dans la formation du grès bigarré et des marnes irisées, ainsi que dans le lias et le terrain crétacé. Quelques variétés de marnes que l'on ne cuit pas

fortement sont employées pour fabriquer des poteries. Son emploi en agriculture comme amendement est sa principale application.

Argile limoneuse. — L'argile limoneuse (*lehm*, *læss*, terre à briques) forme la transition entre l'argile et le sable. C'est une argile mêlée avec du sable quartzéux, une quantité plus ou moins grande de sesquioxyde de fer et quelquefois aussi avec de la chaux; elle a une couleur jaune ou brunâtre, qui après la cuisson passe au rouge. Elle forme avec l'eau une masse peu plastique et n'est pas très-réfractaire. Le *lehm* est la formation argileuse la plus répandue, et comme il se rencontre principalement dans les dépôts les plus récents de l'écorce du globe et tout près de la surface, il exerce une grande influence sur la porosité du sol. La *terre glaise* que l'on rencontre dans un grand nombre de formations tertiaires et secondaires est analogue à l'argile limoneuse. Le *læss* déposé en grandes masses dans la vallée du Rhin est une espèce de *lehm* à grains fins. L'argile limoneuse est employée pour la fabrication des briques; mêlée avec de la paille, elle sert dans les constructions en boussillage et en pisé; on l'emploie pour la construction des murs réfractaires, des cheminées; mais dans ce cas elle ne réunit pas les pierres en un tout, comme le fait le mortier de chaux; elle ne fait que remplir les joints.

Les mélanges d'argile et d'hydrate de sesquioxyde de fer, comme la *craille rouge*, la *terre bolaire* et les *ocres* plus rarement employés dans la fabrication des poteries, peuvent être passés sous silence.

Terre à infusoires. Mentionnons ici, sous forme d'appendice, la *terre à infusoires* (tripoli, farine fossile) que l'on rencontre à Oberohr, dans la province de Hanovre, et qui est employée en grande quantité pour la fabrication de la dynamite, de l'outremer, du verre soluble, de l'émail et des glaçures, pour polir, aiguiser et nettoyer, comme remplissage dans la fabrication de la cire à cacheter, du papier et des savons, pour la fabrication des briques légères, du mastic pour la pierre, etc. *Refardt et comp.*, de Brunswick, ont récemment recommandé la terre à infusoires pour la confection de parois conduisant mal la chaleur; c'est pourquoi elle devrait être employée pour les glaciers, les caves, ainsi que les parois des coffres-forts, des magasins à poudre, etc.

Composition des kaolins. — Les kaolins à l'état pur et seulement dépouillés par le lavage des corps volumineux (grains de quartz et autres substances analogues) sont un mélange de terre à porcelaine avec le résidu des roches mères. L'argile à porcelaine, c'est-à-dire la partie plastique du kaolin, a toujours la même composition. La composition des kaolins est mise en évidence par les analyses suivantes :

GISEMENTS	RÉSIDU DE LA ROCHE MÈRE	SILICE		ALUMINE	EAU
		libre.	combinée à l'alumine.		
Saint-Yrieix	9,7	10,9	51,0	54,6	12,2
Cornouailles	19,6	1,2	45,3	24,0	8,7
Devonshire	4,3	10,1	54,0	56,8	12,7
Passau	1,5	9,7	36,7	57,0	12,8
Aue	18,0	1,7	34,7	54,1	11,0
Morl, près Halle . .	43,8	4,4	21,6	22,5	7,5

FABRICATION DES POTERIES.

Classification des poteries. — En tenant compte de la structure intérieure de la masse calcinée (de la *pâte*), on peut tout naturellement distinguer les poteries en *poteries compactes* et en *poteries poreuses*. Les poteries *compactes* ont été assez fortement chauffées pour que leur pâte paraisse à demi vitrifiée ; elles sont vitreuses dans leur cassure, translucides, imperméables à l'eau et elles donnent des étincelles sous le choc de l'acier. La poterie *poreuse* n'est pas vitrifiée dans sa masse, aussi elle est peu cohérente ; sa cassure est terreuse, sa masse friable, elle se laisse traverser par l'eau lorsqu'elle n'est pas vernissée et elle happe à la langue. La pâte cuite, qu'elle soit dure ou poreuse, reste *rugueuse*, dans lequel cas la poterie est dite *simple*, ou bien on la recouvre avec une masse vitreuse, la *glaçure*, et elle se nomme alors poterie *composée*.

Les poteries peuvent être classées synoptiquement de la manière suivante :

I. *Poteries compactes*. A. *Porcelaine véritable* ou *dure*. Pâte pour ainsi dire vitrifiée, ne pouvant être rayée avec le couteau, finement granuleuse, translucide, sonore, blanche, homogène et difficilement fusible. Cassure un peu conchoidale et finement granuleuse. Poids spécifique de 2,07 à 2,49. La masse se compose de deux substances, l'une infusible, le kaolin, qui lui communique sa propriété de supporter, sans se ramollir, le degré de chaleur nécessaire pour la formation de la porcelaine, et l'autre, le flux, matière non plastique que l'on ajoute au kaolin et qui doit fondre en un verre ; le flux est le plus souvent du feldspath avec ou sans addition de gypse, de craie et de quartz ; d'après une autre opinion (de H. Behrens, 1874), le kaolin fondrait aussi pendant la cuisson de la porcelaine et le quartz serait le seul élément qui resterait partiellement solide. La glaçure (ou couverture) est tout à fait semblable au flux ajouté à la pâte et elle se compose également de feldspath, quelquefois mêlé avec un peu de gypse, mais *jamais* avec de l'oxyde de plomb ou de l'oxyde d'étain. Ce qu'il y a de caractéristique dans la fabrication de la porcelaine véritable, c'est que la cuisson en couverture, qui rend la masse translucide et compacte, a lieu en même temps que la cuisson de la pâte dans une *seule* opération.

B. *Porcelaine tendre* (*porcelaine vitreuse*, *porcelaine frittée*). Pâte plus facilement fusible que la porcelaine véritable ou dure ; on distingue :

α. *Porcelaine vitreuse française* ou *proprement dite*. Pâte analogue au verre (silicate de potassium et d'aluminium incomplètement fondu) préparée sans addition d'argile (c'est pourquoi elle est mise à tort au nombre des poteries), avec glaçure plombreuse analogue au cristal.

β. *Porcelaine tendre anglaise*. Pâte composée de kaolin, d'argile plastique blanchissant au feu (terre de pipe), de silice pyromaque et comme fondants de *cornish stone* (pegmatite décomposée), de gypse ou de cendres d'os (phosphate de calcium) dans des proportions très-variables. La glaçure se compose de *cornish stone*, de craie, de poudre de silice pyromaque, de borax, le plus souvent avec addition d'oxyde de plomb. Comme la glaçure est beau-

coup plus facilement fusible que la pâte, cette dernière doit être déjà presque complètement cuite au premier feu, avant que la glaçure soit cuite au deuxième feu moins intense et d'une moins longue durée. La différence qui existe entre la glaçure et le flux de la masse, fait que celle-là se conserve moins bien et que fréquemment elle se fendille.

C. *Porcelaine statuaire* ou *biscuit*, on distingue :

α. Porcelaine vraie et sans glaçure ;

β. Porcelaine de Paros ou parian. Porcelaine statuaire sans glaçure dont la pâte est analogue à celle de la porcelaine anglaise, mais plus difficilement fusible.

γ. Carrara ; se place entre le parian et le grès, moins translucide que le parian et d'une couleur un peu plus blanche.

D. *Grès*. Pâte dense, sonore, finement granuleuse, homogène, à peine translucide, ou seulement sur les angles, blanche ou colorée. Le grès blanc fin ne peut être distingué extérieurement de la porcelaine que par son manque de translucidité.

α. Grès porcellanique vernissé. La pâte se compose d'argile blanchissant au feu, mais réfractaire, avec addition de kaolin et de silex pyromaque ; comme flux on emploie un minéral feldspathique ; la glaçure (vernis) contient du borax et de l'oxyde de plomb et est transparente ;

β. Grès non vernissé blanc ou coloré (à cette espèce appartient le *wedgwood*). Pâte analogue à la précédente ;

γ. Grès commun vernissé au sel. L'état à demi vitrifié de la masse n'est pas produit par l'addition d'un flux, mais seulement en faisant agir vivement le feu sur la masse d'argile incomplètement réfractaire. La pâte se compose d'argile plastique, soit seule, soit avec un élément ne fondant que peu ou point au feu qui empêche le retrait de l'argile, par exemple du sable fin ou des débris de grès cuit. Pour glaçure un enduit de silicate de sodium et d'aluminium.

II. *Poteries poreuses*. A. *Faïence fine avec glaçure transparente*. Pâte terreuse, happant à la langue, opaque, un peu sonore ; glaçure (vernis) plombifère transparente contenant aussi du borax, du feldspath, etc.

B. *Faïence avec glaçure opaque* (faïence commune). Pâte composée de terre à potier ou de marne argileuse devenant jaunâtre au feu, avec glaçure stannifère opaque, blanche ou colorée (émail). A ce groupe appartiennent les majoliques et les faïences émaillées du moyen âge, la faïence de Delft, etc.

C. *Poterie ordinaire*. Pâte de terre à potier ordinaire ou de marne argileuse et toujours colorée en rougeâtre, tendre et poreuse. Glaçure le plus souvent plombifère et toujours opaque. Suivant la couleur de la glaçure, on distingue la poterie *blanche* et la poterie *brune*. La première constitue les ustensiles de cuisine ordinaires et la seconde la poterie de Bunzlau ou de Waldenbourg.

D. *Briques, carreaux, terres cuites, briques réfractaires* (creusets, tuyaux, objets d'ornementation pour les habitations, cruches, urnes de l'anti-

quité, etc.). Pâte terreuse, généralement plus ou moins dépourvue d'homogénéité; toujours colorée (elle ne blanchit pas au feu), poreuse, facilement fusible, peu sonore et opaque. Ici la glaçure n'est employée qu'exceptionnellement.

I. PORCELAINE DURE¹.

Pulvérisation et mélange des matériaux. — La *porcelaine dure* ou *vraie* se compose d'un mélange de terre à porcelaine incolore et de feldspath; ce dernier constitue le fondant indispensable, auquel on ajoute quelquefois du quartz, de la craie ou du gypse. La terre à porcelaine, infusible par elle-même, ne se transformerait par la cuisson qu'en une masse terreuse opaque si elle était calcinée seule, mais lorsqu'elle est mélangée intimement avec les fondants, ceux-ci, suivant l'opinion généralement répandue, entrent en fusion à la température élevée du four à porcelaine, enveloppent les molécules de kaolin et remplissent les pores. D'après les observations de *Ehrenberg*, on peut dans la porcelaine reconnaître au microscope les globules de kaolin offrant dans la masse fondue une disposition analogue à celle des filaments du feutre, tandis que, d'après les recherches de *H. Behrens* (1874), il n'en est pas ainsi. L'opinion émise depuis longtemps déjà par *Oschatz* et *Wächter*, que la porcelaine est un verre dans lequel se sont déposés des cristaux, serait tout à fait fondée. A la suite de ses expériences sur la diminution de poids spécifique, que la porcelaine éprouve par l'action d'un feu intense, *G. Rose* est également arrivé à cette conclusion, que le kaolin est disséminé dans le flux après avoir subi une modification, qu'il a formé avec le feldspath au moins une combinaison chimique partielle. D'après *Behrens*, c'est effectivement ce qui a lieu; dans aucun des échantillons de porcelaine examinés par lui il n'a pu découvrir les agrégations rectilignes de kaolin, et les particules de kaolin qui pouvaient y être caractérisées étaient non pas seulement imprégnées de fondant, mais avaient subi elles-mêmes une fusion complète. La seule substance qui était restée partiellement solide était le quartz, partiellement, car les particules de quartz étaient toutes arrondies sur les arêtes; il y a des variétés de porcelaine dure dans lesquelles on ne peut pas distinguer de quartz, néanmoins leur structure microscopique est la même que celle de la porcelaine quartzifère. La pâte de la porcelaine pourrait absorber des quantités considérables de silice, si elles lui étaient présentées dans les conditions qui sont nécessaires à la dissolution; car la plupart des porcelaines sont plus pauvres en acide silicique que l'obsidienne, et après l'élimination du quartz non fondu, cela devrait avoir lieu pour toutes. Il est vrai que le quartz est disséminé dans la pâte de la porcelaine sous forme de très-petites particules; mais la deuxième condition, qui est tout aussi essentielle, pour la dissolution rapide, c'est-à-dire le libre mouvement de la masse fondue, fait complètement défaut. La porcelaine est

¹ [Il existe en France 76 fabriques de porcelaine réparties dans 15 départements, et ayant produit en 1875 une valeur de 17,586,150 francs; dans la même année, la France a importé pour 812,570 francs de porcelaine et en a exporté pour 15,061,903 francs.]

chauffée jusqu'à ce qu'elle commence à se ramollir; sous l'influence de ce chauffage les particules de quartz s'arrondissent, se recouvrent d'une couche de silicates, qui ne peuvent plus absorber d'autre silice, et la dissolution du quartz doit aussitôt s'arrêter, parce que cette masse n'est pas suffisamment fluide pour une diffusion des différents silicates. Ce qui forme le squelette dans la porcelaine est donc, d'après *Behreus*, le sable et non le kaolin.

Les *matériaux* employés pour la fabrication de la porcelaine ne se trouvent pas dans la nature dans un état tel qu'ils puissent être employés sans préparation préliminaire pour la préparation de la pâte. La terre à porcelaine, le feldspath et le quartz doivent auparavant être convertis en une poudre impalpable. Après la pulvérisation, toutes les substances sont tamisées. La séparation des éléments étrangers s'effectue par *lévigation*; cette opération est basée sur la propriété que possède la partie plastique de la terre porcelaine de former avec l'eau un liquide laiteux, qui tient le kaolin en suspension. Suivant leur degré de finesse, ces particules se déposent plus ou moins rapidement, tandis que les substances grossières se précipitent immédiatement, et que d'autres impuretés de nature organique restent flottantes à la surface du liquide.

La pâte de la porcelaine est maintenant composée avec ces matières lévigüées. Le kaolin pur, bien que d'une grande plasticité, ne peut pas être employé seul pour la préparation de la porcelaine, parce que les objets confectionnés avec cette terre éprouvent un retrait considérable lors de la dessiccation et se fendent, en outre ils se ramollissent au feu et se déforment. On évite ces inconvénients en mélangeant le kaolin avec du sable quartzueux finement lévigüé; cependant cette addition diminue la plasticité de la pâte et rend son moulage difficile. En outre, une pâte composée seulement de kaolin et de sable forme bien après la cuisson une masse très-solide, mais qui est en même temps poreuse et ne peut être que difficilement recouverte d'une glaçure. Mais si l'on ajoute du feldspath au mélange, celui-ci forme dans le four à porcelaine un verre qui pénètre la masse poreuse, et qui non-seulement la rend imperméable aux liquides, mais encore permet l'adhésion de la glaçure.

Composition des pâtes. La pâte employée dans la manufacture de Berlin ne se compose que de kaolin et de feldspath sans addition d'un autre fondant¹. Dans les fabriques de Munich, de Vienne et de Meissen la pâte est composée des matériaux suivants :

<i>Munich.</i>	<i>Vienne.</i>	<i>Meissen.</i>
Kaolin de Passau 65	Kaolin de Zedlitz 34	Kaolin d'Aue 18
Sable du kaolin de Passau 4	Kaolin de Passau 25	Kaolin de Sosa 18
Quartz 21	Kaolin de Ungghvar 6	Kaolin de Seilitz 39
Gypse 5	Quartz 14	Feldspath 26
Débris de biscuit 5	Feldspath 6	Débris 2
	Débris 3	

¹ La porcelaine cuite de Berlin se compose, d'après *G. Kolbe* (1863), de 66,6 de silice, 8,0 d'argile, 5,4 de potasse, 0,70 de protoxyde de fer, 0,6 de magnésie et 0,3 de chaux.

[A Sèvres, on emploie les mélanges suivants :

a.		i	ii	b.		c.	
Argile de kaolin argileux.	45		48	Argile de kaolin caillouteux.	45	Argile de kaolin caillouteux.	64
Sable de kaolin argileux.	49		48	Argile plastique de Dreux.	21	Feldspath.	16
Sable d'Aumont.	4,5	»		Feldspath ou sable de kaolin.	16	Sable d'Aumont.	16
Craie.	4,5	4		Sable quartzeux d'Aumont.	16	Craie.	4
				Craie.	4		

a. Pâte de service (assiettes, tasses, etc.); b. Pâte dite chinoise; c. Pâte de sculpture.]

Les substances mesurées sont mélangées à l'état de bouillie claire dans de grandes cuves munies d'agitateurs; pour produire le mélange de la manière la plus intime et la plus convenable, on monte au moyen d'une pompe la bouillie contenue dans une cuve et on la fait couler à travers un tamis dans une deuxième cuve, d'où, à l'aide d'une seconde pompe, on la retourne dans la première cuve.

Dessiccation de la pâte.—Lorsque la pâte s'est déposée sous la forme d'un limon, appelé *barbotine*, on décante l'eau qui surnage et on amène la barbotine à consistance convenable par dessiccation. Cette dessiccation à laquelle on donne le nom de *raffermissement* ou de *ressuage* peut avoir lieu par *évaporation*, en exposant la masse dans une grande caisse de bois à un courant d'air énergique. C'est une méthode très-ordinaire pour la dessiccation de la pâte, mais comme elle ne peut être employée que pendant l'été et qu'il arrive bien rarement qu'une fabrique puisse pendant l'été livrer assez de matière pour n'avoir pas besoin de pratiquer cette opération en hiver, on cherche à hâter le raffermissment à l'aide de la chaleur. Mais le moyen le plus ordinairement employé pour la dessiccation est la méthode par *absorption*, méthode dans laquelle on se sert comme corps absorbant d'argile limoneuse cuite (pâte de briques) ou de plâtre. La dessiccation par le plâtre est assez coûteuse, parce que les parois absorbantes doivent être desséchées au bout de quelque temps et ont même besoin d'être fréquemment renouvelées; en outre, la dessiccation a lieu assez lentement, parce que le plâtre, lorsqu'il a absorbé une certaine quantité d'eau, doit d'abord perdre de ce liquide du côté externe pour pouvoir de nouveau en absorber du côté interne. La dessiccation de la masse peut aussi avoir lieu en se servant de la *pression atmosphérique*; dans ce but, on introduit la masse à dessécher dans une caisse faite avec des plaques poreuses, au-dessous de laquelle on raréfie l'air, soit par condensation de vapeurs aqueuses, soit en faisant couler de l'eau. L'appareil de *Talabot* est basé sur ce dernier principe. Dans ces derniers temps, on a remplacé la dessiccation de la barbotine par le plâtre par le procédé imaginé par *Grouvelle* et *Honoré*. Dans ce but, on introduit la masse déjà en majeure partie dépouillée de son eau dans des sacs de chanvre bien solides et l'on soumet ceux-ci dans une presse à vis ou à levier à une lente compression. La masse pressée a en général une plus grande plasticité que la masse déshydratée par la chaleur artificielle; mais la méthode par compression est

coûteuse, parce que les sacs deviennent cassants et doivent être promptement renouvelés.

Pétrissage et pourriture de la pâte. — Que la masse ait été desséchée au moyen du plâtre ou par l'emploi de la presse, elle n'est dans aucun cas uniformément desséchée; en outre elle contient çà et là des bulles d'air, qui doivent tout d'abord être expulsées. On arrive à rendre la masse homogène par le *pétrissage* et la *pourriture*; le pétrissage s'effectue en foulant la masse avec les pieds (marchage) ou en la battant. La plasticité de la pâte de la porcelaine est beaucoup améliorée lorsqu'on l'abandonne à elle-même dans un lieu humide, où elle subit une sorte de putréfaction.

Le jus de fumier et les eaux marécageuses sont les liquides que l'on emploie pour favoriser la pourriture. *Brongniart* explique l'influence favorable de la pourriture sur la masse en admettant qu'il se développe pendant la putréfaction des gaz, qui communiquent à toutes les parties un mouvement continu, lequel équivaut à un mélange de la masse, par pétrissage, coupage, etc., et qui peut-être le surpasse encore dans son action, parce qu'il s'étend aux molécules les plus fines et ne souffre pour ainsi dire aucune d'elles à sa place. Les causes qui font que la putréfaction et l'abandon pendant longtemps à elle-même de la pâte de la porcelaine améliorent celle-ci ne sont pas connues, et jusqu'à présent on n'a émis que des hypothèses pour expliquer les réactions. *Salvétat* pense que, dans la pourriture de la pâte de la porcelaine, d'abondantes quantités de gaz hydrogène sulfuré prennent naissance. Ce gaz se produit probablement par suite de la transformation du sulfate de calcium en sulfure de calcium en présence des matières organiques, et il se dégage du sulfure de calcium aussitôt que celui-ci arrive au contact de l'acide carbonique de l'air. La coloration noire que prend la masse et le blanchiment de celle-ci à l'air sont une conséquence de la formation de sulfure noir de fer, qui au contact de l'air se transforme par oxydation en sulfate de protoxyde de fer, lequel est éliminé avec les eaux de lavage. Il est aussi possible qu'en conservant longtemps la masse sous l'eau une partie de l'élément feldspathique soit décomposé. D'après *E. von Sommaruga* (de Vienne), les sulfures métalliques qui ont pris naissance aux dépens des sulfates sont décomposés au contact de l'air en hydrogène sulfuré et en carbonate, et ce dernier est en partie dissous par l'eau qui s'écoule de la masse et ainsi éliminé, ce qui diminue la résistance au feu de la pâte. Lorsque la masse a été suffisamment abandonnée à elle-même et qu'elle est redevenue blanche, on la coupe en petits fragments avec un outil semblable à une faucille ou à l'aide d'un couteau de bois; ces fragments sont de nouveau battus et pétris en boules par des ouvriers spéciaux.

Façonnage. — La pâte de la porcelaine qui a été malaxée et soumise à la pourriture est maintenant amenée dans des locaux particuliers, où elle est façonnée. Le façonnage s'effectue, soit par tournage sur le tour à potier, soit par moulage.

Tournage sur le tour à potier. — Le *tour à potier* se compose dans sa forme la plus simple d'un axe vertical en fer, d'un disque de bois fixé horizontale-

ment à l'extrémité supérieure de cet axe et d'un volant au centre duquel est implantée l'extrémité inférieure de ce même axe. Lorsque le tourneur a déposé la masse à façonner sur le disque, il met l'appareil en mouvement et il tient ses mains pressées doucement contre la masse. S'il appuie les pouces au milieu de la masse et s'il presse en bas, il se produit une cavité, qui s'élargit, lorsqu'il écarte les pouces, et qui prend la forme d'une cloche aussitôt qu'il les rapproche. Si le tourneur saisit entre la main et le pouce les parois du vase, il peut élever et amincir celles-ci suivant qu'il le désire. Pour que les mains de l'ouvrier soient glissantes, il les plonge dans de la *barbotine*, c'est-à-dire dans de l'eau tenant en suspension de la pâte finement divisée. La masse est tournée directement sur le disque de bois ou bien sur une base de plâtre, qui est fixée au disque avec de la barbotine. Pour le façonnage des grosses pièces on se sert du poing ; pour celles qui sont profondes, on se sert de petites baguettes entourées avec de l'amadou et qui servent en quelque sorte à allonger les doigts. Lorsque la forme du vase est aussi près que possible de celle que ce dernier doit avoir, le tourneur achève la forme à l'aide de l'*estèque*, qui est une sorte de calibre en fer, en ardoise ou en corne, dont la forme varie suivant l'objet à préparer ; l'*estèque* se termine tantôt par un biseau triangulaire, tantôt par une courbe concave ou convexe. L'ouvrier détache ensuite du disque la pièce façonnée en la coupant au moyen d'un fil de laiton, et il la transporte avec précaution sur une tablette où il la laisse sécher pour être soumise plus tard à un autre travail.

Moulage avec les moules en plâtre. — Tous les objets dont la coupe n'est pas circulaire, qui ont par conséquent une forme ovale ou plus compliquée, sont travaillés dans des *moules* présentant en creux les surfaces qui doivent être en relief sur les objets à confectionner, et réciproquement. Le moulage s'effectue : par pression sur une masse sèche, par pression avec une masse molle de consistance pâteuse, ou par coulage avec une pâte liquide. On commence par faire le *modèle* ; les pièces massives n'ont besoin que d'un seul modèle, tandis qu'il en faut souvent deux pour les pièces creuses. La *matière du modèle* est de l'argile, ou de la cire, du plâtre ou un métal. Il n'y a que peu de substances qui soient convenables comme *matières pour la confection du moule*. La pâte à mouler doit être suffisamment malléable, afin qu'on puisse la faire pénétrer dans tous les enfoncements du moule ; d'un autre côté, elle doit avoir assez de rigidité pour ne pas se déformer lorsqu'on la retire du moule. Elle doit par conséquent être devenue plus consistante dans le moule. Il résulte de là que pour la confection d'un moule on ne peut employer qu'une matière poreuse, qui est susceptible d'absorber l'humidité. Il n'y a que le plâtre et l'argile qui possèdent une porosité suffisante. On emploie ordinairement des *moules en plâtre*. On distingue le *moulage à la balle* et le *moulage à la croute*. Dans la première méthode, la pâte, divisée en petites balles de grosseur convenable, est pressée dans le moule, soit avec les doigts, soit avec une tige de bois disposée pour cet usage, et l'on a soin de donner aux parois de la pièce une épaisseur uniforme. Un morceau de linge fin doit être placé entre les doigts et la pâte. Si le moule est en deux moi-

tiés, on place les deux moitiés l'une sur l'autre et l'on réunit par compression les deux moitiés moulées. Des assiettes, des tasses et d'autres vases analogues sont moulés à l'aide de *croûtes*, nom sous lequel on désigne des feuilles planes et minces de pâte, que l'on prépare en battant la pâte avec un marteau de bois recouvert d'une peau de mouton on en l'étendant avec un rouleau (fig. 200). La manière d'opérer la plus convenable consiste à combiner



Moulage proprement dit. Transport de la croûte sur le moule. Application des auses, garnissage.

Fig. 199. — Moulage à la croûte.

les deux méthodes, c'est-à-dire que l'on aplatit d'abord par le battage une petite balle de pâte et que l'on finit ensuite de l'étendre avec un rouleau, dont les extrémités s'appuient sur deux règles placées de chaque côté de la croûte et qui donnent la mesure pour l'épaisseur de celle-ci. Depuis quelque temps on prépare fréquemment les croûtes à l'aide de machines. La croûte ainsi préparée est transportée sur le moule, puis comprimée avec une éponge, afin de faire pénétrer la pâte dans toutes les cavités du moule (fig. 199).

Moulage par coulage. — Le moulage des objets de porcelaine par *coulage* de la pâte sous forme d'une bouillie épaisse repose également sur la propriété que possèdent les moules de plâtre d'absorber l'eau et de rendre de cette façon la pâte plus consistante. La pâte destinée au coulage est transformée avec de l'eau en une bouillie épaisse (*barbotine*), qui ne doit contenir ni bulles d'air, ni grumeaux. Elle est introduite dans un réservoir, d'où elle peut être versée dans les moules, qui sur leur face interne ont été recouverts

à l'aide d'un pinceau d'une couche mince de pâte. On remplit le moule avec la bouillie, en ayant soin que l'air puisse s'échapper du moule. Lorsque par suite de l'absorption de l'eau il s'est formé une couche mince de pâte, on décante la masse liquide, on verse une nouvelle quantité de pâte fraîche, et l'on répète l'opération jusqu'à ce que les parois de l'objet aient l'épaisseur désirée. D'après cette méthode, on prépare des *tubes* et des *cornues de porcelaine*. Dans ce cas, il arrive souvent que le calibre n'est pas mobile, mais fixe, ce qui fait que l'objet à mouler éprouve une pression moins inégale.

Tournassage, réparation et applicage. — Il arrive rarement que l'objet moulé puisse être desséché et cuit sans subir un autre travail ; dans la plupart des cas il est encore nécessaire de soumettre les pièces au *tournassage*, au *réparage*, de les *ornementer* par guillochage, et enfin de procéder à un *applicage* de parties moulées à part, comme par exemple les anses (fig. 199). [Le tournassage a pour but d'enlever à la pièce façonnée par le tournage l'excès d'épaisseur qu'on a laissée pour éviter une dessiccation trop rapide; cette opération s'effectue sur le tour ordinaire, à l'aide d'outils de différentes formes (*tournassins*) qui servent à enlever la pâte sous forme de copeaux. Le réparage consiste à enlever avec une lame tranchante les parties inutiles que le moule a données, à remplir les trous, ou au contraire à en percer (*évidage*) en suivant les contours produits par le moule.]

Confection des objets de porcelaine sans moulage. — Certains objets de porcelaine sont faits à la main seulement, tels que les objets sculptés et les fleurs, dont les feuilles, la tige, le calice et la corolle, ainsi que toutes les autres parties sont faites à l'aide de l'ébauchoir. Cependant on fait aussi fréquemment en une seule fois par compression dans des moules de plâtre un grand nombre de feuilles délicates. L'impossibilité d'exécuter en pâte de porcelaine des parties libres comme les chaumes, les pédoncules, qui, lors de la dessiccation et de la cuisson se déformeraient, limite jusqu'à un certain point le choix des fleurs ; c'est pourquoi on confectionne le plus souvent les fleurs sans pédoncule et l'on fait alors celui-ci avec un fil de fer. Les feuilles sont moulées dans la paume de la main, dont les sillons imitent assez bien l'ensemble des nervures de la feuille. Un autre travail qui se fait seulement à la main est l'ornementation des figures avec des dentelles, des broderies, etc., qu'on produit avec du tulle et un tissu coupé en petits morceaux ; on humecte le tulle ou le tissu coupé avec de l'eau, on le plonge dans de la barbotine, on le pose aux endroits convenables de l'objet de porcelaine et on le laisse sécher. Pendant la cuisson la substance organique, qui compose le tulle ou le tissu, est détruite et le tissu de porcelaine reste seul. On peut aussi produire des ornements analogues en déposant aux endroits cou-



Fig. 200. — Moulage à la croûte; préparation de la croûte au rouleau.

venables à l'aide d'un morceau de bois taillé en pointe comme un crayon de la barbotine un peu épaisse.

Séchage des objets. — Lorsque les objets de porcelaine ont été façonnés et achevés par le tournassage, etc., ils sont portés au séchoir, où la *dessiccation* s'effectue à l'ombre à la température ordinaire. Comme les molécules de la pâte se rapprochent les unes des autres à mesure que l'humidité disparaît, il se produit un retrait, c'est-à-dire une diminution de volume, qui cependant n'altère pas les proportions, lorsque la dessiccation s'effectue d'une manière uniforme. Les objets à dessécher restent sur les tablettes du séchoir jusqu'à ce qu'ils ne perdent plus d'humidité.

Glaçures. — Il n'y a qu'un petit nombre d'objets de porcelaine qui soient livrés au commerce sans être recouverts d'une glaçure; ils sont alors dits en *biscuit*; ce sont généralement des statues et des figures. La plupart des objets sont munis d'un enduit brillant semblable à du verre (la *glaçure* ou *couverte*).

Toutes les glaçures qui sont employées dans la fabrication des poteries peuvent être subdivisées en quatre sortes : 1° Les *glaçures terreuses* ou *couvertes* sont des verres transparents faits avec de la silice, de l'alumine et des alcalis; ils sont très-difficilement fusibles, et ils fondent en général à la température de cuisson de la pâte. La glaçure de la porcelaine dure est une glaçure terreuse ou couverte; 2° Les *glaçures plombifères* ou *verniss* sont des verres plombeux transparents, qui quelquefois contiennent, outre l'acide silicique, de l'acide borique; généralement ils fondent à une température plus basse que celle de la cuisson de la pâte. La poterie ordinaire et la faïence fine reçoivent une glaçure plombifère ou vernis; 3° Les *glaçures d'émail* ou simplement les *émaux* sont des glaçures opaques blanches ou colorées contenant généralement, outre l'oxyde de plomb, de l'oxyde d'étain; elles fondent facilement et elles servent pour masquer la couleur désagréable de la pâte sous-jacente; 4° Les *lustres* sont le plus ordinairement des glaçures terreuses et alcalines, qui forment sur la pâte une couche excessivement mince; non-seulement les lustres doivent protéger la pâte sous-jacente et la rendre imperméable (comme la glaçure du grès ordinaire produite à l'aide du sel marin et de la vapeur d'eau), mais encore ils sont fréquemment destinés (lorsqu'ils contiennent des oxydes métalliques) à décorer aussi la poterie (lustre d'or, lustre de cuivre et lustre de plomb).

Glaçure de la porcelaine ou couverte. — Pour le moment nous ne nous occuperons que de la *glaçure de la porcelaine (couverte)*. On exige de la couverte qu'elle fonde à la température à laquelle la pâte de la porcelaine commence à se vitrifier, qu'elle soit incolore et opaque; en outre elle doit être lisse et avoir un éclat vitreux, elle ne doit pas se séparer de la pâte, ni se fendiller, elle doit par conséquent posséder presque le même coefficient de dilatation que la pâte, enfin elle doit être dure et pouvoir résister aux instruments coupants, à la pression et au frottement. La couverte est une pâte de porcelaine à laquelle on ajoute une grande quantité de fondants, de manière que la masse entre en fusion dans le four à porcelaine.

A Meissen la couverte se compose de :

Quartz	57,0
Kaolin de Sedlitz	57,0
Chaux de Pirna	17,5
Débris de porcelaine	8,5
	<hr/>
	100,0

Dans la manufacture de porcelaine de Berlin elle est faite avec :

Kaolin de Morl, près Halle	51
Sable quartzeux	45
Piâtre	14
Débris de porcelaine	12
	<hr/>
	100

[A Sèvres, la couverte se compose de pegmatite, qui n'est autre chose qu'un mélange naturel en quantités à peu près égales de feldspath et de quartz; cette roche est désignée dans les ateliers sous le nom de *cailloux* ou de *petuntzé*. On ajoute quelquefois à la pegmatite jusqu'à 5 p. 100 de pâte de sculpture, afin de la rendre plus fusible.]

Mise en glaçure. — La *mise en glaçure*, considérée d'une manière générale, peut se pratiquer de quatre manières différentes : 1° par *immersion*; 2° par *saupeudration*; 3° par *arrosment*; 4° par *volatilisation*. On pose la glaçure en substance avec tous les ingrédients qui la composent (par immersion ou par arrosment), ou bien on ajoute à la pâte directement (par saupoudration) ou par volatilisation certains éléments, qui, en se combinant avec la pâte, donnent naissance à la glaçure.

La *mise en glaçure par immersion* est la méthode employée pour le *posage de la glaçure de la porcelaine*, de la faïence fine, et quelquefois de la poterie commune; il faut que la pâte soit suffisamment poreuse pour qu'elle puisse absorber les liquides; en même temps elle doit avoir assez de cohésion pour ne plus être ramollie par l'eau. Aussi les objets de porcelaine façonnés et desséchés doivent-ils être soumis à une cuisson préliminaire, afin d'être amenés à l'état dans lequel ils ne perdent plus leur forme lorsqu'on les met en contact avec de l'eau. C'est pourquoi la porcelaine vraie est soumise, avant la mise en couverte, à une légère cuisson qui porte le nom de *cuisson au dégourdi*. La glaçure broyée avec de l'eau est transformée avec ce même liquide en une bouillie fluide ayant à peu près la consistance d'un lait de chaux. Si maintenant on plonge un vase dégourdi dans la glaçure liquide, une partie de l'eau est rapidement absorbée par la pâte poreuse, et la poudre de glaçure tenue en suspension dans l'eau restera, comme un précipité sur un filtre, à la surface de la porcelaine, y adhérera et s'y condensera sous forme d'une couche homogène.

La *mise en glaçure par saupoudration* est la méthode la plus simple et la moins coûteuse et elle n'est employée que pour les poteries grossières, qui doivent être vendues à un prix si bas, qu'il n'est pas possible, à cause du surcroît de dépense que cela entraînerait, de leur faire subir une cuisson

au dégourdi, pour les empêcher de se désagréger dans l'eau. On saupoudre la poterie fraîchement façonnée et encore humide avec de la litharge ou du minium et quelquefois simplement avec de la poudre de galène (*alquifoux*) ; une couche de l'une ou de l'autre de ces substances adhère immédiatement sur la surface humide. Ces poudres fournissent l'oxyde de plomb, et la pâte, la silice et l'alumine qui sont nécessaires pour la formation de la glaçure. Dans ces derniers temps on a proposé pour la glaçure par saupoudration, un mélange finement pulvérisé de blende et de sel Glauber calciné.

La *mise en glaçure par arrosement* est employée pour la vaisselle, qui est dépourvue de porosité et par conséquent de tout pouvoir absorbant. Cette sorte de vaisselle est faite avec de la porcelaine frittée et de la porcelaine anglaise. Mais on se sert aussi de la mise en glaçure par arrosement pour la poterie ordinaire et pour quelques espèces de faïences. On donne à la glaçure réduite en bouillie la consistance de la crème, on verse cette bouillie sur la poterie extérieurement ou intérieurement, et l'on s'efforce de la répandre partout en imprimant au vase un mouvement particulier. Ce procédé permet de poser à l'intérieur d'un vase une glaçure autre que celle de sa surface extérieure. Ainsi, par exemple, beaucoup de faïences sont unies intérieurement d'une glaçure blanche et extérieurement d'une brune.

La *mise en glaçure par volatilisation* s'effectue en produisant dans le four, vers la fin de la cuisson, des vapeurs salines ou métalliques, qui se combinent avec la silice de la pâte en donnant naissance à un verre véritable. Les objets mis en glaçure par volatilisation ne sont pour ainsi dire que polis à leur surface, toutes les formes n'éprouvent par conséquent aucune altération. On procède souvent pour cette opération de deux manières différentes : d'après la première, qui ne peut être employée que pour les poteries qui sont cuites sans *cazettes*, on projette du *sel marin* dans le four et l'on met dans le foyer du bois vert, qui donne lieu à la formation d'une *fumée riche en eau*. Comme le sel marin se volatilise dès la température rouge, l'intérieur du four est rempli avec les vapeurs de ce sel, qui en présence des vapeurs aqueuses se transforment en acide chlorhydrique et en soude. Cette dernière se précipite sur la pâte et forme avec le silicate d'aluminium de celle-ci un verre qui recouvre l'objet. La glaçure se produit d'une manière tout aussi complète à l'intérieur des vases qu'à leur surface extérieure.

Pour le grès fin, qui est cuit *en cazettes*, on pratique la mise en glaçure par volatilisation en recouvrant la face interne des *cazettes* avec les substances, par la volatilisation desquelles une glaçure doit se former sur les vases renfermés dans les *cazettes*. Un mélange très-usité pour recouvrir la face interne des *cazettes* se compose de carbonate de potassium, de litharge et de sel marin. Pendant la cuisson il se volatilise du sel marin et du chlorure de plomb, qui se combinent avec la silice de la poterie en formant une mince couche de verre. En Angleterre on emploie fréquemment l'acide borique, qui à une température élevée se volatilise également ; cette méthode est désignée sous le nom de *smearing*.

Lustres et *flowing-colours*. — On doit aussi parler ici des *lustres* et des

flowing-colours des Anglais, au moyen desquels on modifie agréablement la blancheur du fond de porcelaine. On obtient ces couleurs en enduisant les cazettes avec un mélange de chlorure de calcium, de chlorure de plomb et d'argile, et en plaçant à côté des poteries renfermées dans les cazettes de petits vases contenant certains oxydes métalliques comme de l'oxyde de cobalt. Les oxydes métalliques sont transformés en chlorures et volatilisés, et ils se déposent comme un brouillard sur la poterie.

Cazettes. — Les vases de porcelaine et en général les poteries fines ne doivent pas, lorsqu'on les cuit, être exposés à l'action directe de la flamme, parce qu'ils seraient salis par la cendre et par la fumée; c'est pourquoi on doit les cuire dans une enveloppe, qui est faite dans ce but avec de l'argile et que l'on nomme *cazette* ou *gazette*. Les cazettes sont fabriquées avec une argile réfractaire, qui est mélangée avec une forte proportion de débris de vieilles cazettes pulvérisées (*ciment*) ou avec du sable quartzueux. Par cette addition on diminue beaucoup le retrait des cazettes et en même temps on les empêche de se déformer et de se fendre. On place d'abord dans la cazette une plaque parfaitement plane appelée *rondeau* (*b'*, *b'*, fig. 201), faite avec la même pâte que la cazette, et c'est sur cette plaque que l'on pose la porcelaine; ce mode d'encastage est dit

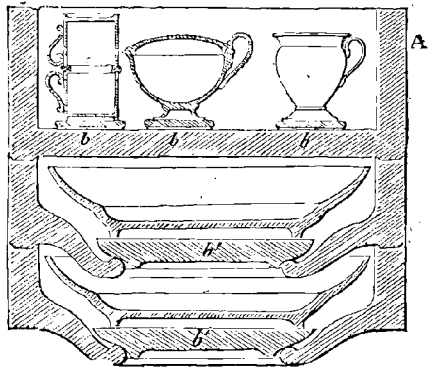


Fig. 201. — Pile de cazettes.

en cul-de-lampe; la cazette à fond plat représentée en A est destinée à recevoir les pièces creuses que l'on pose sur le fond *b*. La mise en cazettes ou l'encastage de la porcelaine exige les plus grandes précautions. Lorsque l'ouvrier a introduit le rondeau dans la cazette nettoyée avec soin, il met à sa place la pièce de porcelaine sans abîmer sa glaçure et de manière qu'elle ne touche la cazette que par son pied. Sur cette cazette on en dispose une seconde, puis une troisième et ainsi de suite, jusqu'à ce qu'on ait une *pile* (fig. 201), que l'encasteur transporte auprès du four.

Four à porcelaine. — Les figures 202 et 203 représentent la disposition d'un four à porcelaine; la première offre une section verticale et la seconde une vue extérieure. Le four dont il s'agit est un four à réverbère vertical divisé par des voûtes plates en trois étages L, L' et L'', ayant chacun quatre foyers *f*, *f*... qu'on appelle *alandiers* et qui sont chauffés au bois. Un four de ce genre représente en général un cylindre creux, dont la partie supérieure forme un dôme, dans l'axe duquel s'élève la cheminée. Les étages, en lesquels il est partagé, communiquent par des ouvertures *c*, *c*. Les deux étages L et L' servent pour la *cuisson en couverte* de la porcelaine; l'étage supérieur L'', appelé *couronnement*, donne le dégourdi. Au niveau du fond des

deux étages inférieurs sont disposés les quatre foyers ou alandiers, qui consistent en une cuve rectangulaire *f* en maçonnerie, dont une paroi est formée par le four lui-même ; chaque cuve est munie à sa partie inférieure d'une grille. La face commune avec le four est percée de plusieurs ouvertures *g*, par lesquelles la flamme pénètre dans le four. *G* est le cendrier, *T* l'orifice du cendrier, qui est fermé pendant la cuisson ; *o* est une ouverture

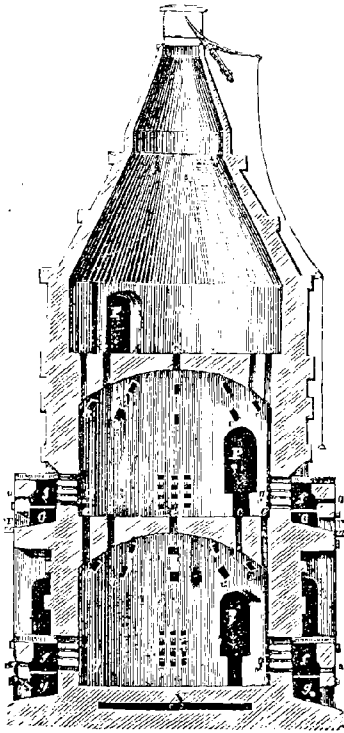


Fig. 202. — Four à porcelaine, coupe verticale.

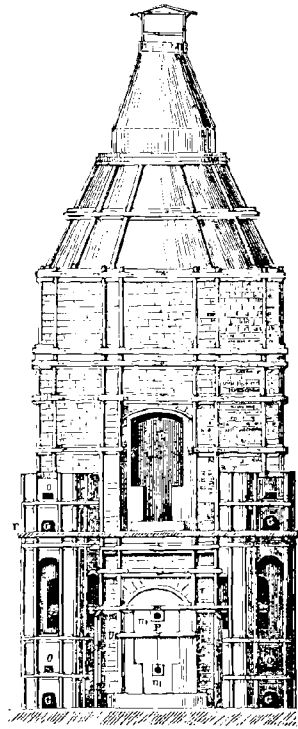


Fig. 205. — Four à porcelaine, vue extérieure.

par laquelle le combustible est placé sur la grille. Les foyers peuvent être fermés au moyen d'un registre en tôle. L'intérieur du four est en briques réfractaires et l'extérieur est muni d'une armature en fer. A chaque étage se trouve une porte *P* pour introduire et retirer la porcelaine ; après le chargement du four, cette porte est fermée avec des briques réfractaires lutées avec de l'argile. On fait d'abord le feu avec des bûches un peu grosses placées dans le fond de l'alancier ; lorsque, sous l'influence de ce feu peu intense, appelé *petit feu*, les poteries ont été chauffées jusqu'au rouge intense, on commence le *grand feu* en plaçant du bois, coupé en petites bûchettes, en travers sur la grille des alandiers de manière à remplir complètement les espaces *f*. Ici la combustion a lieu de telle sorte que

l'air frais pénètre par l'ouverture supérieure de l'alandier, qui reste découverte, et passe ensuite dans le four en traversant le combustible. De cette manière la partie inférieure du bois est toujours consumée et l'air chaud en quittant les charbons incandescents pénètre immédiatement dans le four, tandis que dans d'autres foyers l'air passe en dernier lieu à travers le combustible froid, que l'on remue de temps en temps, et qui est ainsi refroidi. Les charbons qui s'amassent sur la grille forment une braise abondante, qui ne contribue pas peu à l'élévation de la température, et même sans laquelle on aurait de la peine à atteindre le degré de chaleur voulu. Lorsque le charbon s'est accumulé dans la cuve du foyer en quantité telle, qu'il s'élève au-dessus de la sole du four, on ouvre les événements du foyer, qui auparavant étaient fermés, et l'on permet ainsi à l'air d'arriver sur les charbons incandescents. De cette manière la flamme est poussée plus dans l'axe du four sous l'influence du courant d'air, qui arrive horizontalement. Pendant le grand feu les foyers sont de véritables générateurs et l'on a dans chacun d'eux deux combustions superposées, qui se favorisent réciproquement. Tant que le four n'est pas au rouge-blanc complet, on n'a pas besoin d'avoir une connaissance exacte du degré de la température ; mais lorsque le rouge-blanc est atteint, on cherche à déterminer exactement l'état du four en retirant les *montres*. Lorsque les piles de cazettes ont été enfournées, on mure, comme on l'a dit précédemment, la porte d'enfournement, mais on laisse dans le mur une petite ouverture (*ouverture de montre*), par laquelle on introduit de petites plaques de porcelaine vernissée (*montres*) placées dans des cazettes faites exprès. Lorsque le four est au rouge-blanc on débouche les ouvertures de montre, on retire les montres et l'on juge du degré de fusion de leur couverte. La cuisson en couverte dure de 17 à 18 heures ; on ferme ensuite le four et on le laisse refroidir, ce qui demande 5 ou 4 jours.

Pour réussir la cuisson de la porcelaine, il ne faut pas que la flamme ait seulement une très-haute température et un grand développement, il faut encore qu'elle possède des qualités chimiques déterminées, parce qu'elle a une très-grande influence sur la couleur du produit. Dans ce but, la flamme doit, si le four est en pleine activité, avoir autant que possible les propriétés de la flamme du gaz au bois, c'est-à-dire qu'il ne faut pas qu'elle soit pâle et transparente, mais qu'elle soit grasse et blanche. Pendant le petit feu les gaz ont une action oxydante, dans la période du grand feu le four est au contraire rempli de gaz réducteurs.

L'emploi du *chauffage au gaz* pour la cuisson de la porcelaine a rencontré pendant longtemps de grandes difficultés, qui cependant ont été surmontées récemment par *Möller*, directeur de la manufacture royale de Berlin (maintenant de Charlottenbourg), et par l'ingénieur *Mendheim*. Le four à gaz à marche continue, construit par ce dernier, a donné des résultats favorables. La cuisson y est facile à conduire, les poteries cuisent uniformément, il se produit rarement, même avec de grandes pièces, des déformations et des fissures, et en outre l'économie en combustible et en cazettes est très-importante.

Défournement et triage de la porcelaine. — Lorsque le four est suffisamment refroidi, on procède au *défournement*. La porcelaine retirée des cazettes est soumise à un triage minutieux, dans lequel on la sépare en quatre sortes : 1^o la *porcelaine de première qualité*, à laquelle appartiennent toutes les pièces exemptes de taches, blanches comme du lait, sans bulles, dont la couverte est lisse comme un miroir et qui ne sont ni déformées ni fendillées ; 2^o la *porcelaine de qualité moyenne*, dont la couverte est moins blanche et moins lisse et qui n'a que de légers défauts, que l'on peut masquer par la peinture ou qui ne présentent pas d'inconvénient pour l'usage ; 3^o les *pièces manquées* sont celles dont la glaçure présente des solutions de continuité ou a l'aspect d'une coquille d'œuf (c'est-à-dire qui est parsemée d'une infinité de petits points visibles à l'œil nu) et est jaunâtre, qui en outre sont déformées et dont la pâte est salie ; 4^o enfin les pièces qui ont des soufflures ou des fentes et qui sont fortement déformées sont invendables et elles appartiennent à la *vaisselle cassée*.

Défauts de la pâte de la porcelaine et de la couverte — Les défauts les plus importants de la *pâte de la porcelaine* sont les suivants : *Fissures* ; la pâte de la porcelaine est courte et très-peu plastique ; elle se rétracte fortement lors de la dessiccation et la moindre irrégularité dans le retrait nuit non-seulement à la forme, mais va jusqu'à produire une séparation des parties, que souvent on n'aperçoit sous forme de fissures qu'après la cuisson. Le simple posage de la porcelaine sur un support est souvent aussi une cause de la production des fissures. La *déformation* peut provenir de ce que la flamme a agi trop fortement sur certaines parties de la pièce, ou bien de ce que la pâte était trop fusible par suite de sa composition défectueuse. *Replis* ou *sinuosités* ; la pâte de la porcelaine est si sensible à la pression, que dans les parties qui ont subi une compression seulement un peu plus forte qu'ailleurs, elle se rétracte beaucoup moins que dans les autres ; c'est pour cette raison que l'on voit sur une pièce façonnée sur le tour la spirale suivie par les doigts de l'ouvrier. Le défaut est désigné sous le nom de replis ou de sinuosités. Les *taches* peuvent provenir des grains qui sont tombés des cazettes sur les pièces renfermées dans celles-ci et qui s'y sont collés par fusion. Les taches de ce genre peuvent quelquefois être enlevées. Fréquemment la formation des taches a pour cause l'action de la fumée sur la pâte, et dans ce cas elles sont telles que la porcelaine doit être classée parmi les pièces manquées. La *coloration jaune*, que la pâte prend quelquefois pendant la cuisson, provient soit de l'action de la fumée, soit aussi de l'action oxydante de la flamme, qui transforme le fer de la pâte en sesquioxyde. Les principaux défauts que l'on remarque dans la *couverte* sont les suivants : *Soufflures* ; elles peuvent provenir d'un dégagement gazeux résultant de la réaction des éléments de la glaçure les uns sur les autres, mais elles peuvent être aussi le résultat de l'action trop vive du feu sur la pâte ou sur la glaçure, dont la composition est d'ailleurs normale. La couverte peut aussi avoir *l'aspect d'une coquille d'œuf* ; ce défaut s'observe souvent et il diminue le brillant de la glaçure ; si celle-ci ne possédait pas une fusibilité

suffisante ou si elle n'a été qu'incomplètement cuite, ou enfin si sous l'influence des gaz réducteurs des alcalis se sont volatilisés, la couverte offre l'aspect d'une coquille d'œuf. Lorsque la pâte et la glaçure ont des coefficients de dilatation différents, elles offrent à leur surface des *tressaillures* (*gerçures*) ; si celles-ci sont nombreuses et si elles présentent une certaine régularité, on désigne les porcelaines sous le nom de vases craquelés.

Peinture sur porcelaine. — La *peinture sur porcelaine* est une branche de la peinture sur verre, mais dont l'effet est calculé de telle sorte que les peintures doivent être vues exclusivement par réflexion et jamais par transparence. Les couleurs de porcelaine sont des verres colorés, qui sous l'influence de la cuisson se fixent sur la pâte et prennent de l'éclat. Pour produire l'une ou l'autre de ces couleurs, il faut un oxyde métallique colorant et un fondant. Suivant la manière dont les couleurs de porcelaine se comportent au feu, on les divise en couleurs de grand feu et en couleurs de moufle. Les premières contiennent des oxydes colorants qui sont tout à fait réfractaires, ou qui du moins le sont assez pour supporter sans altération la chaleur nécessaire pour le grand feu. On les dépose *sous la couverte* et on les fond avec celle-ci. Comme la plupart des oxydes métalliques se volatilisent entièrement ou en partie à la température du grand feu et donnent une nuance qui n'est pas pure, la plupart des couleurs de porcelaine sont des *couleurs de moufle*, qui sont posées sur la couverte elle-même et cuites dans le moufle.

Les oxydes et les sels métalliques employés dans la peinture sur porcelaine sont les suivants :

Sesquioxyle de fer pour le rouge, le brun, le violet, le jaune et la sépia ;
 Oxyde de chrome pour le vert ;
 Oxyde de cobalt et nitrite de potassium et de cobalt pour le bleu et le noir ;
 Oxyde d'uranium pour l'orange et le noir ;
 Oxyde de manganèse pour le violet, le brun et le noir ;
 Oxyde d'iridium pour le noir ;
 Oxyde de titane pour le jaune ;
 Oxyde d'antimoine pour le jaune ;
 Peroxyde et protoxyde de cuivre pour le vert et le rouge ;
 Chromate de fer pour le brun ;
 Chromate de plomb pour le jaune ;
 Chromate de baryum pour le jaune ;
 Chlorure d'argent pour le rouge ;
 Chlorure de platine et sel ammoniac pour couleur de platine ;
 Pourpre de Cassius pour le pourpre et rouge-rose

Parmi les oxydes précédents on peut employer pour les couleurs de grand feu l'oxyde d'uranium, l'oxyde de cobalt, l'oxyde de chrome, l'oxyde de manganèse, l'oxyde de fer et l'oxyde de titane. La plupart des oxydes métalliques, comme l'oxyde de fer, l'oxyde de chrome, l'oxyde d'iridium, possèdent primitivement la nuance désirée ; ils sont seulement broyés avec le fondant et employés comme couleurs ; quelques oxydes ne prennent la couleur désirée que lorsqu'ils sont transformés par fusion en silicates ou en borates, ou d'une manière générale lorsqu'ils sont passés à l'état de verre. Ainsi, par exemple, il faut que l'oxyde de cobalt et l'oxyde de cuivre se combinent

d'abord avec de l'acide silicique et de l'acide borique, que l'oxyde d'antimoine s'unisse avec l'oxyde de plomb du fondant, pour qu'il se forme une couleur bleue, vert ou jaune. Ces dernières couleurs portent le nom de *couleurs vitrifiables*, parce qu'elles ne prennent leur coloration que lorsqu'elles sont fondues avec le flux, et elles se distinguent des *couleurs frittées*, qui, avant d'être employées, doivent subir un frittage, lequel a pour résultat de faire passer la couleur dans un état de demi-vitrification.

La cuisson des couleurs s'effectue pour les couleurs de grand feu dans le four à porcelaine en même temps que celle de la glaçure, tandis que les couleurs vitrifiables sont cuites dans un *moufle* (fig. 204) fait avec la même pâte que les cazettes et qui est *chauffé au rouge* dans le fourneau à moufles ; la

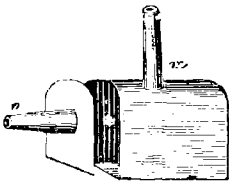


Fig. 204. — Moufle.

paroi antérieure du moufle sert de porte pour l'introduction de la poterie et le tube *o* pour l'observation de la température et du degré de cuisson ; le tube *m* qui s'élève du milieu de la voûte supérieure du moufle permet le dégagement des vapeurs d'essence de térébenthine ou d'essence de lavande qui se produisent. Les deux tubes sont fermés avec des bouchons d'argile. La figure 205 montre un moufle en place avec un vase, tel qu'il est employé à la manufacture de Sèvres. Dès que le moufle est au rouge vif, les couleurs commencent à fondre ; on ouvre e temps en temps le tube d'observation, afin de saisir le moment où la surface miroitante indique que les couleurs sont complètement fondues. Les tubes *o* et *m* du moufle ne doivent jamais être ouverts en même temps, afin d'éviter qu'un courant d'air froid ne vienne à traverser le moufle. Comme les couleurs de moufle se trouvent toujours sur la glaçure, elles forment généralement des saillies perceptibles au toucher ; comme en outre ce sont des verres de plomb colorés et que pour cette raison elles sont molles, ces couleurs sont doublement sujettes à l'usure, — inconvénient que ne présentent pas les couleurs de grand feu qui se trouvent sous la glaçure.

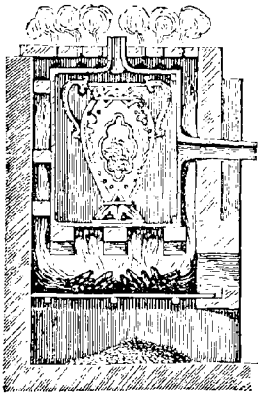


Fig. 205. — Four à moufles.

Décoration de la porcelaine. — L'or destiné à la *dorure de la porcelaine* est précipité de sa dissolution dans l'eau régale par le sulfate de protoxyde de fer, ou par l'azotate de protoxyde de mercure, ou encore mieux par l'acide oxalique. Avant son emploi, l'or est mélangé très-intimement avec le fondant. On se sert comme fondant de l'azotate basique de bismuth. L'*or en coquille*, que l'on emploie également pour la dorure, se compose des rognures provenant de la préparation de l'or en feuilles véritable. Ces rognures sont finement broyées avec un corps facilement soluble dans l'eau bouillante, comme le sucre, le sel ou le miel. La dorure doit être posée sur la

surface parfaitement dégraissée, parce que sans cela l'or n'adhérerait pas du tout. L'or est appliqué à l'aide d'un pinceau ou par impression. La cuisson a lieu dans un moufle. Comme l'or ne fond pas, et n'est fixé sur la porcelaine qu'à la faveur du fondant, il ne possède après la cuisson aucun éclat, mais on le rend brillant en le brunissant (on brunit d'abord avec des brunissoirs en agate polie et on termine avec des brunissoirs en hématite dure).

Dorure de Meissen. — La *dorure de Meissen* ou *dorure brillante* (employée pour la première fois en 1850 dans la manufacture royale de Meissen) est une dorure tout à fait différente de la précédente, dont le brillant ne résulte pas du frottement avec le brunissoir, mais se produit pendant la cuisson elle-même. La préparation d'or employée pour cette dorure est un liquide rouge-rubis ayant l'odeur de l'essence de térébenthine, et qui contient tous les éléments complètement dissous. On l'applique au pinceau sur les porcelaines. Lorsqu'on chauffe, il recouvre la porcelaine d'une sorte de miroir d'or. La préparation contient 8 à 16 pour 100 d'or, sous forme de chlorure, de sulfure et d'or fulminant. Le dissolvant fréquemment employé est une dissolution de soufre dans l'essence de térébenthine. On ne peut pas par le frottement avec les doigts ou avec un morceau de peau ou par le grattage avec les ongles, etc., déterminer avec certitude si un objet est doré avec de l'or métallique précipité ou avec une préparation d'or brillante (comme par exemple avec celle de *Bergeat*, de Passau). Mais si l'on passe plusieurs fois la surface dorée sur les cheveux, ceux-ci enlèvent comme une lime fine la dorure de Meissen, tandis que la dorure vraie n'est pas attaquée.

Argenture et platinage. — L'*argenture* et le *platinage* ne sont que peu usités. L'argent métallique est précipité de sa dissolution par le cuivre ou le zinc, et le platine du chlorure de platine neutre par ébullition avec de la potasse et du sucre. Le noircissement de l'argenture sur porcelaine sous l'influence des émanations sulfhydriques peut être empêché, d'après *Rousseau*, si avant la cuisson on étend sur l'argent une très-mince couche d'or. Il se produit alors un alliage blanc d'or et d'argent, qui est inaltérable. Cependant, pour réussir, il faut prendre beaucoup de précautions. L'argent et le platine sont mélangés avec de l'azotate de bismuth basique, puis posés et enfin soumis à la cuisson; ils doivent tous deux être brunis. On obtient le *lustre de platine* en appliquant sur la pièce du chlorure de platine et d'ammonium mélangé avec de l'essence de lavande et du baume de soufre, et en faisant cuire.

Lithophanies. — On a mis à profit la transparence de la porcelaine pour la préparation des *lithophanies*; ce sont des plaques de porcelaine minces et sans couverture, qui ont été comprimées dans des moules de plâtre plats avec des dessins en relief; ces plaques, par suite de leur épaisseur convenablement graduée, laissent voir, lorsqu'on les regarde par transparence, les parties claires et les ombres des figures avec une chaleur et une mollesse dans la transition des nuances impossibles à atteindre par un autre moyen. Les objets de porcelaine ou de faïence fabriqués sous le nom d'émail ombre, d'émail de Rubelles ou de lithophonies ont une grande analogie avec

les lithophanies ; mais en ce qui concerne le relief, ils offrent le contraire des lithophanies, parce que dans l'émail ombrant, les parties les plus sombres doivent être précisément les plus basses et par conséquent les plus minces, et l'image n'est pas regardée par transparence, mais par réflexion. On emploie ce genre de décoration pour les services de table et les carreaux ; ces objets sont munis de creux que l'on y imprime par moulage et qui sont ensuite remplis avec une glaçure colorée demi-transparente ; les parties les plus profondes reçoivent une couche plus épaisse de glaçure et paraissent par conséquent plus sombres que les parties plus élevées, qui sont moins recouvertes de glaçure et qui pour cette raison restent plus claires.

II. PORCELAINES TENDRE OU FRITTÉE.

La *porcelaine tendre* ou *frittée* se distingue en porcelaine tendre française et en porcelaine tendre anglaise.

Porcelaine tendre française. — La *porcelaine tendre française* ou *proprement dite*, aussi connue sous le nom de *Vieux-Sèvres* (par la préparation de laquelle a commencé dans le siècle dernier la fabrication de la porcelaine en France et en Italie), est une pâte vitreuse (un silicate alcalino-terreux incomplètement fondu) découverte en 1695 par *Morin*, de Saint-Cloud, près Paris ; elle ne contient pas de kaolin et elle est recouverte d'une glaçure plombreuse analogue au cristal. Ce n'est par conséquent qu'improprement qu'elle est mise au nombre des poteries, et elle ne tire son analogie avec la porcelaine que de la fusion incomplète de sa pâte rendue difficilement fusible par une addition de chaux et d'alumine. La pâte de la porcelaine frittée se compose : 1° d'une partie vitreuse, la *fritte*, destinée à donner à la pâte de la silice et des alcalis ; 2° de *marne*, pour fournir de l'argile ; 3° de *craie* ou élément calcaire. [La fritte se compose maintenant de 2 parties de soude et 7 parties de sable gris de terre de bruyère.]

Ces trois éléments sont actuellement employés dans les proportions suivantes :

Fritte.	100
Marne argileuse.	9
Craie.	9

La fritte est mélangée avec la craie et la marne ; le mélange est finement pulvérisé, puis transformé en une bouillie claire, que l'on conserve pendant quelques mois, et enfin desséché, de nouveau pulvérisé et tamisé. On communique à la pâte, courte par elle-même, un certain degré de plasticité en y ajoutant de l'eau de savon, une dissolution de gélatine ou un mucilage de gomme. La porcelaine frittée est cuite deux fois : on cuit d'abord en biscuit, puis on applique la glaçure et on cuit de nouveau ; les pièces sont enfermées dans des cazettes. Comme pendant la cuisson la porcelaine se déforme facilement, elle doit être soutenue de tous les côtés ; c'est pourquoi on la cuit sur des moules d'argile réfractaire, qui ont exactement la forme

des objets. La *glaçure* de la porcelaine frittée est un cristal préparé exprès pour cette porcelaine. [Il se compose des substances suivantes :

Litharge	58
Sable calciné	27
Silex calciné.	11
Carbonate de potassium	15
— de sodium.	9

Ces matières, mélangées et broyées, sont fondues, puis broyées une seconde fois et fondues de nouveau.] La porcelaine frittée est facile à reconnaître au plomb contenu dans sa glaçure. Une dissolution de sulfure de potassium conservée pendant quelque temps dans un vase de porcelaine frittée, le noircit à la surface. [La fabrication de la porcelaine tendre française, abandonnée en 1804, a été reprise à Sèvres il y a environ vingt-cinq ans; elle offre du reste peu d'importance; elle a également lieu à Saint-Amand (Nord) et à Tournay, en Belgique.] — *Le verre de cryolithe* se rapproche de la porcelaine française (voy. page 707).

Porcelaine tendre anglaise¹. — La pâte de la *porcelaine anglaise* se compose d'argile plastique, de terre à porcelaine de Cornouailles (appelée *china clay*), de *cornish stone* (produit de décomposition de la pegmatite), de silex pyromaque et de cendre d'os. L'addition de cette dernière substance, indiquée en 1802 par *Ch. Spade* (remplacée quelquefois depuis quelque temps par le phosphate de calcium naturel : apatite, phosphorite, staffélite, navasite et sombrerite), rend le produit plus fusible. [Il y a deux sortes de pâtes à porcelaine anglaise, une sans fritte (*a*) et une avec fritte (*b*) :

<i>a.</i>	{	Kaolin argileux	11	41
		Argile plastique.	19	»
		Phosphate calcaire.	49	43
		Silex.	21	16
<i>b.</i>	{	Fritte.	Sable siliceux.	53
			Os calcinés.	65
			Potasse	2
		Kaolin	21 à 22	

a. Pâtes pour services de table; *b.* Pâtes pour objets sculptés.]

La glaçure est composée de *cornish stone*, de craie, de silex pyromaque, de borax et d'oxyde de plomb [celle des pâtes de service est faite avec : feldspath 48, silex 9, borax 22 et flint-glass 21]. Comme la glaçure est plus facilement fusible que la pâte, cette dernière doit être déjà cuite en majeure partie au premier feu, avant que la glaçure soit cuite au deuxième feu moins intense et de moins longue durée; c'est en cela que diffère essentiellement la porcelaine dure de la porcelaine anglaise. Pour la porcelaine dure le degré de fusibilité de la pâte et celui de la glaçure sont assez semblables, au-

¹ [La porcelaine anglaise a pris naissance en Angleterre au dix-huitième siècle, et ce n'est que beaucoup plus tard que sa fabrication a été introduite en France, à Bordeaux et à Creil]

trement dit le fondant de la pâte est sous ce rapport identique avec celui de la glaçure, tandis que ce qui caractérise la porcelaine anglaise et en général la porcelaine frittée, c'est la différence qui existe entre le fondant de la pâte et celui de la glaçure. Il résulte de là que la porcelaine anglaise se conserve beaucoup moins bien et doit se fendiller plus facilement que la porcelaine dure; d'un autre côté, la pâte de la porcelaine anglaise, qui est plus plastique, n'a besoin, pour être cuite, à cause de la prédominance des éléments facilement fusibles, que d'un feu peu intense, et est pour cette raison moins exposée à se déformer pendant la cuisson. C'est à cette propriété qu'est dû notamment l'avantage que présente la porcelaine anglaise de pouvoir être façonnée sans difficulté en objets de faible épaisseur, ce qui permet en outre, grâce à la facile fusibilité de la glaçure plombeuse, d'employer pour la décoration de ces objets les plus belles nuances des couleurs. La cuisson s'effectue dans un four à étages particulier chauffé à la houille. Les objets sont placés dans des cazettes. La glaçure est toujours plombeuse. La mise en glaçure s'effectue par immersion. Depuis quelque temps l'acide borique joue un grand rôle dans la préparation de la glaçure de la porcelaine anglaise.

R. A. Cooper a analysé trois sortes de porcelaines anglaises et les a trouvées composées comme il suit :

Silice	59,88	40,40	39,63
Alumine	21,48	24,25	24,65
Magnésie	—	0,43	0,51
Chaux	10,06	14,22	14,18
Phosphate de calcium	26,44	15,32	15,50
Protoxyde de fer			
Alcali	2,14	5,28	5,79

Parian et carrara. — La porcelaine de Paros ou parian (ce nom est tiré de l'île de Paros, renommée par son marbre) est une porcelaine statuaire sans glaçure, dont la pâte est analogue à celle de la porcelaine anglaise, mais qui est plus difficilement fusible et contient moins de fondant et plus de silice. La couleur de la pâte offre un ton un peu jaunâtre; la surface a l'apparence de la cire et un reflet gras. Le parian a été préparé pour la première fois par Copeland en 1848, bien que l'idée d'imiter le marbre de Paros avec la pâte de porcelaine ne soit pas nouvelle; Kühn, de Meissen, et la fabrique de Nymphenbourg ont depuis longtemps livré des médailles et des statuettes, qui ont une grande analogie avec le marbre statuaire, bien que les dernières se rattachent par leur composition à la porcelaine dure. La composition du parian est très-variable; quelques échantillons contiennent du phosphate de calcium, d'autres du silicate de baryum, et d'autres seulement du kaolin ou de l'argile et du feldspath.

Le carrara (dénomination tirée de Carrare, en Toscane, renommée par son marbre) tient le milieu entre le parian et le grès; il est moins transparent que le parian et d'une couleur un peu plus blanche.

III. POTERIES DE GRÈS OU GRÈS-CÉRAMES.

Caractères et composition de la pâte des poteries de grès. — Le grès se rattache immédiatement à la porcelaine, en tant que sa pâte est compacte, sonore, finement granuleuse, homogène, qu'elle ne happe pas à la langue et qu'elle est par conséquent imperméable à l'humidité. La pâte est demivitrifiée, mais non mi-fondue comme pour la porcelaine, et à peine translucide ou seulement sur les angles. Le grès blanc fin ne diffère extérieurement de la porcelaine que par l'absence de translucidité. On distingue :

- 1° Le grès vernissé porcellanique ;
- 2° Le grès non vernissé blanc ou coloré ;
- 3° Le grès commun vernissé au sel.

La pâte du grès blanc fin se compose d'argile plastique peu réfractaire, blanchissant au feu, avec addition de kaolin et de silex pyromaque et d'un minéral feldspathique (en général du *cornish stone*) servant de fondant. La glaçure contient de l'oxyde de plomb et du borax et elle est transparente. Dans le grès, le fondant est toujours en quantité plus grande que dans la porcelaine et il constitue ordinairement plus de la moitié du poids de la masse. Il résulte de là que le grès fondrait dans le four à porcelaine et qu'il ne doit être cuit qu'à une température beaucoup plus basse. Comme la pâte se compose en partie d'argile plastique, elle est beaucoup plus plastique que la pâte de la porcelaine. Le grès doit par conséquent être considéré comme un succédané de la porcelaine, dont le prix moins élevé provient de la facilité avec laquelle il peut être façonné et cuit, et en outre il partage avec la porcelaine la propriété d'être imperméable aux liquides. [Voici la composition de quelques pâtes de grès-cérames fins et de leur glaçure :

PÂTES.			
a. (Brongniart)	b. (de Saint-Amans)		
Argile plastique de Dreux. 25 Kaolin argileux de Saint- Yrieix 25 Feldspath de Saint-Yrieix. 50	<table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 50%;"> Kaolin de Saint-Yrieix. . 14 Argile plastique de Mon- tereau. 14 Silex. 15 </td> <td style="width: 50%;"> Pegmatite altérée de St- Yrieix. 27 Sulfate de calcium . . . 21 — de baryum . . . 9 </td> </tr> </table>	Kaolin de Saint-Yrieix. . 14 Argile plastique de Mon- tereau. 14 Silex. 15	Pegmatite altérée de St- Yrieix. 27 Sulfate de calcium . . . 21 — de baryum . . . 9
Kaolin de Saint-Yrieix. . 14 Argile plastique de Mon- tereau. 14 Silex. 15	Pegmatite altérée de St- Yrieix. 27 Sulfate de calcium . . . 21 — de baryum . . . 9		

GLAÇURE (d'après de Saint-Amans).

Feldspath.	55
Sable quartzeux.	25
Minium.	20
Potasse.	5
Borax calciné.	15]

D'après les indications de *Salvétat* (1876), on emploie maintenant très-souvent dans les fabriques françaises le feldspath à la place du kaolin, ce qui produit une grande économie. La température de cuisson est ainsi beaucoup abaissée, parce que la fusion du feldspath a lieu beaucoup plus facilement que celle du kaolin.

Le grès non vernissé blanc ou coloré ou *Wedgwood* se compose d'argile plastique moins réfractaire, de kaolin, de silex pyromaque et de *cornish*

stone, qui forme à lui seul la moitié de la masse ; il est beaucoup plus facilement fusible que la porcelaine et exige par conséquent, pour être cuit, un degré de chaleur moins élevé. Le grès coloré se compose en majeure partie de la même pâte que le grès blanc fin, mais il est coloré dans toute sa masse ou seulement superficiellement par l'application d'une couche d'engobe. On emploie l'engobage principalement pour les pâtes bleues et vertes, dont le prix s'élèverait beaucoup, si on voulait les colorer dans toute leur masse. Très-fréquemment on décore ce grès en y appliquant des reliefs d'une pâte d'argile d'une autre couleur. Les poteries colorées de Wedgwood sont connues sous les noms d'*egyptian*, de *bamboo*, de *basalte*, de *biscuit*, de *jaspe*, etc.

Grès commun. Le *grès commun* appartient également à la poterie d'argile avec pâte vitrifiée, dont l'état demi-fondu n'est cependant pas produit par addition d'un flux, mais seulement par une plus forte action du feu sur la masse argileuse incomplètement réfractaire. La composition de la pâte est beaucoup plus simple que pour le grès fin et la porcelaine et elle consiste essentiellement en argile plastique, mêlée avec un élément, qui se rétracte peu ou pas au feu et diminue le retrait de l'argile, par exemple avec du sable fin ou des débris pulvérisés de vieux grès. Les vases de grès supportent très-mal les brusques variations de température et ne conviennent pas par conséquent comme ustensiles de cuisine; le grès est au contraire excellent lorsqu'il s'agit d'avoir des vases faciles à conserver parfaitement propres et dont la pâte soit douée d'une certaine inaltérabilité chimique ou d'une grande solidité. C'est pour cela que le grès est employé pour la confection des cruches à eaux minérales, des bombonnes à acides, de certains vases de chimie et de pharmacie, de jattes à lait, des cruches à eau, des vases pour confire des fruits au vinaigre et au sel, pour conserver la graisse, etc. La couleur du grès commun est généralement grise.

Fours à cuire le grès. — Comme on le sait, les fours dont on se sert pour la cuisson des poteries se divisent en fours verticaux et en fours horizontaux. On emploie les premiers pour la cuisson de la porcelaine (voy. page 759), du grès fin et de la faïence ; afin que dans ces fours l'effet utile du combustible soit autant que possible mis à profit, ils doivent avoir une certaine hauteur, par suite de laquelle les poteries forment, lorsqu'elles sont enfournées, des piles élevées, pour la confection desquelles des cazettes sont indispensables. Pour le grès commun et pour les poteries ordinaires ce mode d'enfournement serait trop coûteux, aussi emploie-t-on pour la cuisson de ces poteries non pas des fours verticaux, mais des *fours horizontaux*, dans lesquels le tirage n'est pas vertical, mais dirigé plus ou moins horizontalement. Le grès commun est exposé à l'action immédiate du feu. Les fours sont en général construits grossièrement. La figure 206 montre la coupe longitudinale d'un four de ce genre suivant la ligne AB de la figure 207. La figure 208 est une coupe transversale faite suivant la ligne CD et de manière à montrer les parties situées du côté B, de telle sorte que l'on aperçoit dans le fond de la voûte la paroi postérieure *h* en forme de treillis. La figure 209 est également une coupe transversale suivant la ligne CD, mais

qui laisse voir le côté opposé A. La figure 207 est un plan suivant la ligne EF de la figure 206. *aa* est la voûte du four faite avec de l'argile, *b* la chambre où se placent les poteries ou le laboratoire, *c* la chambre à feu,

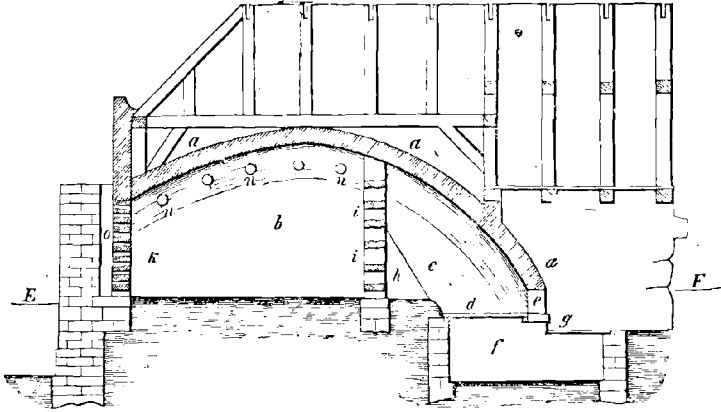


Fig. 206. — Four à grès, coupe longitudinale.

d la grille, *e* l'ouverture de chauffe, *f* le cendrier, *g* une ouverture qui sert pour l'entrée de l'air; *ii* est un mur en forme de treillis qui traverse le four et qui est destiné à diviser uniformément la flamme, avant que de la cham-

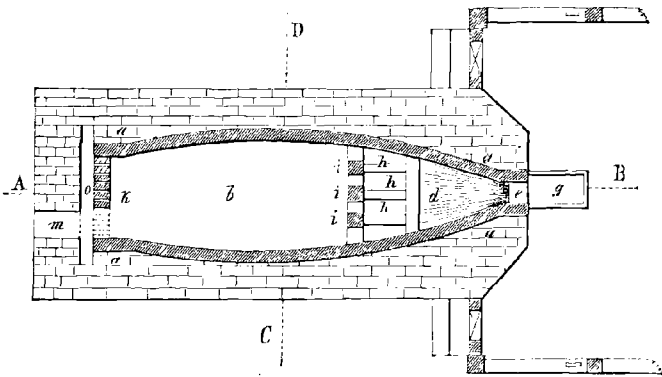


Fig. 207. — Four à grès, plan.

bre à feu elle pénètre dans le laboratoire; il est soutenu par les contre-forts *h*; *k* est la paroi antérieure du four, elle est percée de trous par lesquels la flamme passe dans la cheminée *o*; *m* est la porte d'enfournement; *n, n...* sont des regards servant à juger l'état du feu, à retirer les montres, etc. Ce four est chauffé à la houille ou au lignite.

La figure 210 montre la coupe verticale d'une autre forme de four comme

ceux qui sont employés pour la cuisson des cruches à eaux minérales. Le four est construit sur une butte à pente douce. Dans le point le plus bas se trouvent trois foyers A construits en briques et voûtés, derrière lesquels sont disposées les unes sur les autres les poteries à cuire. Le laboratoire est partagé en deux compartiments B et D au moyen d'un mur C (la *fenêtre*)

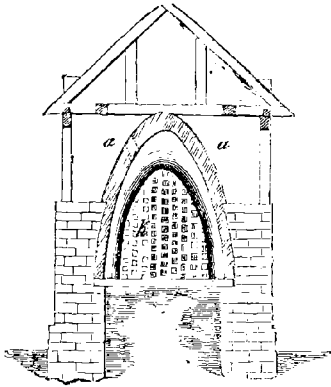


Fig. 208.

Four à grès, coupes transversales.

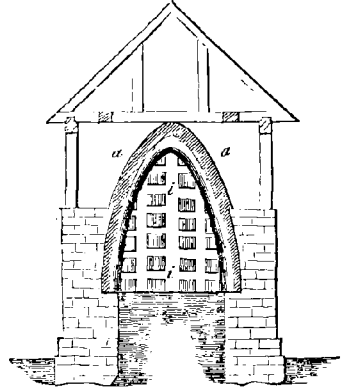


Fig. 209

percé de trous, qui est destiné à tamiser uniformément les gaz du foyer dans le deuxième compartiment du laboratoire, mais qui doit aussi empêcher que les poteries qui se trouvent dans la moitié supérieure n'exercent une pression trop grande sur celles qui se trouvent dans le compartiment inférieur. La voûte, ainsi que les deux murs C et E sont faits avec des tessons de poterie de grès, qui sont reliés ensemble avec du mortier. Les ouvertures F et G servent, la première pour introduire le combustible, la seconde pour l'entrée de l'air. Il n'y a pas de cheminée; les gaz de la com-

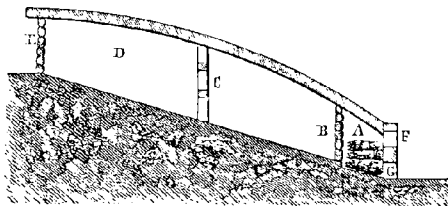


Fig. 210. — Autre four à grès.

bustion se rendent directement dans l'atmosphère en traversant le mur E. La cuisson dure en général huit jours.

La température élevée, à laquelle le grès commun est cuit, et la composition de la pâte sont suffisantes pour produire la vitrification de la masse, et c'est précisément pour cela qu'une *glacure* n'est pas indispensable. Lors-

qu'on reconvre le grès d'une glaçure, c'est plutôt pour rendre son aspect plus agréable que dans un but d'utilité. Le plus souvent la glaçure est un simple lustre produit avec du sel marin. La mise en glaçure s'effectue en projetant du sel marin dans le four pendant la cuisson. Cette opération se pratique vers la fin de la cuisson, lorsque la température du four a atteint son maximum, qui est nécessaire pour la volatilisation du sel marin. La voûte du four est munie d'un certain nombre d'ouvertures, par lesquelles les ouvriers projettent le sel marin. Après l'introduction de la première moitié du sel on ferme les ouvertures pendant quelque temps, puis on projette la deuxième moitié. La silice décompose le sel marin en présence des vapeurs aqueuses en acide chlorhydrique et en soude, avec laquelle elle se combine. La glaçure produite à la surface des poteries est par conséquent un silicate de sodium et d'aluminium. D'après les observations de *Th. Leykauf*, les argiles dont la teneur en silice s'élève à plus de 50 pour 100 décomposent d'autant mieux le sel qu'elles renferment plus de silice.

Un four de grandeur moyenne exige environ 40 à 50 kilogrammes de sel marin. Les potiers préfèrent le sel impur au sel pur [le sel dit de Terre-Neuve qui a servi à saler les morues est, paraît-il, le meilleur pour cet usage]. La glaçure ainsi obtenue est presque incolore et les poteries laissent voir la couleur de leur pâte. Les différences de coloration que l'on remarque à la surface de certaines espèces de grès, qui d'un côté ont une couleur foncée et presque brun-châtaigne, tandis que du côté opposé ils sont brun-gris pâle, tiennent à ce que immédiatement après l'introduction du sel marin on jette dans le feu de l'écorce de bouleau, qui dégage des gaz chargés de noir de fumée.

Poteries vernies. — Sous les noms synonymes de *terralithe* et de *sidérolithe*, on prépare dans la Bohême septentrionale (par exemple dans les usines de *L. Tschinkel* à Eichwald, de *E. Eichler* à Dux, de *Conrad et Hauptmann* à Teplitz, de *W. Schiller* et fils à Obergrund)¹ et dans les fabriques de la Société renommée *Villeroy et Boch* (comprenant les quatre fabriques de Dresde, de Wallerfangen, de Septfontaines et de Metlach) des poteries qui tiennent le milieu entre le grès, la faïence et les poteries ordinaires et qui ne sont munies d'aucune glaçure, mais recouvertes d'une couche épaisse d'un vernis simplement coloré ou bronzé. Comme la couleur de la pâte de ces poteries est cachée par le vernis, elles peuvent être préparées avec de l'argile colorée, que l'on traite exactement comme pour la préparation de la pâte des faïences. Les principaux objets que l'on fabrique avec cette pâte argileuse sont des chandeliers, des gobelets, des cruches, des vases à fleurs, des lustres à fleurs, des corbeilles, des encriers, des beurriers, des corbeilles à fruits, des bas-reliefs et différents objets de fantaisie ; ces objets, après avoir été façonnés et desséchés, sont placés dans des cazettes et cuits dans des fours ordinaires. Depuis le façonnage de la pâte jusqu'à la dessiccation de l'objet on

¹ Les fabriques de sidérolithe occupent en Bohême plusieurs milliers d'ouvriers (dans une fabrique, 200 hommes sont employés seulement à confectionner des crachoirs, qui sont expédiés en Amérique).

use de grandes précautions, afin de gâter le moins possible de ces poteries, pour lesquelles on a dépensé beaucoup de travail et d'art. Les couleurs et les bronzes sont délayés avec un vernis au succin et posés sur les poteries à l'aide d'un pinceau après avoir été étendus avec de l'essence de térébenthine ou de l'huile de lin; les poteries sont ensuite exposées dans un moufle à un feu doux, qui produit seulement la volatilisation des huiles essentielles ajoutées aux couleurs et au vernis, et c'est pour cela que les terralithes sortent du four recouvertes d'une couche de vernis desséché.

IV. FAÏENCE¹.

La *faïence* tire son nom de la ville de Faënza dans l'Italie centrale, qui était le principal lieu de fabrication de ce genre de poterie. Au neuvième siècle les Arabes confectionnaient déjà des faïences en Espagne (connues dans les collections sous le nom de *poteries hispano-mauriques*); de là la fabrication de la faïence passa dans l'île Majorque, d'où vient le nom de *majolique* que l'on donne aussi à la faïence², et au treizième siècle elle se répandit en Italie, où l'industrie des majoliques devint, à partir du quinzième siècle, florissante à un haut degré, mais elle commença à tomber en décadence avec le dix-septième siècle. Les productions les plus importantes de ce temps sont les sculptures de *Luca della Robbia* (mort à Florence en 1481). En France on peut faire remonter la principale origine de la fabrication des faïences émaillées aux productions, qui sont parvenues jusqu'à nous sous le nom de *faïences de Palissy* et dont la première apparition coïncide avec le milieu du seizième siècle. Le caractère particulier des faïences de *Palissy*, qui les met au nombre des objets les plus recherchés de l'art céramique, consiste en ce que les figures et les ornements sont toujours exécutées *en relief* et sont colorées. Les faïences désignées sous le nom de *pièces rustiques de Palissy* offrent le cachet d'une très-grande originalité; ce sont de grands vases plats sur lesquels sont groupés artistement des poissons, des serpents, des grenouilles, des crabes, des lézards, des coquilles et des végétaux modelés d'après nature et parés de leurs couleurs naturelles.

La pâte des poteries *poreuses*, qui font partie des faïences, est terreuse, elle happe à la langue, elle est opaque, sa texture est plus ou moins lâche, et elle est plus ou moins sonore. Elle se compose essentiellement d'argile plastique ou d'un mélange de celle-ci avec de la terre à poterie ordinaire. Elle se distingue de la poterie ordinaire non-seulement parce qu'on emploie pour sa préparation des matériaux plus fins, mais encore parce que le tra-

¹ [D'après la statistique de 1873, il existe en France 511 fabriques de faïence et de porcelaine opaque (faïence fine dure) réparties dans 49 départements, et ayant produit en 1873 une valeur totale de 27,409,720 francs (dont 15,258,550 francs pour la porcelaine opaque, qui n'est fabriquée que dans 20 établissements). Dans la même année, la France a importé pour 3,154,498 francs de faïence, et en a exporté pour 997,414 francs.]

² Ce changement de lettres est basé sur cette circonstance que les anciens écrivains toscans écrivaient le nom de cette île « Majolica » au lieu de Majorca; ainsi *Dante* dit : « *Trasola di Capri e Majolica.* »

vail mécanique de ceux-ci est fait avec beaucoup de soin. On distingue la *faïence blanche fine* et la *faïence commune émaillée*.

Faïence fine. — La pâte de la *faïence fine* ou *anglaise* (demi-porcelaine) se compose essentiellement d'argile plastique, mélangée avec du quartz ou du silix pyromaque pulvérisé, avec du kaolin ou de la pegmatite et par conséquent avec des éléments feldspathiques. Les éléments de la *faïence fine* sont choisis de telle sorte, que la masse blanchit tout à fait ou presque complètement au feu; cette faïence reçoit toujours une glaçure transparente et incolore, de sorte que la couleur des poteries est la couleur de la pâte vue à travers la glaçure. Les pâtes des poteries désignées dans les différents pays sous le nom de faïences se comportent très-diversement au feu; quelques-unes sont difficilement fusibles et même réfractaires et supportent lors de la cuisson un degré de chaleur élevé; d'autres au contraire sont fusibles et peuvent n'être cuites qu'à une température proportionnellement basse. La composition de la glaçure est par conséquent très-variable, elle diffère suivant la nature de la pâte et la destination des poteries.

[On distingue trois variétés principales de faïence fine : la *faïence fine calcarifère* ou *terre de pipe*, la *faïence fine caillouteuse* (terre anglaise, cailloutage) et la *faïence fine dure* ou *feldspathique* (lithocérame, porcelaine opaque). Voici la composition de quelques pâtes et de leur glaçure :

1. FAÏENCE CALCARIFÈRE, OU TERRE DE PIPE.

Pâte.	Glaçures.				
	D'après Schumann.	a. D'après Schumann.	b. D'après Bastenaire.		
Argile plastique.	85,4	Feldspath calciné.	7	Sable quartzeux.	56
Silix.	13,0	Sable.	51	Minium.	45
Chaux.	1,6	Minium.	30	Carbonate de sodium.	17
		Litharge.	27	Nitre.	2
		Borax.	5	Bleu de cobalt.	0,001
		Cristal.	2		

2. FAÏENCE CAILLOUTÉE.

Pâtes.	Glaçures.			
	a. D'après Oppenheim et Saint-Amans.	a. (Aikin.)	b. (Bastenaire.)	
Argile plastique d'Angleterre.	85	Sable de feldspath altéré.	40	42
Silix.	17	Minium.	25	26
		Borax.	25	21
		Soude.	14	11
		Bleu de cobalt.	0,001	0,001

3. FAÏENCE FELDSPATHIQUE.

Pâtes.	a.	b.	c.
	Faïence <i>cream colour</i> . (De Saint-Amans.)	Faïence imprimée. (Aikin.)	(De Saint-Amans.)
Argile plastique d'Angleterre.	82	64	62
Kaolin.	»	16	16
Silix.	16	16	19
Feldspath altéré.	2	4	3

Glaçures.	a.	b.
	Pour faïence <i>cream colour</i> . (Aikin.)	Pour faïence imprimée. (Schumann.)
Kaolin caillouteux	25	28
Silex	15	16
Oxyde blanc de plomb	52	50
Carbonate calcaire	»	4
Cristal	10	»
Acide borique	»	6
Carbonate de sodium	»	16

C'est en Angleterre que se fait encore maintenant la plus belle faïence fine ; en France les fabriques les plus importantes sont à Creil et à Montereau ; il y en a également à Choisy, à Chantilly, à Bordeaux, etc.]

Faïence commune. — La pâte de la *faïence commune émaillée* se compose d'un mélange de terre à potier ou d'argile plastique, de marne (argile avec carbonate de calcium), et de quartz ou de sable quartzeux. Ce qui caractérise cette pâte, c'est qu'elle renferme 15 à 25 0/0 de carbonate de calcium, qui à la basse température, à laquelle est cuite la faïence commune, ne perd qu'en partie son acide carbonique. La faïence commune peut par conséquent être facilement distinguée des autres espèces de poteries, parce que à l'état cuit elle fait effervescence avec les acides. Sa texture est lâche et poreuse, sa couleur, par suite de l'oxyde de fer qu'elle renferme dans la proportion de 2 à 4 0/0, est fortement jaune, de telle sorte que la faïence commune doit être recouverte d'une glaçure opaque (émail) composée d'oxyde d'étain, d'oxyde de plomb, d'alcalis et de quartz. La forte proportion d'oxyde de fer et de chaux que renferme la pâte explique pourquoi elle doit être cuite à une température proportionnellement peu élevée, car à un haut degré de chaleur elle se transformerait en une scorie. [A Paris la pâte des faïences communes est composée comme il suit :

	FAÏENCE BLANCHE	FAÏENCE BRUNE
Marne argileuse verdâtre	50	52
Argile d'Arcueil	8	50
Marne calcaire blanche	28	10
Sable marneux jaunâtre	28	28

L'émail brun pour la faïence brune allant au feu s'obtient en pulvérisant et broyant à l'eau du minium, du manganèse et de la brique fusible.]

Cuisson de la faïence. — La faïence est *cuite* deux fois comme la porcelaine, la première fois *sans glaçure* et la seconde fois *avec glaçure*. Mais pour la faïence la première cuisson est la plus forte, tandis que c'est la seconde pour la porcelaine. La cuisson de la faïence s'effectue dans des cazettes dans lesquelles on place les poteries séchées à l'air et que l'on dispose ensuite en piles en les plaçant les unes sur les autres, de manière que chaque cazette soit recouverte par le fond de celle qui lui est immédiatement supérieure. Les vides qui se trouvent entre les points de contact des cazettes sont bouchés avec de l'argile grasse. Comme la faïence ne peut pas se ramollir et fondre pendant la cuisson, on peut lors du premier feu

placer plusieurs pièces immédiatement les unes sur les autres dans une même cazette. Les pièces n'ont besoin d'être soutenues que dans quelques points ; on se sert dans ce but de petits prismes triangulaires en argile sans glaçure appelés *pernettes*, et sur lesquels reposent par leur face inférieure les pièces placées dans les cazettes. Comme les pernettes ne touchent la glaçure que dans quelques points, c'est à peine si la trace de leur contact peut être remarquée. Au lieu des cazettes, on emploie aussi fréquemment des cylindres ouverts aux deux bouts, dans lesquels on fixe les poteries à cuire à l'aide de pernettes.

Glaçure. — La faïence cuite au premier feu est immédiatement recouverte de *glaçure*. La glaçure délayée en une bouillie claire est contenue dans une cuve, où l'on plonge un instant les objets. Les substances qui composent la glaçure sont préalablement fondues en un verre et celui-ci est ensuite converti en une poudre ténue, avec laquelle on fait la bouillie mentionnée plus haut. Les matériaux employés pour glaçure de la faïence (voy. page 755) sont le feldspath, le *cornish stone*, en outre le silice pyromaque, la baryte sulfatée, le sable, le borax et l'acide borique, le cristal, le carbonate et l'azotate de sodium, la litharge, le blanc de plomb, le minium et le smalt. La composition de cette glaçure est par conséquent ordinairement très-compiquée, mais elle renferme toujours comme éléments essentiels de l'acide silicique, de l'acide borique, de l'alumine, de l'oxyde de plomb et un alcali.

Depuis quelque temps on emploie avec beaucoup d'avantage en Angleterre pour la préparation de la glaçure le tiza importé du Pérou (boronatro-calcite; voy. page 607). En général, l'addition du plomb sert à donner à la glaçure la fusibilité nécessaire, tandis qu'en même temps on cherche au moyen du feldspath (soit par sa silice, qui forme du silicate de calcium, soit par son alumine) à lui enlever sa mollesse et la facilité avec laquelle elle se fendille, propriétés qui sans cela caractérisent les verres alcalino-plombeux.

Décoration de la faïence. — On emploie pour la *décoration de la faïence* : 1^o la peinture ; 2^o l'engobage ; 3^o l'impression ; 4^o le lustrage. La *peinture* s'exécute ordinairement à l'aide d'un pinceau, soit sous la glaçure, soit sur la glaçure elle-même ; comme lors de la cuisson de la glaçure la température n'atteint pas à beaucoup près celle du four à porcelaine, la plupart des couleurs de faïence peuvent être appliquées au-dessous de la glaçure. Cependant la peinture exécutée suivant les règles de l'art ne convient pas pour la faïence. De même que pour le verre, l'oxyde de chrome, l'oxyde de cobalt, l'oxyde de fer, l'oxyde d'antimoine, etc., constituent les matières colorantes. Les colorations rouge-rose et rouge-pourpre, que l'on obtient sur porcelaine avec des préparations d'or, furent pendant longtemps exclues de la peinture sur faïence, jusqu'au moment où l'on découvrit en Angleterre la *pink-colour* (couleur d'œillet), dans lequel le principe colorant paraît être du protoxyde de chrome, auquel les pyropes doivent aussi leur coloration. On prépare cette couleur en mélangeant ensemble :

Acide stannique	100
Craie	54
Chromate de potassium	5 à 4
Silice	5
Alumine	1

et en chauffant le mélange au rouge vif pendant plusieurs heures ; la masse a une coloration rouge-rose sale ; elle vient d'un ton agréable lorsqu'on la lave, après porphyrisation, avec de l'eau chargée d'un peu d'acide chlorhydrique. L'*engobage* consiste à appliquer sur les vases de faïence intérieurement ou extérieurement une couche de pâte diversement colorée ; la pièce ainsi décorée peut donc être blanche à l'intérieur et bleue, rouge ou verte à l'extérieur, la pâte elle-même du vase n'ayant besoin d'aucune de ces couleurs. Les pâtes avec lesquelles on engobe se composent ordinairement d'argile grasse délayée en bouillie épaisse avec de l'eau et des oxydes métalliques colorants. L'*impression* de la faïence s'effectue avant la mise en glaçure, et elle a lieu le plus souvent en noir, en bleu ou en *pink-colour*. Pour le noir on emploie un mélange de battitures de fer, de peroxyde de manganèse et d'oxyde de cobalt, ou du noir de chrome ; pour le bleu on se sert de peroxyde de cobalt, que l'on mélange avec de la poudre de silice pyromaque et de baryte sulfatée, suivant que l'on veut obtenir une couleur plus ou moins foncée ; le mélange est fritté, la fritte est pulvérisée et mélangée avec un flux, qui se compose de parties égales de flintglass et de silice pyromaque. Le dessin gravé à l'eau-forte ou au burin sur une plaque de cuivre ou d'acier, est imprimé avec la couleur broyée avec de l'huile de lin cuite sur du papier fin et mou, qui a été préalablement imprégné d'un mucilage de graine de lin. Le dessin imprimé est appliqué sur la poterie dégourdie et comprimé avec précaution avec un morceau de feutre ou d'éponge. Les poteries sont placées pendant quelque temps dans l'eau, puis le papier ramolli est enlevé, et le dessin coloré demeure fixé sur l'argile. Comme, lors de la mise en glaçure qui doit suivre, les parties où se trouvent le dessin à l'huile ne prendraient pas de glaçure, on chauffe au rouge la poterie munie de ses dessins ; sous l'influence de la chaleur, d'une part, l'huile de la couleur est décomposée et, d'autre part, la couleur est fixée par frittage d'une manière suffisante pour que pendant la mise en glaçure par voie humide elle ne puisse plus être détériorée. Comme les plaques de cuivre ou d'acier s'usent très-rapidement au contact des particules aiguës du flux vitreux, on a été conduit à une autre méthode d'impression, dans laquelle cet inconvénient est écarté. On frotte la plaque chauffée, dont le dessin doit être imprimé, avec de l'huile de lin cuite à consistance épaisse et un peu d'essence de térébenthine et sans couleur, puis on imprime sur une feuille humide de gélatine. Cela fait, l'ouvrier pose la feuille de gélatine sur une table et il roule lentement par-dessus une tasse, par exemple, sur laquelle le dessin doit être imprimé, et le vernis reste collé sur le vase. On saupoudre l'empreinte avec la couleur finement pulvérisée, on la laisse sécher, et avec du coton ou un pinceau mou on enlève les por-

tions non fixées de la couleur, qui adhère maintenant dans les parties recouvertes de vernis; la couleur est ensuite cuite au moufle.

Flowing-colours. — Les *flowing-colours* sont très-fréquemment employées pour la décoration de la faïence. La poterie, ainsi décorée, offre des dessins pleins de vigueur et d'un beau bleu foncé, qui sont coulés et qui se fondent si bien dans le fond blanc, que ce dernier prend lui-même un aspect bleuâtre. La poterie complètement opaque acquiert ainsi le même aspect que si elle était transparente et par suite l'apparence de la porcelaine. On imprime comme à l'ordinaire sur la poterie le dessin d'oxyde de cobalt et ensuite on met en glaçure. La cuisson en glaçure a lieu dans des cazettes, dont la face interne est enduite avec un mélange de chlorure de calcium, de chlorure de plomb et d'argile, ou bien on place dans les cazettes à côté de la poterie le mélange contenu dans de petits creusets. Sous l'influence des chlorures (chlorure de calcium, chlorure de plomb), qui se volatilisent, le protoxyde de cobalt est transformé en chlorure et en partie volatilisé et il se dépose comme un brouillard sur la poterie.

Lustres. — Le lustre de la faïence, c'est-à-dire l'application sur celle-ci d'un dépôt métallique extrêmement mince ou *lustre*, constitue pour cette poterie un mode de décoration très-recherché; le lustre acquiert son brillant uniquement par la cuisson, tandis que des couches métalliques son épaisses ne prennent le brillant que par le brunissage qui suit la cuisson. Les différentes espèces de lustres sont les suivantes : *Lustre d'or*. Suivant le brillant et l'épaisseur de la dorure on distingue : 1° la dorure de Meissen, 2° le lustre d'or et 3° le lustre Burgos. Le lustre d'or est fréquemment employé pour la décoration de la faïence, principalement pour recouvrir entièrement des surfaces; il a un aspect moins brillant que la dorure de Meissen, il est cependant plus joli et plus brillant que le lustre de Burgos. Toutes les recettes proposées pour la préparation de ce lustre se résument dans l'emploi du sulfure d'or ou de l'or fulminant et du baume de soufre. Le *lustre de Burgos* n'est autre chose qu'un lustre d'or, mais appliqué en couches extrêmement minces. On s'en sert principalement pour faire des fonds sur les surfaces à décorer, et dans ce but on commence par imprimer ou par peindre sur celles-ci les dessins, qui restent visibles à travers le lustre. Ce lustre communique en même temps à la glaçure une coloration rouge-rose, et fait jouir par suite du double effet de la couleur et du brillant de l'or. Le *lustre de platine* s'obtient en mélangeant du chlorure de platine anhydre avec de l'essence de lavande ou une autre huile essentielle, ou avec du baume de soufre. On pourra aussi employer dans ce but le chlorure de platine et d'ammonium et les bases de platine. Le *lustre d'argent* se distingue en *lustre jaune* et en *lustre cantharide*; ce dernier a l'aspect des élytres des mouches d'Espagne ou cantharides. *Salvétat* pense que le chlorure d'argent incorporé comme la préparation d'or aux liquides précédents pourrait être employé pour produire un *lustre jaune* à éclat métallique. Il est indispensable de cuire l'objet dans une atmosphère réductrice après le posage du lustre. Le *lustre cantharide* a la même composition que le lustre

jaune, la seule différence consiste en ce que ce dernier est appliqué sur de la poterie blanche et le premier sur de la poterie colorée en bleu. L'application du lustre jaune sur le fond bleu donne une jolie coloration verdâtre. Si l'on applique le lustre jaune sur un fond diversément coloré, on peut produire des lustres variés et richement colorés. Le *lustre de cuivre* offre le même aspect et les mêmes reflets rougeâtres et jaunâtres que le lustre de Burgos. On en trouve l'application fréquente sur les faïences communes d'Espagne et sur certaines majoliques de l'époque de Géorgio. La couche colorante d'une minceur extrême est peut-être formée par du silicate de cuivre. On donne le nom de *lustre de litharge* ou de *lustre de plomb* à la coloration brillante irisée que présentent certaines poteries à glaçure plombée. Ces poteries ont été exposées pendant leur cuisson à l'influence réductrice de quelques vapeurs, qui probablement ont agi en même temps sur l'oxyde de fer contenu dans ces glaçures. Si l'on ajoute du chlorure d'argent à la glaçure plombique, le chlorure est aussi réduit et il se produit des lustres magnifiques dont la coloration varie du jaune d'or au blanc d'argent, suivant la quantité de l'argent.

Vases étrusques. — Les *vases étrusques* des anciens Romains se rattachent à la faïence; ils se composent d'une argile ferrugineuse mélangée avec du quartz, ils ne sont que peu cuits, tantôt sans glaçure, tantôt avec une glaçure facilement fusible. Ils se distinguent par la beauté de leur forme et ils semblent avoir servi plutôt comme ornements et pour la conservation d'objets secs (urnes funéraires, vases lacrymatoires, patères, lampes, idoles), que pour des liquides. Ici se place également la *poterie de Delft*, qui a été fabriquée au dix-septième siècle par les Hollandais. Elle consiste essentiellement en services de table, dont les pièces principales représentent des animaux et des plantes, tels qu'ils sont servis comme mets.

Pipes de terre. — Aux objets de faïence se rattachent les *pipes de terre*¹, dont la fabrication offre maintes particularités. On emploie pour leur préparation de la terre de pipes, qui doit avoir une belle couleur blanche, qui ne doit contenir ni particules ferrugineuses, ni carbonate de calcium et qui doit blanchir au feu. Si l'on est obligé d'employer une argile qui ne blanchit pas complètement au feu, mais qui reste jaunâtre, on produit dans le four à un certain moment une fumée épaisse, dont le carbone réduit partiellement l'oxyde de fer de l'argile, qui est la cause de la coloration jaunâtre, et celle-ci est ainsi détruite. Pour façonner les pipes on roule un morceau d'argile sur une planchette lisse, à l'aide d'un rouleau et on le transforme ainsi en un cylindre mince, qui est beaucoup plus gros à une extrémité qu'à l'autre ou qui se termine à un bout par une tête, qui sert à faire le fourneau de la pipe. Les petits cylindres sont ensuite desséchés, jusqu'à ce qu'ils soient suffisamment malléables, puis percés jusqu'au fourneau avec un fil de laiton rigide (aiguille). Cela fait, un ouvrier (le mouleur)

¹ La fabrication des pipes de Cologne s'est concentrée dans les environs de Coblenz. En 1875, la production s'est élevée à 20 millions de pipes, et a occupé 280 ouvriers. Elles sont expédiées dans toute l'Europe et en Amérique à 7 fr. 50 le mille.

place le cylindre dans un moule de laiton enduit avec de l'huile de lin, qui ressemble à un étui à pipes et qui se compose de deux coquilles. La partie renflée du cylindre occupe la portion large du moule. Les deux coquilles du moule sont vissées fortement l'une sur l'autre; sous l'influence de la pression, l'argile en excès s'échappe du moule, et le tuyau de la pipe s'arrondit et se régularise; ensuite on retire un peu l'aiguille et à l'aide d'un étampon enduit avec de l'huile de lin, qui a exactement la grandeur de la cavité, il perce le fourneau; avec l'aiguille il retire la pipe du moule, il l'ébarbe avec un couteau et la rogne du côté de l'orifice du tuyau. Un autre ouvrier la polit ensuite à l'aide d'un tube de verre ou d'un morceau d'agate ou de silex pyromaque. Ainsi façonnées, les pipes sont d'abord placées sur des tablettes, où on les laisse sécher, et ensuite calcinées. Les cazettes (ou *boisseaux*) dans lesquelles on cuit les pipes ont ordinairement la forme de cylindres creux; elles sont munies dans leur milieu d'une étagère, sur laquelle sont déposées les pipes le tuyau dirigé en haut (ordinairement 12 douzaines), et elles sont fermées par en haut au moyen d'un couvercle. Souvent aussi les cazettes sont des boîtes rectangulaires en argile dans lesquelles on met les pipes à cuire entre des couches de débris, afin qu'elles ne se déforment pas. Quelquefois on cuit aussi les pipes sans cazettes. Pour détruire la porosité de l'extrémité du tuyau, porosité par suite de laquelle la pipe adhérerait aux lèvres, on frotte cette partie de la pipe avec un mélange composé de savon, de cire, et d'une solution de gélatine.

Alcarrazas. — Les *vases réfrigérants* ou *alcarrazas* font partie des poteries d'argile sans glaçure; ils sont en forme de cruches ou de bouteilles et hauts de 25 à 50 centimètres; ils sont destinés à rafraîchir des liquides, l'eau principalement. Si l'on remplit avec de l'eau un vase de ce genre, une partie du liquide suinte à travers les pores des parois et s'évapore sur la surface externe. La chaleur nécessaire pour l'évaporation est en partie soustraite à l'eau contenue dans le vase, ce qui abaisse la température de plusieurs degrés. D'après *Sallior*, il y aurait un abaissement de température de 15°, mais d'après des expériences effectuées à Sèvres la température ne descendrait que de 5 ou 5°. La porosité de ces vases tient, soit à ce qu'ils ne sont que peu cuits, soit à ce que l'on a mélangé avec leur pâte des substances qui sont décomposées lors de la cuisson, soit enfin à ce qu'on y a ajouté du sel marin, qui après la cuisson est enlevé par lixiviation. En France on fabrique cette sorte de vases sous le nom d'hydrocérames. On rencontre dans le commerce anglais des rafraîchissoirs à vin et à beurre (*ægyptian wine and butter cooler*), dont la pâte se compose d'argile simplement dégourdie, qui au feu devient très-poreuse. Avant de s'en servir, on expose les vases sous l'eau pendant une demi-heure, afin que l'eau les pénètre complètement. Les vases à rafraîchir sont connus depuis longtemps dans les pays chauds et très-probablement depuis beaucoup plus de temps dans les Indes orientales qu'en Égypte, en Espagne et en Turquie. Les navigateurs leur donnent le nom de *gargouillettes*, les Égyptiens celui de *kolles* ou de *gullies* et les Espagnols celui d'*alcarrazas*; dans toutes les parties du Levant

on les appelle *baldaques* et dans les colonies françaises *canaris*. L'usage des vases réfrigérants est tout aussi répandu en Chine, en Perse, en Syrie, en Asie Mineure et en Égypte que chez les navigateurs orientaux, et il est probable qu'ils ont été importés en Espagne par les Arabes. La grande fabrique de poteries de Kenneli, dans l'Égypte supérieure, fournit pour tout le pays des vases réfrigérants qui sont faits avec le limon du Nil faiblement cuit. Un des membres de la commission de savants, qui accompagna l'expédition de Bonaparte en Égypte, rapporta en France l'argile marneuse employée pour la confection de ces vases et avec laquelle *Fourmy* fabriqua des vases analogues. Au Bengale on fabrique des vases réfrigérants avec le limon du Gange.

V. POTERIE COMMUNE.

Fabrication de la poterie commune. — La *poterie commune* est employée pour la cuisson des aliments et autres usages domestiques, principalement chez les classes les moins aisées ; le bon marché est par conséquent ce qu'il y a de plus important à considérer dans la fabrication de cette sorte de poterie. Il résulte de là que l'on emploie des espèces d'argiles très-différentes, qui varient suivant les conditions locales, et surtout celles qui sont faciles à se procurer et qui sont à proximité des fabriques ; de là vient l'usage à peu près général que l'on fait de la terre à potier et de la marne argileuse, lorsqu'on n'a pas de meilleures espèces d'argiles à sa disposition. Pour la fabrication des *poteries* dites *blanches*, qui servent comme ustensiles de cuisine ordinaires, on emploie généralement la terre à potier commune ; pour la *poterie brune*, à laquelle appartient la poterie de Bunzlau et de Waldenbourg, on se sert au contraire d'une argile assez réfractaire. Les espèces d'argile, qui se rencontrent dans la nature, sont en général trop grasses pour qu'elles puissent être employées seules et sans addition d'une autre substance pour la fabrication des poteries. On en trouve il est vrai quelquefois qui peuvent être travaillées à l'état naturel après avoir été marchées et pétries ; en général ces argiles se rencontrent rarement ; elles contiennent du sable ou une autre substance maigre. Dans les localités où on ne rencontre pas de ces sortes d'argile on est obligé d'ajouter à la terre du sable, qui détruit la cohésion des particules argileuses. Outre le sable, on emploie aussi dans ce but du silex pyromaque, de la craie, du ciment et de la cendre de houille. [Dans les environs de Paris, la pâte de la poterie commune se compose de quatre parties d'argile plastique et de 1 partie de sable siliceux mélangé naturellement d'un peu de marne siliceuse.] La poterie est façonnée sur le tour à potier, l'objet tourné est enlevé du tour, séché à l'air et *vernissé*. La glaçure plombique usitée maintenant était inconnue des anciens. La pâte de la poterie ordinaire n'est presque jamais blanche ou jaunâtre, mais le plus souvent rouge-brun ; la glaçure n'est jamais comme de l'émail, mais toujours transparente et colorée, soit accidentellement, soit avec intention. Comme les poteries en question sont

cuites à un petit feu, soit à cause de leur facile fusibilité, soit pour diminuer les frais de production, la glaçure doit être facilement fusible. La *glaçure plombique* est une substance de ce genre ; c'est un verre de plomb et d'aluminium, qui dans la plupart des contrées de l'Allemagne s'obtient avec du *plomb sulfuré* (galène, mine de vernis, *alquifoux*) et de l'argile limoneuse (argile et sable). [En France, le vernis se compose ordinairement de 5 parties de minium, de litharge ou de galène, de 1 partie d'argile plastique et de 1 partie de sable siliceux ; le vernis ainsi obtenu est jaune ; on peut le colorer en brun ou en vert en ajoutant 6 parties de manganèse ou 5 de protoxyde de cuivre.] Les matériaux sont finement pulvérisés et mélangés à l'aide d'un moulin à main, dont la construction ressemble à celle d'un moulin à farine. Pendant la cuisson, le plomb sulfuré est grillé, le soufre se dégage à l'état d'acide sulfureux et l'oxyde de plomb produit par le grillage se combine avec la silice et l'alumine de l'argile limoneuse (ou d'un mélange de sable et d'argile) en donnant naissance à du silicate de plomb et d'aluminium. Par suite de la grande quantité d'oxyde de fer contenue dans l'argile ou le sable, cette glaçure est toujours colorée.

La mise en glaçure de la poterie séchée à l'air s'effectue de trois manières différentes : par immersion, par arrosage ou par saupoudrage. Les objets peuvent être mis en glaçure par immersion sans inconvénient pour la poterie qui doit être préalablement dégourdie ; abstraction faite de ce que la nécessité du dégourdi peut être un obstacle pour ce procédé, on ne saurait le recommander à cause des ouvriers, dont les mains doivent toucher la glaçure plombée. C'est pourquoi on emploie fréquemment la méthode par arrosage. Lorsqu'une poterie doit être mise en glaçure par saupoudrage on la plonge d'abord dans une bouillie claire d'argile grasse, et au moyen d'un tamis on la saupoudre avec la glaçure finement pulvérisée ; ce procédé offre un très-grave inconvénient pour les ouvriers, parce qu'ils ne peuvent pas s'empêcher d'aspirer des particules plombées. Afin que la poterie n'adhère pas par fusion sur le support où elle est posée, le fond du vase doit avant l'enfournement être débarrassé avec soin de la glaçure qui y adhère.

Lorsque l'oxyde de plomb a été ajouté dans des proportions exactes par rapport à la silice de l'argile, le verre de plomb produit est insoluble dans les acides organiques ordinairement employés dans l'économie domestique et la glaçure est tout à fait bonne. Si au contraire une partie de l'oxyde de plomb n'est pas combinée avec la silice, il peut arriver qu'une partie du plomb se dissolve dans le vinaigre bouillant. Ainsi *Buchner*, *A. Vogel*, *Erlenmeyer*, etc., en analysant la glaçure de différentes poteries d'argile, ont trouvé que les quantités d'oxyde de plomb soluble contenu dans la glaçure de la poterie ne sont pas toujours aussi faibles qu'on l'a pensé jusqu'à présent, et qu'elles sont dissoutes même par le vinaigre très-étendu. Évidemment l'usage de poteries recouvertes d'une pareille glaçure n'est pas inoffensif¹. Bien qu'il serait à désirer que l'on pût obtenir une glaçure peu

¹ [*Constantin* a indiqué récemment (1874) un vernis qui serait tout à fait inoffensif ; il se

coûteuse exempte de plomb, qui aurait les avantages de la glaçure plombique, on ne doit pas cependant méconnaître que fréquemment les inconvénients de cette glaçure ont été beaucoup exagérés. Tous ces inconvénients disparaîtraient complètement si le potier ne livrait pas au commerce sa marchandise incomplètement cuite, mais si seulement il lui faisait subir une deuxième cuisson, ou bien si, en construisant plus convenablement son four, il se mettait en état de pouvoir cuire complètement la glaçure ou la plus grande partie de celle-ci, et enfin s'il procédait rationnellement lors de la composition de la glaçure. Ce serait encore mieux si un silicate de plomb obtenu en grand par fusion était livré au potier. On a essayé récemment avec quelques résultats de préparer des glaçures *exemptes de plomb*, ainsi par exemple en employant du verre soluble ou un mélange de celui-ci avec du borate de calcium.

Les poteries munies de glaçure sont maintenant placées dans le four et cuites. Dans la plupart des localités le four est un four à réverbère horizontal, de 2^m,25 à 2^m,75 de hauteur sur 7 à 10 mètres de largeur et recouvert d'une voûte en plein cintre. A une extrémité se trouve la chauffe, à l'autre la cheminée. La chauffe est séparée du four proprement dit par un mur de briques percé d'un grand nombre d'ouvertures. Les poteries à cuire sont exposées sans cazettes à l'action du feu. Du côté de la chauffe les poteries sont posées sur des supports de 1 pied de haut, plus en dedans du four on les place sur la sole recouverte de sable. On fait d'abord un petit feu que l'on n'augmente que peu à peu. Le petit feu dure de 11 à 12 heures, le grand feu de 4 à 5 heures; 18 ou 24 heures après que la cuisson est terminée les poteries cuites peuvent être défournées.

VI. FABRICATION DES BRIQUES, DES TUILES, DES CARREAUX ET DES TUYAUX.

Pierres d'argile. — La fabrication des pierres d'argile cuites, qui dans ces derniers temps seulement a été établie sur une base rationnelle, notamment sous l'influence de l'infatigable *Türschmiedt*, s'occupe de la préparation des *briques*, des *tuiles*, des *carreaux* et des *terres cuites*. Il ne faut pas confondre avec les briques proprement dites, les briques non cuites, mais seulement séchées à l'air, qui sont employées dans plusieurs contrées pour les ouvrages de maçonnerie et auxquelles on donne le nom de *briques crues* (briques séchées à l'air, briques égyptiennes).

Pour faciliter la description, nous divisons le chapitre qui traite de la *fabrication des briques* en trois sections, dont la *première* s'occupe des matériaux propres à la préparation des briques; les autres sections traitent :

- 2° Du travail de l'argile;
- 3° Du moulage des briques;
- α. Avec la main;

compose de verre soluble de sodium (100 parties), de minium (25 parties) et de silice en poudre (10 parties); les substances sont mélangées intimement, et lorsque la poterie a subi la première cuisson, le vernis est appliqué au pinceau, puis on cuit comme à l'ordinaire.]

β. A l'aide de machines ;

4 De la cuisson des briques desséchées.

Terre cuite. — Sous le nom de *poteries de terre cuite* on désigne dans l'acception la plus large du mot, des objets cuits et sans glaçure faits avec de l'argile devenant au feu jaune ou rouge, et par conséquent aussi les briques et les tuiles ; dans un sens plus restreint, on emploie au contraire le nom de terres cuites pour désigner des objets d'argile cuite représentant des figures et destinés à servir pour l'ornementation des constructions (pointes de flèches, ornements de portails, bouquets, rosaces, etc.). Elles ont sur la pierre sculptée cet avantage qu'elles permettent, par un simple travail manuel, la multiplication mécanique du dessin artistique, et comme elles sont creuses elles sont beaucoup plus légères.

Matériaux de la fabrication des briques. — Toutes les argiles ne conviennent pas pour la fabrication des briques ; cependant certaines espèces, qui par elles-mêmes ne sont pas convenables pour cela, peuvent, après avoir subi un traitement particulier, être utilisées pour cette fabrication. Bien que dans la plupart des cas on puisse juger d'après les caractères extérieurs d'une argile si celle-ci est plus ou moins convenable pour la préparation des briques, il est cependant indispensable de façonner une brique avec cette argile et de la cuire dans un four éprouvé par l'usage. A ce sujet il ne faut pas oublier que les briques d'épreuve doivent être placées dans différents endroits du four, afin de connaître exactement la manière dont elles se comportent aux différentes températures du four, car la température à laquelle les briques doivent être cuites dépend de la composition de l'argile. Dans les localités où l'on a le choix entre plusieurs espèces d'argile, on choisira naturellement toujours celle qui résiste le mieux au feu ; cependant le bas prix des matériaux, qui est une condition indispensable, force souvent les fabricants de briques à choisir l'argile dont l'extraction est la plus facile et la moins coûteuse. Avec des argiles très-diversement composées, notamment en ce qui concerne leur teneur en carbonate de calcium, on peut préparer des briques ayant les qualités requises, en admettant que leur cuisson soit effectuée à la température la plus convenable. Une argile à briques, qui contient beaucoup de carbonate de calcium, peut être cuite à une température beaucoup plus basse, et par conséquent avec une dépense de combustible moins grande ; cependant les briques ainsi obtenues n'ont pas la solidité et la durée nécessaires à ces produits. En outre on rencontre fréquemment dans l'argile : du mica, du feldspath, de l'hydrate de sesquioxyde de fer, du phosphate de fer, ainsi que des débris végétaux. Lorsque ces substances ne sont pas en grande quantité dans l'argile et qu'elles s'y trouvent uniformément réparties, elles ne sont pas nuisibles. Le mica et le feldspath, ainsi que l'oxyde de fer, agissent comme fondants et ils sont par conséquent jusqu'à un certain degré plutôt utiles que nuisibles, parce qu'ils favorisent la prise en masse de la pâte lors de la cuisson. Les fragments siliceux, les gros morceaux de carbonate de calcium et les cristaux de gypse sont très-nuisibles à l'emploi de l'argile ; les fragments siliceux font éclater

la brique durcie par la cuisson, parce qu'ils augmentent de volume, tandis que l'argile se rétracte. Les rognons calcaires et les cristaux de gypse sont encore plus nuisibles, parce que lors de la cuisson ils diminuent de volume, pour plus tard se dilater considérablement en attirant de l'acide carbonique et de l'eau, ce qui nécessairement fait éclater la brique. La pyrite de fer rend l'argile impropre à fabriquer des briques, parce que le sulfure de fer, qui après la cuisson est contenu dans les briques, se transforme à l'air en sulfate de fer, qui s'effleurit au bout de peu de temps et rend la brique friable.

Dans les Pays-Bas, sur le bord de la Tamise, au-dessus de Londres, aux embouchures du Gange et du Nil on emploie pour la fabrication des briques le limon qui, dans les embouchures, se dépose dans les fleuves et notamment dans les endroits où le flux et le reflux cessent de se faire sentir, et où il donne lieu à la formation des deltas. Depuis 1852 on prépare (suivant les indications de *Bernhardi*, de Eilembourg) avec une pâte de chaux et de sable — mélange de chaux vive, de sable et d'eau — les *briques dites calcaires*, qui sont employées comme matériaux de construction.

[Les laitiers de hauts fourneaux sont également employés pour la fabrication des briques aux environs de Marseille, ainsi qu'en Angleterre⁴. L'usine de la *Cleveland slag company*, à Middlesbrough, fabrique principalement des briques pour le bâtiment, en soumettant à une compression énergique, dans une machine spéciale, le laitier réduit en sable et mélangé à de la chaux séléniteuse avec addition d'oxyde de fer. Les briques ainsi produites coûtent beaucoup moins que les briques ordinaires, et sont d'un excellent usage.]

Travail préliminaire de l'argile. — L'extraction de l'argile des glaisières a lieu en été ou en automne, parce que dans ces saisons l'argile est généralement moins humide et moins pesante et peut, par conséquent, être transportée à moins de frais. L'argile extraite est étendue en une couche pas trop épaisse, et si les circonstances le permettent, on l'abandonne pendant longtemps à l'air libre, afin que l'humidité, la chaleur et la gelée notamment fassent sentir leur action sur elle. Lorsque l'argile a subi l'action d'une forte gelée suivie d'un dégel, elle gagne beaucoup en qualité, parce qu'elle devient plus poreuse. L'argile qui a été soumise aux influences atmosphériques et souvent brassée est maintenant *détrempée*. Dans ce but, on l'introduit dans des fosses d'environ 4 mètres de long, sur 2 mètres de large et 1^m,30 de profondeur, et on l'arrose avec une quantité d'eau suffisante pour que le liquide forme par-dessus une couche d'environ 6 centimètres. Là on la laisse se saturer d'eau et on la brasse à plusieurs reprises, en ayant soin d'ajouter de l'eau de temps en temps. Lorsque l'argile est convenablement ramollie, on commence le *marchage* sur une aire planchée et munie d'un rebord qui

⁴ [Le laitier mélangé à sa sortie du haut fourneau avec une proportion convenable de carbonate de sodium et de silice, puis chauffé dans un four *Siemens*, est aussi employé avec succès par la *Britten's patent glass company*, à Finedon (Northamptonshire), pour la fabrication du verre à bouteilles.]

se trouve à côté de la fosse. On met d'abord sur l'aire une couche d'argile de 9 à 12 centimètres, que des ouvriers foulent avec les pieds, ce qui élimine de l'argile les corps durs, comme les fragments siliceux et les rognons calcaires ; de temps en temps la masse est brassée à la pelle et arrosée avec de l'eau. Sur la première couche on en place une seconde, sur celle-ci une troisième, et ainsi de suite jusqu'à ce que l'épaisseur de la couche rende le marchage impossible. C'est ici que s'effectue aussi pour les argiles grasses, le mélange avec du sable, opération qui, lorsque c'est possible, doit être évitée, parce qu'elle augmente le prix de revient du produit. Ce qu'il y a de plus avantageux, lorsque à côté d'une argile trop grasse, on a une argile maigre, c'est de les mélanger ensemble par le marchage. Si l'on n'a pas d'argile grasse à sa disposition, on peut débarrasser par lévigation d'une partie de son sable une argile trop maigre et la rendre de cette façon propre à la fabrication des briques. Cette lévigation s'effectue de quatre manières différentes. D'après une méthode, on transforme en une sorte de bouillie claire l'argile contenue dans la fosse en la brassant avec de l'eau et on laisse reposer quelques instants, afin qu'une partie du sable se dépose, puis on transporte la partie argileuse qui se trouve sur le dépôt dans une autre fosse, et l'on enlève le dépôt sablonneux de la première fosse. D'après un autre procédé, on introduit peu à peu l'argile maigre dans une caisse de bois, dont la paroi antérieure est munie de robinets placés à différentes hauteurs ; on délaye l'argile avec de l'eau, de manière à la transformer en une bouillie très-peu épaisse, et, suivant que le sable mélangé à l'argile est gros ou fin, on laisse reposer pendant 2 ou 5 minutes. Au bout de ce temps on ouvre les robinets les uns après les autres et on laisse l'eau argileuse s'écouler lentement dans la fosse, où après l'évaporation de l'eau il reste une argile dépourvue de sable et propre à la fabrication des briques. A Londres, et d'une manière générale en Angleterre, où les briques sont presque les seuls matériaux de construction et où les maisons ne reçoivent que très-rarement un crépissage extérieur, on purifie l'argile avec le plus grand soin. Les masses extraites des dépôts d'alluvions, qui se trouvent dans le bassin de Londres au-dessus du London-clay (argile de Londres), sont dépouillées des débris siliceux, des rognons calcaires, etc., à l'aide d'appareils lévigatoires simples et employées après avoir été mélangées suivant les circonstances avec des escarbilles (mélange de petits morceaux de coke et de cendre), ou avec du sable.

Le pétrissage de l'argile s'effectue maintenant fréquemment à l'aide de machines à pétrir et des appareils à lévigation. Un des appareils à lévigation les plus simples et les meilleurs est celui de *Henschel*, de Cassel, dans lequel l'argile est introduite avec de l'eau dans une auge en bois couverte, dans l'axe de laquelle se trouve un arbre muni de bras ; sous l'influence du mouvement imprimé à l'arbre les bras écrasent l'argile et la transforment en une bouillie claire, que l'on fait ensuite couler à travers un tamis. On se sert aussi quelquefois pour le travail préliminaire de l'argile d'une brouette chargée de pierres, dont les roues larges ont des diamètres inégaux et à laquelle deux chevaux attelés à un brancard et qui se meuvent en dehors de

l'aire à pétrir imprimant un mouvement circulaire. Les roues de la brouette en coupant et recoupant l'argile la pétrissent convenablement. C'est sur un principe tout à fait différent que repose la *presse à argile*, qui est munie d'une sorte de tonneau, solidement construit et dont les parois sont percées de trous; on remplit ce tonneau avec de l'argile humide et l'on force celle-ci à passer à travers les ouvertures étroites mais nombreuses des parois en la poussant au moyen d'un étampe qui pénètre à frottement dans le tonneau; toutes les impuretés grossières sont alors retenues dans le tonneau. Cette opération exige une très-grande force, mais elle donne d'excellents résultats: aussi a-t-elle donné lieu à la construction de plusieurs machines un peu différentes.

Moulage des briques. — Le moulage des briques *avec la main* est un travail très-simple. On emploie dans ce but des moules en bois ou en fonte, mais qui à cause du retrait qu'éprouvent les briques lors du séchage et de la cuisson doivent être un peu plus grands que les briques à fabriquer. La figure 211 montre la vue supérieure (B) et la coupe (A) d'un moule ordinaire.

Quelquefois on donne au moule une largeur telle (fig. 212) que l'on peut



Fig. 211. — Moule à briques ordinaire.

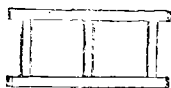


Fig. 212. — Moule à briques double.

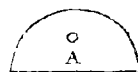


Fig. 215. — Plane.

y mouler deux briques à la fois, bien que cette espèce de moule soit moins employée pour les briques que pour les carreaux. L'ouvrier projette une balle d'argile dans le moule sablé, il l'y comprime fortement, afin que les angles soient bien remplis, et retranche tout ce qui passe au-dessus du moule avec un couteau de bois qui porte le nom de *plane* (fig. 215). Le moule est vidé sur une planche, où on laisse sécher la brique moulée. Lorsque la brique est assez sèche pour que l'on puisse l'enlever sans la déformer, on la transporte dans le séchoir où on la place de champ et on l'y laisse exposée à un courant d'air rapide, jusqu'à ce qu'elle paraisse complètement sèche. Dans la Flandre, dans le Brabant et en Hollande on fait sécher les briques à l'air libre en les plaçant les unes sur les autres de manière à en former une espèce de muraille à claire-voie, que l'on couvre avec des paillassons. Un séchage bien réglé a une grande importance pour la qualité des briques. Lorsque la dessiccation est trop rapide, le retrait est toujours irrégulier et il se produit des déformations ou des fissures. En outre, pendant la dessiccation elles doivent adhérer le moins possible à la surface sur laquelle elles reposent, parce que sans cela, lors du retrait, les extrémités ne pourraient pas suivre, et la brique se partagerait par le milieu. Ce qui empêche le mieux l'adhérence des briques, c'est de les pousser de temps en temps ou

de mettre du sable par-dessous. Le rendement des ouvriers en un temps déterminé dépend de leur dextérité et de leur force corporelle. Le rendement journalier par tête d'ouvrier faisant partie d'une compagnie (qui se compose de 5 à 10 personnes) peut être évalué au maximum à 1,000 briques.

Machines à mouler les briques. — Le moulage des briques à l'aide de machines, pour être avantageux, doit produire un travail plus grand et à meilleur marché que celui qui peut être produit à l'aide de la main. Admettons qu'un mouleur aidé par deux manœuvres et un enfant soit en état de produire en moyenne par jour 5,000 à 6,000 briques. On pourra maintenant difficilement construire une machine à mouler (fournirait-elle dans le même temps même cinq fois plus de briques) qui ne coûterait pas moins que vingt ouvriers, lesquels seraient nécessaires pour la fabrication de 50,000 briques. Une briqueterie mécanique exige un gros capital de premier établissement ; l'intérêt de ce capital, l'entretien de la machine, la nécessité d'occuper celle-ci sans interruption, les hommes nécessaires pour la diriger et la surveiller, enfin la création de la force motrice supposent un débit énorme et incessant. Mais un tel débit ne peut exister que dans un port de mer ou dans le voisinage d'une rivière navigable ou d'une ville en voie d'un grand ou d'un rapide développement, parce que les briques deviennent trop coûteuses, lorsqu'on a à les transporter par terre à de grandes distances. Il faut par conséquent, tout bien considéré, un concours de circonstances qui se rencontre rarement pour rendre productive une briqueterie mécanique et pour la mettre en état de pouvoir lutter avec le travail manuel. C'est pourquoi on ne rencontre des briqueteries mécaniques que dans les pays où la main-d'œuvre revient plus cher et où le voisinage de grandes villes et un port de mer permettent de compter sur un débit énorme et incessant.

Toutes les machines à mouler construites dans ces dix dernières années peuvent être ramenées aux quatre espèces suivantes :

- 1^o Machines qui imitent le moulage des briques à la main ;
- 2^o Machines qui exécutent le moulage par un mouvement circulaire non interrompu ;
- 3^o Machines qui sont munies d'un moule pour la confection des briques avec l'argile préalablement transformée par elles en une sorte de gâteau ;
- 4^o Machines qui forment un ruban d'argile non interrompu d'une largeur qui correspond à la longueur des briques, et qui à l'aide d'un couteau ou d'un fil coupent ce ruban en briques isolées.

I. Les machines de la première espèce, qui imitent le moulage à la main, se composent d'un châssis de fonte, auquel est imprimé un mouvement de va-et-vient au moyen d'une combinaison de différentes pièces. Dans la première partie du mouvement le moule arrive sous la trémie pleine d'argile et se remplit de terre ; le moule passe ensuite dans la deuxième position, où un rouleau comprime son contenu ; dans la troisième position il glisse sur le fond qui servait de point d'appui lors de la compression et il arrive sous

un refouloir, qui chasse du moule la brique moulée. Cela fait, le même jeu se reproduit. Comme exemple d'une machine de ce genre nous décrirons celle de *Carville* (d'Issy, près Paris). La terre à briques sort de la trémie A (fig. 214) et arrive sous le rouleau compresseur B, qui est maintenu constamment humide au moyen d'un petit courant d'eau descendant du réservoir C, afin d'empêcher que l'argile n'adhère au rouleau ; une trémie D contenant du sable répand celui-ci sur les briques, avant qu'elles arrivent sous le refouloir, qui est mû à l'aide du levier F et du contre-poids G. Les moules sont ensuite poussés plus loin par la chaîne sans fin I ; cette chaîne composée de lames de fer forme le fond des moules, qui au moyen des arbres à cames JJ, sont constamment poussés vers le refouloir, où les briques en sortant des moules tombent sur des planches, à l'aide desquelles elles sont ensuite transportées dans le séchoir. Les moules sont lavés par l'eau qui se trouve en N et sablés au moyen de la trémie K, avant d'être remplis d'argile sous le rouleau compresseur. La figure 215 donne les détails de la chaîne, qui forme les moules, et

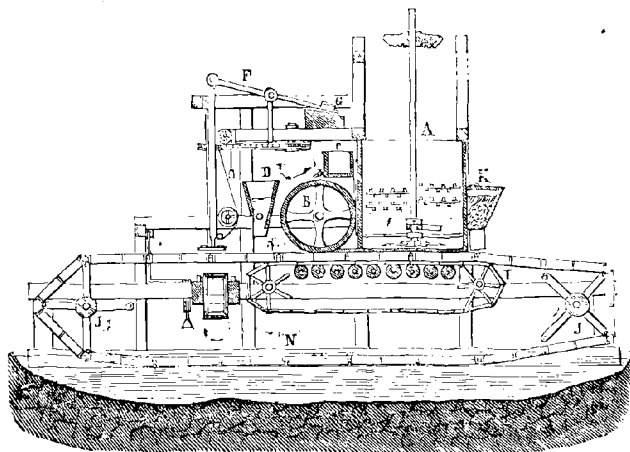


Fig. 214. — Machine de Carville pour le moulage des briques.

voir C, afin d'empêcher que l'argile n'adhère au rouleau ; une trémie D contenant du sable répand celui-ci sur les briques, avant qu'elles arrivent sous le refouloir, qui est mû à l'aide du levier F et du contre-poids G. Les moules sont ensuite poussés plus loin par la chaîne sans fin I ; cette chaîne composée de lames de fer forme le fond des moules, qui au moyen des arbres à cames JJ, sont constamment poussés vers le refouloir, où les briques en sortant des moules tombent sur des planches, à l'aide desquelles elles sont ensuite transportées dans le séchoir. Les moules sont lavés par l'eau qui se trouve en N et sablés au moyen de la trémie K, avant d'être remplis d'argile sous le rouleau compresseur. La figure 215 donne les détails de la chaîne, qui forme les moules, et



Fig. 215. — Chaîne sans fin de machine de Carville.

des dispositions qui mettent en mouvement le refouloir, lorsqu'il est temps de démouler les briques.

II. Les machines de la *deuxième espèce*, dans lesquelles le moulage des briques s'effectue à l'aide d'un mouvement circulaire non interrompu, sont analogues aux précédentes ; elles offrent cependant cette différence qu'au

lieu d'un moule il y en a plusieurs, qui se trouvent soit sur un disque horizontal tournant autour d'un axe vertical, soit à la périphérie d'un cylindre, qui tourne autour d'un axe placé horizontalement. Dans quelques machines de cette espèce un lourd rouleau de fonte commence la compression, qui est continuée par le glissement des moules entre deux rouleaux de tôle incomplètement parallèles. Dans les machines à disque le démoulage des briques s'opère à l'aide d'un levier ou d'un plan incliné; dans les machines à cylindre les moules portent un fond mobile, qui se déplace à mesure que le moule approche du point le plus bas.

III. Les machines de la *troisième espèce* se distinguent des précédentes parce que l'argile est d'abord transformée en une sorte de gâteau plat de l'épaisseur des briques à fabriquer et sur lequel tombe le moule, comme une machine à mouler ordinaire, pour couper les briques. Ce système est surtout employé lorsqu'il s'agit de décorer les briques.

IV. Enfin à l'aide des machines de la *quatrième espèce* on produit un long ruban d'argile aussi épais et aussi large que le comportent les dimensions des briques à fabriquer et qui est ensuite coupé en briques isolées; ces machines se divisent en deux variétés, suivant que l'on produit le ruban d'argile en faisant passer la terre à travers une ouverture rectangulaire, ou à l'aide d'un rouleau, et suivant que le coupage a lieu dès qu'on a formé une portion de ruban de la longueur ou de la largeur de la brique, ou que le coupage ne se fait que plus tard par un grand nombre de sections effectuées en une

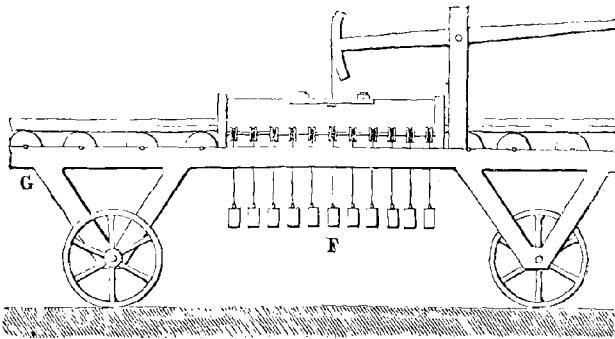


Fig. 216. — Machine de Terrasson-Fougères, pour le moulage des briques.

seule fois. Le coupage s'effectue soit à l'aide d'un couteau, soit à l'aide d'un fil de laiton. Les machines à fabriquer les tuyaux d'argile, qui maintenant sont employés pour le drainage, sont basées sur le même principe.

La machine de *Terrasson-Fougères*, représentée par les figures 216 et 217, peut être en partie rapportée au quatrième système, bien que le moulage s'effectue sans qu'il existe une pièce à laquelle on puisse donner le nom de moule. Sur une chaîne sans fin on forme à l'aide d'un rouleau compresseur A (fig. 217) un ruban d'argile B, auquel on donne, lorsqu'il sort de des-

sous le rouleau, la largeur nécessaire au moyen de fils métalliques tendus verticalement et qui est ensuite amené sur le cylindre D, où se trouve un appareil, auquel l'inventeur donne le nom de mouton. Le mouton (fig. 216) est une sorte de châssis en bois muni de onze fils de fer ou de cuivre tendus par des poids F, qui, lorsque le mouton s'abaisse, font l'office de cou-

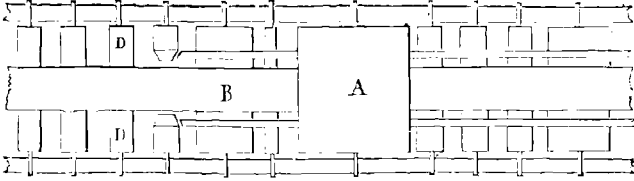


Fig. 217. — Chaîne sans fin et rouleau de la machine de Terrasson-Fougères.

teaux. Chacun de ces fils doit être ajusté exactement, tous doivent être dans le même plan et également éloignés les uns des autres, leur écartement étant égal à la largeur de la brique. Lorsque les briques sont coupées dans toute leur hauteur, le mouton est relevé ; de cette manière les deux opérations du moulage et du coupage ont lieu sans interruption. Les planches qui supportent les briques moulées se rendent ensuite à l'aire de dessiccation. L'appareil G repose sur six roues, ce qui facilite le transport de la machine dans toutes les parties de la briqueterie.

Briques d'argile sèche. — Les *briques pressées* sont des briques obtenues en comprimant une *argile presque sèche*, dont l'humidité naturelle est plus que suffisante pour acquérir la cohésion nécessaire sous l'influence de la forte pression à laquelle elle est soumise. On produit de cette façon des briques beaucoup plus compactes, qui, possédant une solidité beaucoup plus grande, peuvent être moulées beaucoup plus minces que les briques ordinaires. La machine la plus parfaite pour la fabrication des briques pressées est celle de *Nasmyth* et *Minton* ; cette machine se compose essentiellement d'un excentrique disposé d'une manière toute spéciale et qui met en activité les moules compresseurs. A chaque rotation l'argile pulvérisée doit être comprimée, puis la compression doit cesser, afin que l'air enfermé entre les particules argileuses puisse se dégager, et la brique reçoit ensuite une dernière pression. Dans la fabrication des briques pressées avec de l'argile pulvérisée, il y a cela de particulier que, lorsque le degré de compacité nécessaire est atteint à l'aide d'une seule compression, une partie de l'air enfermé entre les molécules argileuses tend à réagir par sa force expansive aussitôt que la force comprimante cesse de se faire sentir et divise alors la brique sous forme de lamelles. A l'aide de la machine construite récemment par *Julienne* pour la fabrication des briques d'argile sèche, un homme et un enfant pourraient mouler en dix heures de travail 4,000 briques.

Cuisson des briques. — La *cuisson* des briques complètement séchées à

l'air s'effectue soit dans des fours construits spécialement dans ce but (*fours à briques*), soit dans des *fours de campagne* ou *meules* (briqueteries de campagne). Les fours sont: *a*, des *fours ouverts* (fours à cuve); *b*, des *fours voûtés* ou *fermés*; ou enfin *c*, des fours à cuisson continue (*fours continus*). Ils sont disposés pour être chauffés soit au bois, soit à la tourbe, soit au lignite, soit à la houille.

Parmi les nombreux modes de construction des fours à briques nous donnerons comme exemples quelques-uns des meilleurs. La figure 218 représente

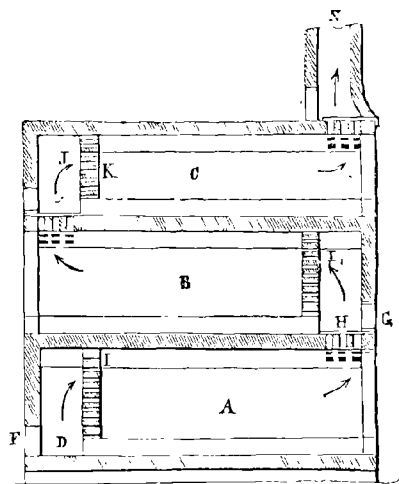


Fig. 218. — Four à briques au bois à étages, coupe longitudinale.

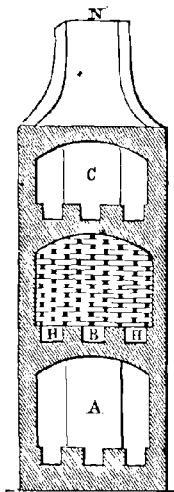


Fig. 219. — Four à briques au bois, coupe transversale.

la coupe longitudinale d'un four à étages, qui est disposé pour être chauffé au bois; les trois chambres superposées A, B et C sont chauffées l'une après l'autre; le foyer D (muni d'une porte F) donne une longue flamme, qui se tamise à travers un mur I percé de trous, pour pénétrer dans le laboratoire A et de là par des ouvertures particulières dans le foyer H, qui est entretenu par la porte G; les produits de la combustion sont de nouveau tamisés par le mur percé I et arrivent dans l'étage supérieur C, après avoir traversé B, J et K. La combustion elle-même est réglée par la hauteur de la cheminée N,

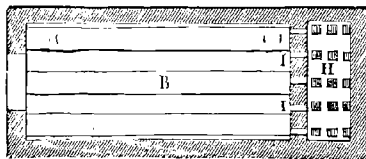


Fig. 220. — Four à briques au bois, plan.

qui diminue avec la hauteur des étages mis en activité. La figure 219 montre une coupe transversale; la figure 220 est le plan à la hauteur de la sole de l'étage moyen. Ce mode de construction donne une économie considérable de combustible, parce que l'on peut éviter le petit feu qui autrement serait nécessaire pour la cuisson des briques contenues dans les étages B et C.

Un four à briques au bois, ouvert et convenablement disposé, est représenté par la figure 221 en coupe longitudinale suivant la direction des foyers

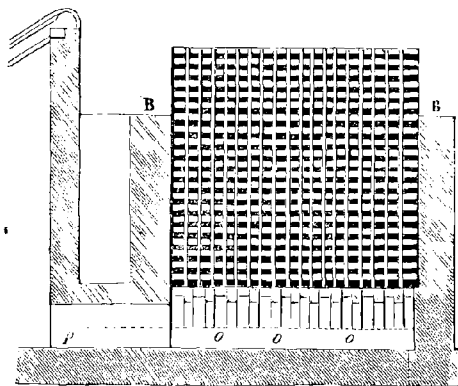


Fig. 221. — Four à briques au bois ouvert, coupe longitudinale.

et en plan par la figure 222. Les foyers sont au nombre de trois; P est le moyen. Ils n'ont pas de grille et sont munis d'une série d'arceaux *o, o, o*, formant une voûte percée, destinée à tamiser la flamme et conduisant celle-ci dans le laboratoire B B, qui est ouvert. Les briques à cuire sont placées de champ sur les arceaux *o, o, o* et de telle sorte que les briques des différentes

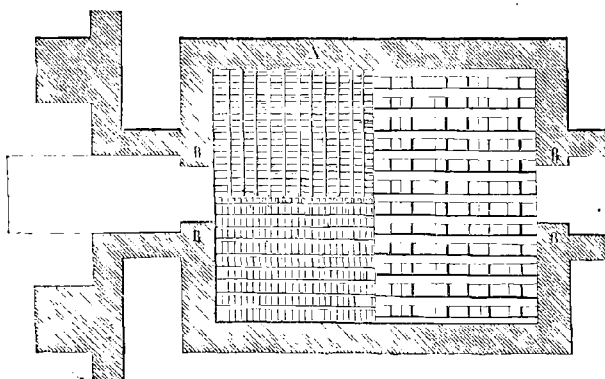


Fig. 222. — Four à briques au bois ouvert, plan.

couches se croisent et soient éloignées les unes des autres d'une manière suffisante pour qu'elles laissent facilement passer la flamme. Afin de ne pas perdre trop de chaleur, on élève les couches de briques beaucoup au-dessus du four. Bien qu'avec ce four on perde une assez grande quantité de cha-

leur, on l'emploie cependant fréquemment à cause de la commodité qu'il présente pour l'enfournement et le défournement.

La cuisson des briques au bois est naturellement beaucoup plus chère qu'à la houille. Ainsi, d'après les indications de *Carville*, on cuit, dans le four représenté par les figures 223 et 224, 80,000 briques avec 160 hectolitres de houille. Comme 1 hectolitre de houille pèse 80 kilogr., et que 100 kilogr. coûtent 3 francs 12 centimes, la cuisson de 80,000 briques ne revient pas tout à fait à 400 francs.

Si l'on veut employer pour la cuisson des briques à la houille des fours fermés, munis de grilles, on leur donne la forme représentée par les figures 225 et 226. La capacité du four A est déterminée par le mur épais B, les

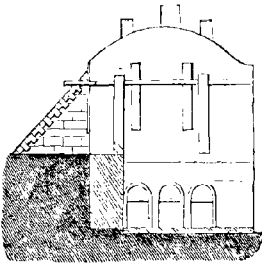


Fig. 225.

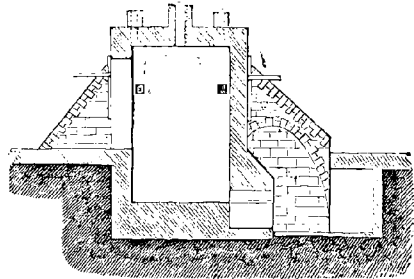


Fig. 224.

Four à briques à la houille.

briques à cuire sont disposées sur la sole C du four de manière à former des voûtes, au-dessous desquelles peuvent circuler librement les produits de la combustion; D D sont les deux grilles. La figure 227 montre la manière dont les briques sont disposées dans le four.

On a essayé de combiner la cuisson de la chaux avec la cuisson des briques. Les figures 228 et 229 représentent un four à chaux et à briques. La sole

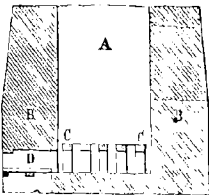


Fig. 228.

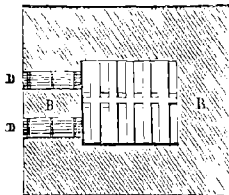


Fig. 226.



Fig. 227. — Disposition des briques dans le four.

Fours à briques à la houille.

du laboratoire A est formée par des voûtes cintrées en pierres calcaires, que l'on cuit en même temps que les briques. Le tirage est produit par la che-

minée B et réglé par les événements C. Les six foyers sont séparés par un mur épais

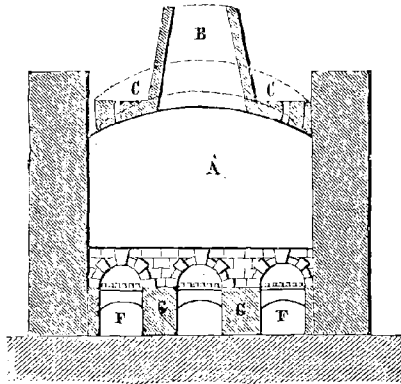


Fig. 228. — Four à chaux et à briques.

D. Le combustible se place sur la grille E au-dessous de laquelle se trouve

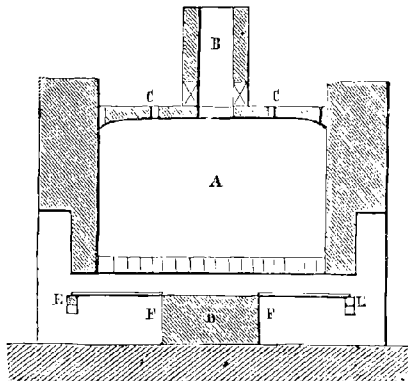


Fig. 229. — Four à chaux et à briques.

le cendrier F. Les foyers situés d'un même côté du four sont isolés les uns des autres par les murs GG.

Fours continus. — Parmi les *fours continus* le four annulaire de *Hoffmann* et *Licht* (de Berlin) et celui de *P. Löff* de Berlin sont excellents à tous les points de vue. Ces fours consistent en une série de compartiments disposés circulairement que l'on chauffe à tour de rôle, chacun d'eux pouvant à volonté communiquer avec une cheminée centrale.

Le *four annulaire d'Hoffmann*, vu extérieurement, se présente généralement sous l'aspect d'un bâtiment haut de 3 ou 4 mètres, plat supérieurement, et dont les murs extérieurs sont en talus. Au milieu de cette construction s'élève ordinairement la cheminée (fig. 230), qui cependant peut

aussi être établie en dehors du four. Le tout est protégé contre les intempéries de l'atmosphère au moyen d'un toit léger. On peut donner au four lui-même différentes formes ; il peut être rond, ovale, oblong, triangulaire ou quadrangulaire, en forme de fer à cheval, etc., suivant la localité ou les préférences du propriétaire, ou des motifs dont l'énumération complète nous conduirait trop loin.

Le four se compose de trois parties bien distinctes, mais qui cependant sont en connexion intime. Ce sont : 1° la *chambre de cuisson* ; 2° la *chambre*

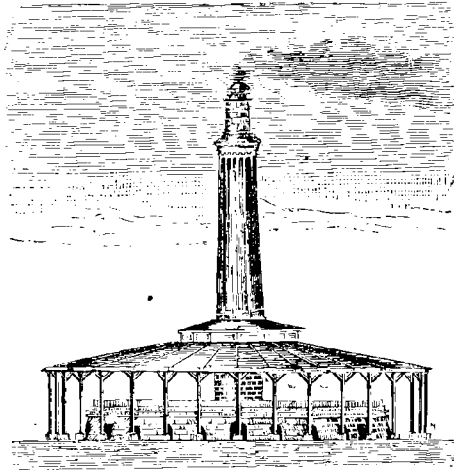


Fig. 250. — Four annulaire d'Hoffmann.

à fumée, et 3° la *cheminée*. La *chambre de cuisson* est une galerie annulaire voûtée non interrompue, qui est ménagée dans la maçonnerie dont elle suit les contours extérieurs. Ce canal sans fin est muni à sa partie supérieure d'un grand nombre d'ouvertures qui traversent la voûte et sont disposées régulièrement ; ce sont les ouvertures de chauffe. Il a en outre extérieurement un certain nombre de portes ménagées dans le parement extérieur en talus. Sur la paroi interne et postérieure de la chambre de cuisson se trouve un nombre égal de conduits de fumée. Lorsque la porte se trouve à la droite de l'observateur placé devant le four, ces conduits sont toujours établis à gauche dans la paroi postérieure et dans le point où cette paroi repose sur le fond de la chambre de cuisson. Une paroi mobile (appelée aussi tiroir ou diaphragme), ayant la même grandeur que la section de la chambre de cuisson, peut être placée dans le canal sans fin de façon que toujours il se trouve à sa droite et en avant une porte, et à sa gauche et en arrière un conduit de fumée. Toutes les portes extérieures et tous les conduits de fumée peuvent être fermés hermétiquement, de manière que, lorsque l'un ou l'autre d'entre eux est ouvert, les autres puissent être considérés comme n'existant pas.

Les conduits de fumée s'ouvrent dans la *chambre à fumée*; celle-ci peut avoir une forme annulaire comme la chambre de cuisson, mais elle peut avoir simplement la forme d'une chambre. Dans le four circulaire, sa position naturelle est entre la chambre de cuisson et la cheminée centrale. C'est elle qui fait communiquer la chambre de cuisson avec la cheminée, protégée et entourée par la chambre de cuisson; elle peut se trouver dans le plan horizontal de celle-ci, mais elle peut aussi être établie au-dessous du four, ou en dehors de celui-ci, lorsque cela est rendu nécessaire pour des circonstances particulières, ou lorsque le propriétaire désire qu'il en soit ainsi. Comme on l'a déjà dit, la chambre de fumée peut être mise en communication avec chacun des conduits de la chambre de cuisson; elle communique elle-même constamment avec la cheminée.

La *cheminée*, comparée avec celles qui ont été construites jusqu'à présent, a subi de la part d'*Hoffmann* quelques perfectionnements, qui ont pour but de réduire au minimum le rayonnement extérieur du calorique, afin que la colonne d'air échauffé qui s'y meut perde le moins possible de chaleur, et afin d'arriver à ce que cette partie du four qui dirige la combustion, remplisse cette fonction avec une dépense de force et de chaleur aussi faible que possible.

Voici maintenant comment fonctionne le four annulaire d'*Hoffmann*. La

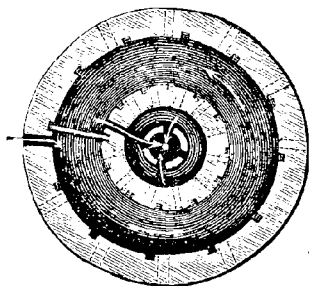


Fig. 251. — Four Hoffmann, coupe horizontale au niveau de la chambre de fumée.

figure 251 montre une coupe horizontale d'un four Hoffmann au niveau de la chambre à fumée; les flèches indiquent le trajet suivi par l'air depuis son entrée par la porte ouverte jusqu'à sa pénétration dans la cheminée centrale.

La figure 252 représente dans sa moitié supérieure la face supérieure du four avec ses différentes ouvertures, et dans sa moitié inférieure le plan, dans lequel on voit le diaphragme en place dans les coulisses et qui a été introduit dans celles-ci par les ouvertures oblongues traversant la voûte.

La figure 253 est une section verticale à l'aide de laquelle on peut se rendre compte de la disposition générale du four.

Enfin, la figure 254 représente l'extrémité supérieure d'un conduit de fumée débouchant dans la chambre à fumée et recouverte par une cloche que l'on peut soulever ou abaisser, suivant que l'on veut établir ou fermer hermétiquement la communication entre le conduit et la chambre à fumée.

Si maintenant nous supposons la galerie annulaire fermée en un point au moyen de la paroi mobile, ayant à droite une porte et à gauche un conduit de fumée, cette porte et ce conduit étant ouverts et toutes les autres issues étant fermées, si en outre une colonne d'air s'élève dans la cheminée, il se produira un courant d'air qui, de l'atmosphère, pénétrera dans la chambre de cuisson par la porte laissée ouverte et (comme le montre la figure 251)

parcourra la galerie dans toute sa longueur pour arriver jusqu'à l'autre face

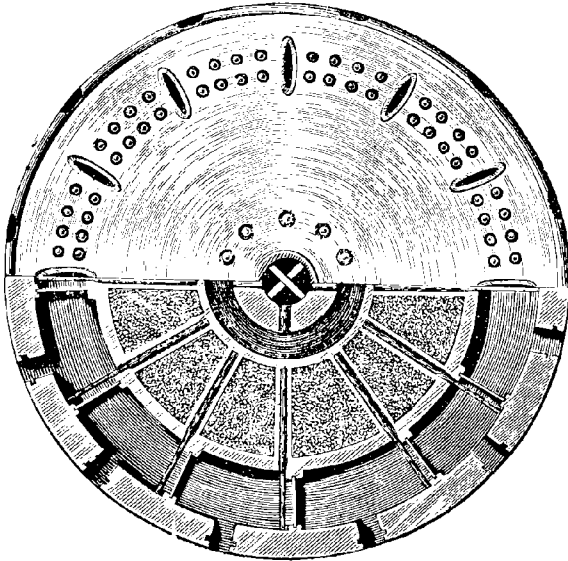


Fig. 252. — Four Hoffmann, plan inférieur et coupe horizontale.

de la porte et se rendre, par le conduit de fumée ouvert en ce point, d'abord dans la chambre à fumée, puis dans la cheminée et enfin dans l'atmosphère.

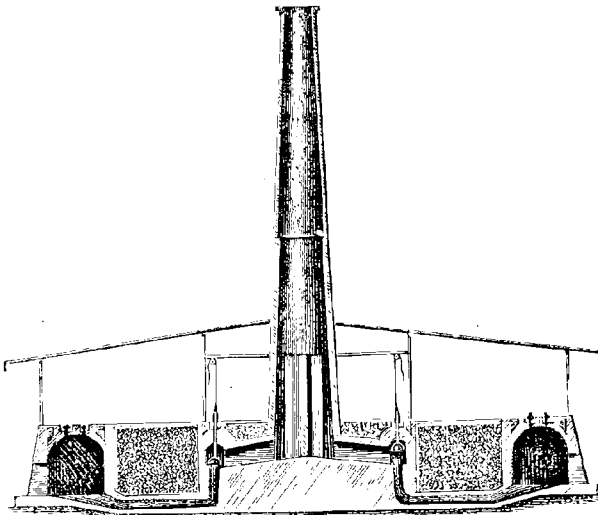


Fig. 255. — Four Hoffmann, coupe verticale.

Supposons également la galerie annulaire remplie des objets à cuire, et de

façon que le courant d'air traverse d'abord dans la première moitié du canal des objets déjà cuits en voie de refroidissement, qu'il y alimente le feu (qui

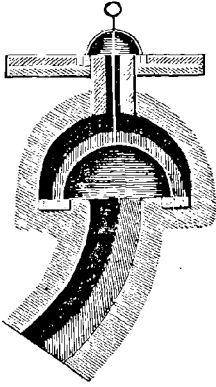


Fig. 254. — Four Hoffmann, fermeture des conduits de fumée.

est entretenu au moyen de combustible que l'on jette par en haut, au milieu des objets portés au rouge), et que dans la dernière moitié de la galerie il passe à travers des pierres non encore cuites, pour se dégager ensuite dans la cheminée, en passant par le conduit de fumée ouvert et la chambre à fumée, il est évident : 1^o que l'air qui pénètre par la porte laissée ouverte s'échauffe à un haut degré dans la première partie de son trajet dans le four, en refroidissant les objets déjà cuits, et par suite, 2^o cet air est en état dans la deuxième partie du four, qui est chargée avec du combustible, non-seulement d'entretenir la combustion, mais encore de la favoriser et d'augmenter l'effet du feu ; enfin 3^o les produits gazeux de la combustion en traversent la deuxième partie du four pour se rendre dans le conduit de fumée laissé ouvert,

abandonnent une certaine quantité de chaleur aux objets non encore cuits et échauffent ceux-ci à une température telle qu'il ne faut que peu de temps et une quantité de combustible relativement faible pour les cuire complètement.

Comme maintenant les objets placés immédiatement à côté de la porte laissée ouverte sont les plus refroidis, comme ils sont par suite propres à être défournés, on peut les remplacer par des objets non cuits. Le four est ensuite fermé du côté de la porte de droite la plus voisine, et derrière les objets fraîchement enfournés, et dans ce but la paroi mobile est déplacée de cette longueur, qui est nommée compartiment idéal. Cette porte est alors ouverte, tandis que celle qui l'était précédemment est fermée ; de même le conduit de fumée le plus voisin est ouvert et celui qui l'était auparavant est fermé, et en même temps on pousse le feu dans la longueur du compartiment idéal.

En continuant ainsi sans interruption, on fait le feu en suivant la circonférence du four, et en même temps on défourne et on enfourne circulairement et d'une manière continue ; afin de pouvoir effectuer simultanément ces deux dernières manipulations, les deux portes adjacentes sont toujours ouvertes en même temps, l'une servant pour le défournement, l'autre pour l'enfournement. Si, partant du tiroir, on tourne autour du four dans la direction opposée à celle suivie par les gaz de la combustion, on a le canal circulaire à droite. On rencontre d'abord, en suivant cette direction, des matériaux à peine enfournés et par suite encore froids, puis des objets de plus en plus chauds ; à peu près au milieu de ce trajet circulaire, on rencontre le grand feu qui brûle dans ce compartiment idéal où il est alimenté ; allant plus loin, on trouve d'abord des objets fortement échauffés,

puis des objets qui se refroidissent ; arrivé à la première porte ouverte, on rencontre des matériaux complètement refroidis, que l'on est en train de défourner, et à la seconde porte ouverte (qui se trouve à côté du tiroir), on voit les ouvriers occupés à charger dans le four des matériaux frais.

Le four circulaire peut être disposé pour une très-grande exploitation ou pour une très-petite. Ainsi les fours *les plus petits* construits jusqu'à ce jour produisent environ 2,500 briques par jour, tandis que *les plus grands* en donnent 30,000 à 40,000 dans le même temps. Des fours à chaux annulaires ont très-bien fonctionné avec une production journalière de 3,000 kilogrammes, et ils n'ont pas moins donné les résultats les plus brillants lorsqu'on les a établis pour une production allant jusqu'à 100,000 kilogrammes de chaux cuite par jour. Pour une production encore plus grande, *Hoffmann* construit des *fours annulaires doubles* qui, au lieu du nombre ordinaire de 12 ou 16 compartiments idéaux, en ont 24 ou 32, afin de pouvoir être conduits à feu double. [Un four *Hoffmann*, de forme ovale, ayant 40 mètres de long sur 16 de large et comprenant 16 compartiments de 28 mètres cubes de capacité, a été construit récemment dans l'usine des terres réfractaires de Sées et Fontaine-Riant (Orne).]

Briqueteries de campagne. — Par opposition aux briqueteries fixes on distingue les *briqueteries de campagne*, qui conviennent surtout dans les localités où, par suite de l'éloignement d'une briqueterie, on ne peut se procurer des briques qu'à grands frais, en supposant toutefois qu'à une faible distance du lieu où les constructions doivent être faites il se trouve de l'argile à briques convenable. Les briques fabriquées dans ces briqueteries se nomment *briques de campagne*. Le procédé employé dans cette fabrication diffère suivant que l'on chauffe à la tourbe, au bois ou à la houille. Si l'on emploie comme combustible de la tourbe ou du bois, on fait avec les briques à cuire un tas ou une meule comme si on les plaçait dans un four, on ménage en outre plusieurs canaux pour le feu et l'on couvre la meule contenant jusqu'à 50,000 briques avec une couche mince d'argile et du côté du vent avec des paillassons mobiles. Le chauffage a lieu dans les canaux ménagés dans ce but, les gaz de la combustion traversent la masse des briques et trouvent enfin une issue à travers la couverture. Dans cette opération on ne peut éviter que la température s'élève dans l'intérieur de la meule beaucoup plus haut que dans les parties immédiatement en contact avec la couche d'argile. Si au contraire la houille doit être employée comme combustible, on fait les canaux plus étroits que pour le chauffage à la tourbe, parce qu'ils ne doivent servir que pour allumer la houille, et on les remplit avec ce combustible. Les briques sont disposées de telle sorte qu'entre chaque couche se trouve une couche de houille en fragments ; la meule est recouverte également d'une couche d'argile, dans laquelle on ménage quelques événements, afin de pouvoir régler la cuisson. On allume la houille qui se trouve dans les canaux, et le feu se propage peu à peu dans toute la meule. La chaleur qui se dégage est suffisante pour cuire complètement les briques dans toute la meule. Pendant la combustion des couches

de houille la meule s'affaisse, ce qui par suite du peu d'épaisseur de ces couches n'a que peu d'inconvénients.

Briques hollandaises. — Les *briques hollandaises* sont cuites très-fortement et à demi vitrifiées ; elles se distinguent des briques ordinaires par leur cassure vitreuse, leur couleur verdâtre, ou brun noirâtre et par la propriété qu'elles possèdent de ne pas absorber l'eau.

Tuiles et carreaux. — Il faut pour la fabrication des *tuiles* une argile de meilleure qualité et travaillée avec plus de soin que pour la confection des briques. Pour ces dernières, il suffit de soumettre l'argile à un simple pétrissage à l'aide des pieds, tandis que l'argile employée pour les tuiles est ordinairement travaillée à l'aide d'un moulin à argile. Il n'y a pour ainsi dire rien à mentionner à propos du moulage de la pâte. En général on les cuit en même temps que les briques et alors les tuiles doivent occuper la partie supérieure du four, parce que par suite de leur épaisseur moins grande elles n'exigent pas pour être cuites une température aussi élevée que les briques. Si l'on veut communiquer aux tuiles une couleur tirant sur le gris, on chauffe, lorsque le four a atteint le maximum de température, avec des branches d'aune munies de leurs feuilles et telles qu'elles viennent d'être coupées, c'est-à-dire encore vertes et humides, on cesse d'entretenir le feu et en même temps on a soin de fermer les ouvertures du four. La fumée produite forme sur la pâte poreuse des tuiles un dépôt de charbon, qui donne lieu à la coloration grise ; peut-être aussi le sesquioxyle de fer contenu dans la pâte est-il transformé en une combinaison noire de protoxyde et de sesquioxyle ? La fabrication des *carreaux* ressemble dans ce qu'elle a d'essentiel à la confection des tuiles ; on leur donne souvent une couleur grise agréable en les mettant en contact avec de la fumée de bois d'aune vert ; les carreaux sont quadrangulaires ou hexagonaux et ils sont destinés au pavage du sol des cuisines, des vestibules, des caves, etc. Parmi les tuiles on emploie les espèces suivantes : *a. Tuiles plates* ; ces tuiles sont munies sur l'un de leurs bords étroits d'un crochet, qui sert à les attacher sur les lattes les unes à côté des autres ; elles forment une couverture à surface plate ; on les divise en tuiles entières et en demi-tuiles (grand moule et petit moule), suivant qu'elles ont la longueur ordinaire ou la moitié de celle-ci ; *b. Les tuiles sans nez* se distinguent des tuiles plates parce qu'elles n'ont pas de crochet à l'aide duquel on puisse les suspendre, mais elles sont munies de trous pour les fixer avec des clous ; *c. Les tuiles en oreilles de chat* qui occupent la place des lucarnes à la capucine et qui doivent laisser pénétrer la lumière et l'air dans l'intérieur de la maison, se distinguent des tuiles plates, parce que pour une longueur égale elles sont trois fois aussi larges et qu'elles ont dans leur milieu un renflement muni d'une ouverture ; *d. Les tuiles flamandes* (tuiles courbes, pannes), qui ne sont plus maintenant employées, ont la forme d'une ∞ couchée ; la partie inférieure d'une tuile de ce genre recouvre toujours la partie supérieure de la suivante. Un toit recouvert avec ces tuiles ne laisse pas passer l'eau, mais il charge trop le bâtiment ; *e. Les tuiles creuses* de la forme d'un demi-cône tronqué creux ou

d'un demi-cylindre creux se distinguent en *tuiles faitières* et en *tuiles gouttières*. Autrefois les premières étaient employées pour couvrir le toit tout entier, maintenant on ne s'en sert plus que pour le faite.

Briques creuses. — L'emploi des *briques creuses* remonte aux temps les

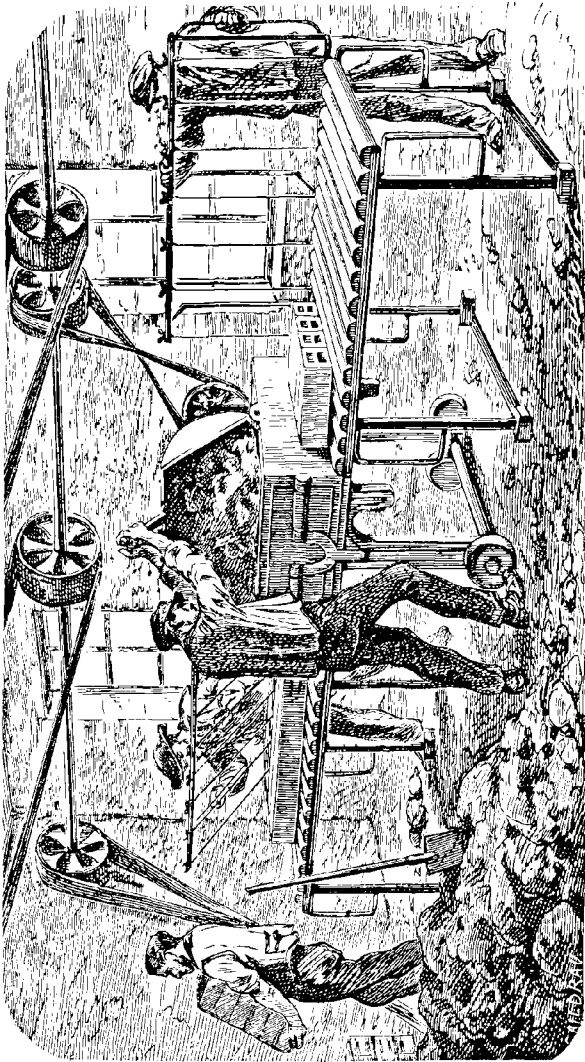


Fig. 253. — Machine à briques creuses.

plus anciens. Les voûtes en poteries creuses ne sont en réalité qu'une maçonnerie en briques creuses, ayant pour but de rendre plus faible le poids du corps de mur à construire et par suite de diminuer la pression sur les parties du bâtiment qui ont à la supporter. Les poteries sont hautes de 0^m,21

à 0^m,24, leur diamètre est de 0^m,09 à 0^m,12; elles sont creuses dans le milieu et fortement cuites. Par suite de l'invention des machines à tuyaux de drainage, il est maintenant possible d'abandonner les poteries creuses et de fabriquer des briques, qui aux avantages du format ordinaire réunissent ceux des poteries. Avec ces machines on obtient au moyen de moules appropriés des briques qui ont la forme quadrangulaire et le volume de nos briques ordinaires et qui, suivant leur longueur, sont traversées par des canaux.

[La figure 255 représente une machine à mouler les briques dans laquelle l'argile malaxée est poussée au moyen d'un mécanisme particulier à travers une filière placée à l'extrémité antérieure d'une caisse contenant la terre. Une table couverte de rouleaux enveloppés de drap grossier fait suite à la filière; elle est munie d'un châssis mobile sur lequel sont tendus des fils de fer distancés entre eux de la longueur d'une brique et faisant fonction de couteaux. Lorsque la sortie de la terre argileuse à travers la filière est effectuée, un ouvrier rabat le châssis dont les fils découpent les briques, qui sont immédiatement enlevées et portées au séchoir.]

Pour certains usages on fabrique des briques dont les canaux ne sont pas dirigés suivant la longueur, mais transversalement.

Les briques creuses comparées avec les briques ordinaires offrent plusieurs avantages dont les principaux sont les suivants: 1^o leur fabrication n'exige qu'environ 60 à 70 0/0 de la quantité d'argile employée pour les autres briques; 2^o elles peuvent être fabriquées plus rapidement, parce qu'on les confectionne à l'aide d'une machine; 3^o elles séchent plus rapidement et

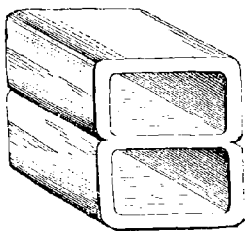


Fig. 256.

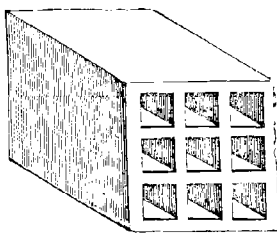


Fig. 257.

Briques creuses.

plus uniformément, parce que la dessiccation s'effectue aussi à l'intérieur; elles exigent pour être cuites une température beaucoup plus basse, ce qui donne une économie de combustible de 20 à 50 0/0; 5^o le transport des briques est naturellement beaucoup moins coûteux; les murs séchent plus facilement et plus rapidement. La figure 256 montre une espèce de brique creuse très-usitée, la figure 257 en offre une autre modification.

Briques légères. — Les *briques légères* (briques poreuses, briques flottantes) qui flottent sur l'eau étaient connues des anciens. *Posidonius* et, d'après lui, *Strabon* parlent d'une terre argileuse se rencontrant en Espagne, que l'on employait pour polir l'argent et avec laquelle on fabriquait dans ce

pays des briques qui flottaient sur l'eau. Une fabrication semblable avait lieu dans une île de la mer Tyrrhénienne et dans plusieurs localités de l'Asie. *Vitruvius Pollio* indique ces briques comme tout à fait convenables pour les constructions à cause de leur légèreté, et *Pline* mentionne aussi des briques faites avec cette pâte analogue à la pierre ponce, mais plastique, comme un objet d'une grande importance. Ces faits demeurèrent presque complètement oubliés pendant des milliers d'années, parce que cette espèce de terre ne se trouvait qu'en petites quantités et dans des lieux isolés, lorsque en 1791 l'Italien *Giovanni Fabroni* apprit à fabriquer des briques flottantes avec une terre siliceuse désignée sous le nom de farine fossile ou terre à infusoires, qui se trouve près de Santaflora en Toscane; ces briques s'unissaient bien avec le mortier, l'eau ne les ramollissait aucunement et elles conduisaient si peu la chaleur qu'on pouvait tenir une de leurs extrémités dans sa main, tandis que l'autre était portée au rouge. *Fabroni* a fait sur un vieux bateau l'expérience suivante : il a construit avec ces briques une chambre quadrangulaire, qu'il a ensuite remplie de poudre; le bateau chargé de bois fut complètement réduit en cendres, et lorsque le fond de la chambre à poudre fut détruit par le feu, celle-ci coula à fond sans que la poudre prit feu. A la même époque *Faujes* découvrit aussi près de Couéron (Loire-Inférieure) une espèce de farine fossile, dont les propriétés ressemblaient entièrement à celles du minéral de Toscane, mais ce ne fut qu'en 1852 qu'elle fut employée, à la suite des efforts du *comte de Nantes* et du directeur des mines *Fournet*, de Lyon. Ce dernier fit ressortir l'importance de ces briques pour la marine. Les chambres à poudre, les cuisines, la tôle des machines à vapeur, les endroits où l'on conserve des spiritueux peuvent à l'aide de ces briques être rendus exempts de danger. Ces briques sont tout aussi importantes pour la construction des voûtes des fours de fusion, et en général de tous ceux dans lesquels on produit une haute température, parce qu'elles ne fondent pas et ne se rétractent que très-peu. Autrefois on considérait généralement la farine de montagne propre à la fabrication des briques flottantes comme une substance minérale et sa découverte comme une circonstance accidentelle; c'est pourquoi ses applications techniques ne purent que très-peu se répandre. *Kützing* a cependant découvert que les propriétés qui caractérisent ces espèces de terre proviennent de ce qu'elles ne sont autre chose que des amas de carapaces siliceuses d'infusoires, et en outre il avance qu'elles se trouvent assez fréquemment en Allemagne. Tandis qu'une brique ordinaire pèse 2^{kg},709, le poids d'une brique d'égal volume fabriquée avec de la terre à infusoires de Berlin n'est que de 450 grammes. Des fragments de ces briques recouverts de cire flottent sur l'eau comme du liège. La température la plus élevée du four à porcelaine ne les fond pas et les rétracte peu. En y ajoutant un peu d'argile ou de limon on leur donne une solidité égale à celle des briques ordinaires. La terre à infusoires d'Oberohe (province de Hanovre) est maintenant fréquemment employée pour fabriquer des briques légères.

On fabrique maintenant fréquemment des briques poreuses avec de l'ar

gile à briques ordinaires en y ajoutant de la poudre de charbon, de la sciure de bois, du tan, de la tourbe, de la terre de marais, etc. Du reste ces sortes de briques, *briques de tan* ou *briques flottantes*, ont déjà été préparées au quatorzième ou au quinzième siècle; ainsi on rencontre, par exemple à Nuremberg, dans de vieilles constructions, des cheminées faites avec ces briques légères et dans lesquelles l'argile a été remplacée par du tan ou de la balle. Depuis quelques années on prépare à Kolbermoor (Bavière méridionale) des briques légères, appelées *briques de tuf*, avec un mélange de tourbe et d'argile limoneuse sablonneuse.

Briques réfractaires. — Les *briques réfractaires* sont employées à la place des briques ordinaires pour la construction des foyers où ces dernières entreraient en fusion. On les prépare avec de l'argile réfractaire riche en silice et en alumine, mais pauvre en chaux, en oxyde de fer et en alcalis. Pour augmenter leur résistance au feu et empêcher qu'elles ne se rétractent et ne se fendillent lors de la cuisson, on mêle avec l'argile de l'argile déjà cuite (ciment), du sable, du charbon, du coke, etc. Dans la fabrication des briques réfractaires il y a deux choses importantes à considérer, lesquelles ont de l'influence sur le ramollissement et la fusion d'une brique réfractaire exposée au feu : ce sont, d'abord un degré de chaleur élevé, et ensuite l'attaque simultanée par des agents, qui, comme les cendres entraînées (principalement le protoxyde de fer), agissent comme fondants. Il suit de là que l'on ne doit pas perdre de vue deux points différents : 1° les éléments employés ne doivent être que des argiles réfractaires; 2° on ne doit y ajouter que des substances siliceuses. En outre, les briques réfractaires doivent résister à de brusques variations de température et être suffisamment solides pour supporter une forte pression.

Avec la pâte des briques réfractaires on fait non-seulement des briques, mais encore des revêtements pour fours circulaires, des plaques, des cazettes pour la porcelaine et la faïence, des mouffes pour la cuisson des couleurs sur porcelaine, des garnitures pour fourneaux de fabriques, des tuyaux pour garnir les cheminées (comme préservatifs contre le feu), des conduites d'eau, des vases et appareils pour fabriques de produits chimiques, pour teintureries et pour papeteries (appareils pour préparer et condenser le chlore, vases à décantation, capsules, plaques à déshydrater, robinets, etc.), des cornues à gaz, des chambranles de cheminée, des baignoires, des vases à fleurs, des chausses d'aisance, des latrines à l'anglaise, des auges pour le bétail, des vases pour conserver l'eau, les légumes et les viandes salées, des plaques creuses pour empêcher l'humidité du sol de pénétrer dans les édifices, etc. Quelques analyses de briques réfractaires ont donné les résultats suivants :

	1	2	3	4	5
Silice	65,09	88,1	88,43	69,5	77,6
Alumine	29,09	4,5	6,90	29,5	19,0
Chaux	0,42	1,2	5,40	—	—

	1	2	3	4	5
Magnésie.	0,66	—	—	—	2,8
Sesquioxyde de fer.	2,88	6,1	1,50	2,0	—
Potasse.	1,92	—	—	—	0,5
Soude.	0,51	—	—	—	—
Acide titanique.	2,21	—	—	—	—

1, Argile de Dowlais; 2, briques des fours à cuivre du pays de Galles; 3, id. de Pembroke; 4, pour les hauts fourneaux; 5, pour fours à réverbère.

Les *briques de Dina* (*Dina bricks*), que l'on tire de l'Angleterre (la matière employée pour leur fabrication provient des rochers de Dina dans la vallée de Neath, dans le Glamorganshire), mais que l'on prépare aussi d'excellente qualité en Allemagne, se composent de sable quartzeux presque pur et de 1 pour 100 de chaux; elles n'appartiennent pas par conséquent à la catégorie des objets d'argile réfractaire. Elles supportent sans fondre les plus hautes températures qui se produisent dans les opérations métallurgiques, et en outre elles ne se rétractent pas fortement; aussi constituent-elles une matière inappréciable pour les fours à acier, les fours de ressuage, pour toutes sortes de fours à réverbère, fours de verrerie, fours à porcelaine, etc.

Tuyaux d'argile. -- Les *tuyaux d'argile* servent soit comme tuyaux de conduite pour l'eau, soit pour établir des canaux souterrains destinés à l'écoulement des eaux des pièces de terre humides (*drains*.) Les tuyaux employés pour ce dernier objet se nomment *tuyaux de drainage*. L'argile à briques ordinaire peut servir pour la fabrication des tuyaux de drainage, mais elle doit être préparée avec un soin tout particulier. On doit extraire l'argile avant l'hiver, bien la pétrir et la débarrasser de toutes les mottes, de toutes les pierres et autres substances étrangères. Un pétrissage soigné avec les mains et les pieds, combiné à une lévigation, est suffisant pour une bonne argile; depuis quelque temps, et notamment dans les grandes fabriques, on emploie plus fréquemment dans ce but le découpoir mécanique. Le *tamis de Clayton* est plus simple et moins coûteux que le découpoir; il consiste en une plaque de fer munie de trous ronds, qui peut être adaptée à toutes les machines à tuyaux de drainage. Avant de procéder à la fabrication des tuyaux, on fait passer l'argile à travers le tamis de Clayton à l'aide de la machine. La confection des tuyaux s'effectue sur la *machine à tuyaux de drainage*, dont la construction est facile à comprendre. Si une bouillie d'argile contenue dans un réservoir est poussée à l'aide d'un piston à travers une ouverture circulaire, au centre de laquelle est fixé solidement un bouchon un peu plus petit, la portion de matière argileuse qui a traversé l'ouverture annulaire prend la forme d'un vase. Le piston est mis en mouvement à l'aide d'une vis, d'un engrenage et d'une crémaillère, au moyen d'une presse hydraulique ou de la vapeur. Les tubes sortent de l'orifice annulaire soit horizontalement, soit verticalement (de haut en bas). Dans ce dernier cas la machine est naturellement incommode à cause de sa hauteur, mais elle convient pour les tubes de grandes dimensions, parce que le tube mou placé horizontalement s'aplatit par son propre poids. Parmi les nombreuses espèces

de machines à tuyaux de drainage, les plus répandues sont celles de *Clayton*, de *Williams*, de *Whitehead* et de *Ainslie*.

Creusets.— Pour les *creusets* on exige qu'ils résistent à une haute température sans fondre, qu'ils supportent de brusques changements de température sans se fendre et qu'ils résistent à l'action de la cendre et dans certaines circonstances aussi à l'action de substances qui agissent comme fondants, la litharge par exemple. Abstraction faite des creusets de fer et de platine, ils sont le plus souvent en argile et en graphite, quelquefois en charbon, en stéatite, en alumine, etc. Les plus connus sont les *creusets de Hesse*, les *creusets de ciment*, les *creusets de graphite* et les *creusets anglais*. Les *creusets de Hesse* ou d'*Almerode* sont faits avec 1 partie d'argile (contenant 71 de silice, 25 d'alumine et 4 de sesquioxyde de fer) et $\frac{1}{3}$ ou $\frac{1}{2}$ partie de sable quartzeux. Ils sont réfractaires, ils supportent sans se fendre de brusques changements de température et ils sont quelquefois employés dans des opérations chimiques; mais dans beaucoup de circonstances ils sont trop poreux et leur grain est trop gros. A cause de leur grande richesse en silice ils sont percés par les alcalis, l'oxyde de plomb, etc. A cause de la grosseur de leur grain ils ne conviennent pas pour les opérations où, comme par exemple lors de la fusion des métaux précieux, les produits doivent être recueillis avec soin. Les *creusets de ciment* se composent d'argile mélangée avec du sable quartzeux, du ciment et des corps analogues. Les *creusets de graphite*, creusets d'Ips ou de Passau, sont fabriqués à Nuremberg (chez *Gaspar Gruber*), à Hafnerzell et à Oberzell près Passau, ainsi qu'à Achenrain dans le Tyrol; on emploie dans ce but 1 partie d'argile réfractaire de Schildorf près Passau et 3 ou 4 parties de graphite naturel. En Angleterre la *Patent Plumbago Crucible Company* de Battersea, près de Londres, ainsi que la fabrique de Nuremberg emploient du graphite de Ceylan et de l'argile réfractaire. Les creusets de graphite supportent les variations de température les plus brusques et ils ne se rétractent que très-rarement. Les *creusets anglais* se font à Stourbridge avec 2 parties d'argile et 1 partie de coke. Ces creusets qui dans leur pâte contiennent du charbon, agissent comme réducteurs sur les oxydes que l'on y traite; ils sont pour cette raison surtout employés pour la fusion des métaux. Depuis quelque temps on emploie aussi fréquemment pour la fusion des métaux (comme pour la fusion et l'affinage du platine d'après la méthode de *Deville*) des *creusets de chaux* et de *craie* ou encore, d'après *Caron*, des *creusets de magnésie* (pour la fusion du fer et de l'acier). Ces derniers, préparés avec de la magnésie par compression dans un moule, sont très-durables et tout à fait infusibles. *Gaudin* recommande dans le même but des creusets faits avec un mélange d'alumine (de bauxite ou de cryolithe) et de magnésie, et que l'on pourrait désigner sous le nom de *creusets de spinelle*. Les *creusets de bauxite* préparés par *Audouin* avec la bauxite (voy. page 622) paraissent aussi très-dignes d'attention; il en est de même des creusets employés dans ces derniers temps pour la fusion de l'acier et préparés avec de la *gaize*, roche très-riche en silice qui se trouve au-dessous de la craie dans les Ardennes.

CHAUX ET CUISSON DE LA CHAUX

État naturel de la chaux. — La roche employée pour la fabrication de la *chaux* (oxyde de calcium, $\text{CaO} = 56$) ou le carbonate de calcium CaCO_3 , appartient aux corps les plus répandus dans la nature. Cette substance se rencontre dans les trois règnes de la nature, elle constitue un élément des os des animaux vertébrés, elle forme en outre la masse principale de la coquille des mollusques (huitre, coquillages), des animaux rayonnés et le revêtement calcaire d'un grand nombre de plantes aquatiques, de celles du genre *Chara*, par exemple. Elle se trouve en très-grande abondance dans le règne minéral, sous forme de chaux carbonatée primitive ou granulée, de marbre, de chaux carbonatée cristallisée, d'arragonite, de craie et de pierre calcaire (calcaire de transition, zechstein, calcaire conchylien, calcaire du lias, calcaire jurassique, calcaire grossier, etc.). Parmi ces minéraux on emploie dans l'industrie à l'état naturel : le *marbre* pour la confection d'objets de sculpture et pour préparer de l'acide carbonique dans les fabriques d'eaux minérales artificielles ; la chaux carbonatée cristallisée pour dégager les métaux de leurs minerais ; le spath d'Islande, qui est une variété de la chaux carbonatée cristallisée, dans la fabrication de certains instruments d'optique ; la craie comme substance colorante, pour écrire, dans la fabrication de la soude et du verre, dans la préparation des mortiers hydrauliques ; la pierre calcaire dans la construction et le pavage. Le calcaire compacte est fréquemment mélangé avec de l'argile, de l'oxyde de fer et d'autres oxydes métalliques et par suite coloré très-diversement. Le calcaire lithographique est un calcaire schisteux et blanc jaunâtre ; il se rencontre en Bavière à Solenhofen et à Pappenheim, et en France à Châteauroux (Indre), à Pielle, à Marchamp, à Belley (Ain), aux environs de Dijon et de Périgueux, à Avèze (Gard), etc., et comme son nom l'indique il est employé dans la lithographie. La *chaux carbonatée fétide*, qui dégage une odeur bitumineuse lorsqu'on la broie ou qu'on la casse, est un calcaire mélangé avec des substances organiques — probablement des résidus d'organes d'animaux décomposés. Elle est ordinairement de couleur gris de fumée. La *craie* ou carbonate de calcium terreux forme des dépôts puissants et étendus dans l'Allemagne du nord, en Angleterre, en Danemark et en France. *Ehrenberg* a découvert que la craie se compose de carapaces calcaires d'infusoires. La *chaux carbonatée marneuse*, qui se distingue par l'argile qu'elle renferme, doit également être mentionnée. Le carbonate de calcium forme avec le carbonate de sodium la *gay-lussite* ($\text{CaCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$), avec le carbonate de baryum la *baryto-calcite* ($\text{CaCO}_3 + \text{BaCO}_3$) et avec le carbonate de magnésium la *dolomie* ($\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3$) ; dans ce dernier minéral, la dolomie, la teneur en magnésie peut être telle qu'il y ait 3 molécules de celle-ci pour 1 molécule de carbonate de calcium.

Propriétés du carbonate de calcium. — Le carbonate de calcium, quelle

que soit la forme sous laquelle il se trouve, est insoluble dans l'eau pure, mais soluble dans l'eau chargée d'acide carbonique, parce qu'il passe à l'état de bicarbonate. Si cette dissolution perd par volatilisation la moitié de son acide carbonique, le carbonate de calcium redevenu insoluble se dépose de nouveau, et, suivant la forme qu'il affecte en se précipitant, il reçoit des noms différents. Le carbonate de calcium ainsi précipité se présente fréquemment dans les grottes à stalactites (fig. 258) sous forme de masses coniques cristallines (*stalactites* et *stalagmites*). Le dépôt cristallin lamellaire est appelé *calcaire stalactitique*, celui qui est sous forme d'incrustation porte le nom de *tuf calcaire*. Si dans un tube de porcelaine fermé

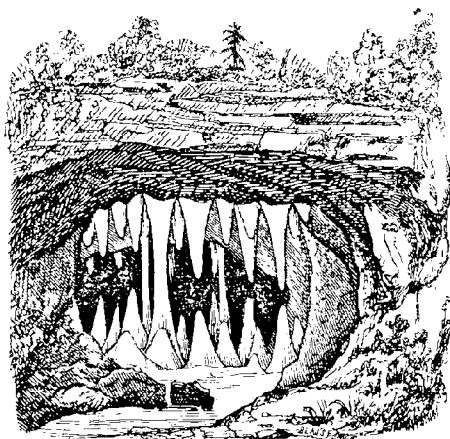


Fig. 258. — Stalactites et stalagmites.

on chauffe vivement et d'une manière continue du carbonate de calcium, celui-ci fond et se solidifie après le refroidissement en une masse cristalline de même composition que le carbonate de calcium. Mais si l'on chauffe ce sel au contact de l'air, l'acide carbonique est chassé et il reste de la *chaux caustique* (CaO) ou *chaux calcinée*; 100 parties de carbonate de calcium donnent 56 parties de chaux caustique. Pendant la cuisson le volume de la chaux n'éprouve pas de diminution. La chaux calcinée est la forme sous laquelle la chaux convient pour la plupart des usages industriels.

Cuisson de la chaux. — La cuisson de la chaux s'effectue :

- a. En meules.
- b. Dans des fours de campagne.
- c. Dans des fours à chaux avec combustible solide ou chauffage au gaz.

La *cuisson en meules* a lieu de la manière suivante : les pierres à chaux, sans avoir été préalablement cassées en petits morceaux, sont mises en tas et traitées de la même manière que pour la carbonisation en meules du bois. La meule est recouverte avec de la terre ou du gazon et le feu est

conduit de manière que les gros morceaux de chaux soient cuits même à l'intérieur. Relativement au tirage, à l'allumage du feu et à son entretien, au recouvrement de la meule et à son refroidissement lorsque la cuisson est achevée, on procède exactement comme pour la carbonisation en meules. Une meule ainsi construite avec une hauteur de 4^m,50 contient 52 mètres cubes 1/2 de pierres et fournit 35 mètres cubes 1/2 de chaux, plus 2 mètres cubes 6 de chaux en poudre.

Dans les *fours de campagne*, qui ressemblent aux meules, on dispose les plus gros morceaux du calcaire à calciner de manière qu'ils forment un canal pour allumer le feu, et l'on met les petits morceaux sur les plus gros. Il est facile de voir que la cuisson de la chaux en meules et en fours de campagne ne peut être mise en usage que dans un très-petit nombre de cas. C'est pourquoi on se sert presque partout de fours construits spécialement dans ce but ou *fours à chaux*, dans lesquels on emploie généralement du combustible solide; cependant, depuis quelque temps on commence, notamment dans les fabriques de sucre, où l'on a besoin de chaux tout à fait pure, à se servir du *chauffage au gaz* pour la cuisson de la chaux (d'après les indications de *Steinmann*). La forme des fours est très-variable. Ils sont généralement cylindriques ou ovoïdes.

On divise les fours à chaux :

- a. En fours à cuisson intermittente (fours périodiques ou intermittents).
- b. En fours à cuisson continue (fours continus, fours coulants).

On laisse refroidir les fours intermittents lorsque la cuisson est terminée, afin de défourner la chaux; dans les fours continus ou coulants la cuisson a lieu sans interruption, parce que le mode de construction du four permet de défourner la chaux calcinée et de remplacer immédiatement celle-ci par de la pierre à chaux. Les fours continus comprennent à leur tour ceux dans lesquels le combustible et le calcaire sont mélangés et ceux dans lesquels ces matériaux sont séparés. Le grand avantage des fours continus réside surtout dans l'économie de combustible qu'ils procurent, cependant ils ne peuvent être recommandés que dans les localités où le débit continu de la chaux est assuré. Dans les petites localités où l'on ne peut pas toujours cuire régulièrement, il est plus avantageux de se servir des fours périodiques.

Fours à chaux périodiques. — Les *fours périodiques* (avec cuisson intermittente) ont une grille, ou bien en sont dépourvus, comme cela a lieu le plus souvent. Les figures 239 et 240 représentent deux fours périodiques sans grille de la forme la plus ordinaire. On les construit sur le versant d'un coteau ou, plus convenablement, sur le versant de la carrière elle-même. En général on établit plusieurs fours les uns à côté des autres, de manière qu'un même mur soit commun à deux fours. Lorsqu'on veut faire une fournée, on construit avec les pierres les plus grosses, qui sont choisies dans ce but, une voûte ogivale de 4^m,50 à 4^m,60 de haut, et l'on peut alors pour la soutenir provisoirement se servir d'un échafaudage en planches; cette voûte sert de foyer, sur lequel on verse par le gueulard les autres pierres, avec lesquelles on remplit la cuve. On élève peu à peu la tempé-

rature du four en brûlant dans le foyer un combustible facilement inflammable (du bois fendu, des brandes, des copeaux) et l'on entretient un feu dégageant une fumée épaisse.

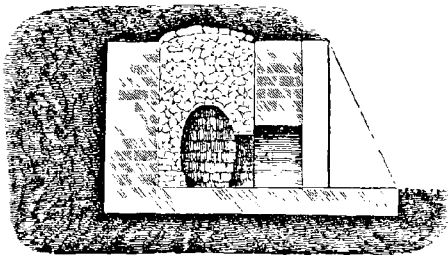


Fig. 239. — Four à chaux cylindrique intermittent sans grille.

On augmente peu à peu le feu, les pierres noircies par la suie deviennent de plus en plus blanches et les flammes qui sortent du gueulard sont claires et dépourvues de suie. Aussitôt que la pierre apparaît

au-dessous de la couverture sous forme d'une masse rouge-blanc et poreuse, et que le contenu du four s'est affaissé d'environ $\frac{1}{6}$, on considère la cuisson comme terminée; on retire alors la chaux du four et l'on commence une nouvelle cuite. Une cuite dure en général de 56 à 48 h.

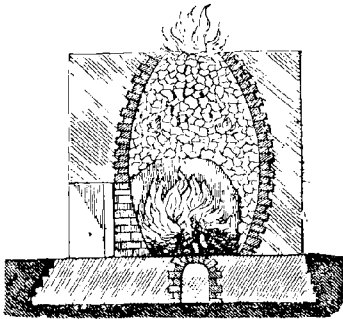


Fig. 240. — Four à chaux ovoïde intermittent sans grille.

Il n'est pas besoin de démontrer que les fours périodiques *avec grille*, dans lesquels la combustion est plus rapide et plus complète, doivent être préférés aux fours sans grille. Mais tous les fours à chaux à cuisson intermittente offrent cela de désavantageux que la cuisson n'y est

pas uniforme et qu'ils exigent une grande dépense de combustible.

Un des fours les plus convenables de cette espèce est un four à chaux périodique comme celui que l'on emploie dans le Hanovre. La figure 241 montre la coupe verticale; la figure 242 le plan et la figure 243 la coupe verticale de la partie inférieure. La chambre inférieure A, voûtée par en haut, sert pour la cuisson de la chaux; son diamètre inférieur est égal à 4 mètres, son diamètre supérieur 5^m,12 et sa hauteur à 5^m,30. A sa partie inférieure sont pratiquées quatre ouvertures de chauffe *e, e, e, e* munies de grilles pour le combustible (houille à Velpe, lignite à Fürstenwalde), comme celles que représente la figure 243. *b* est l'ouverture par laquelle on introduit la pierre brute; elle est murée pendant la cuisson; *d* est la porte par laquelle on extrait la chaux calcinée; elle reste aussi murée pendant la cuisson; *c* est une toiture, qui couvre un espace circulaire autour du four et par conséquent aussi les ouvertures de chauffe, et les portes *d* et *b*; *a* est une ouverture pour pénétrer dans la chambre supérieure du four et pour arriver aux orifices pratiqués dans la voûte. Cette porte est nécessaire pour

observer la flamme qui doit pénétrer à travers chacun des orifices de la voûte et pour pouvoir, suivant la nécessité, appliquer sur certains de ces orifices des pierres destinées à les fermer et pousser ainsi plus fortement la

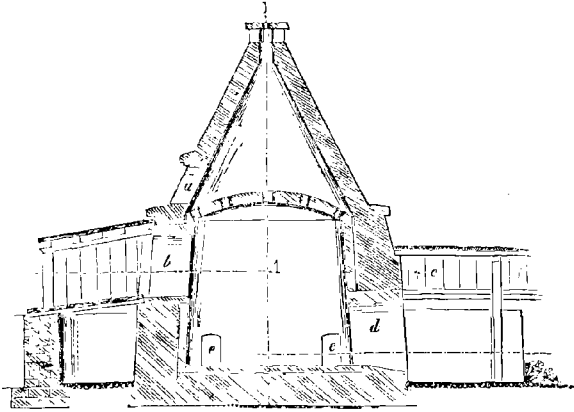


Fig. 241. — Four à chaux intermittent du Hanovre, coupe verticale.

calcination dans d'autres points du four. Il est facile sans aucune explication de se rendre compte à l'aide de la figure 245 comment la pierre est chargée, de manière que vis-à-vis de chaque foyer il y ait une voûte destinée à rendre plus parfaite la distribution de la flamme. Dans le milieu

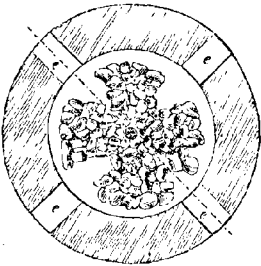


Fig. 242. — Plan du four de Hanovre.

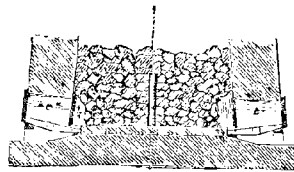


Fig. 243. — Coupe verticale de la partie inférieure du four de Hanovre.

on place un morceau de bois dont la combustion ultérieure donne naissance à une cavité cylindrique, qui joue un rôle semblable à celui des voûtes. Pendant les six premières heures on chauffe faiblement, mais ensuite on commence le grand feu, jusqu'à ce que la flamme jaune de la chaux sorte par les ouvertures de la voûte et que l'intérieur du four paraisse au rouge clair.

Fours à cuisson continuë. — Les fours à chaux à cuisson continue ont des formes extrêmement variées. On distingue deux espèces principales. Dans une espèce on introduit par le gueulard des couches alternatives de pierres calcaires et de combustible (tourbe, lignite, houille) et par en bas on dé-

fourne de temps en temps la chaux calcinée. Dans une *autre espèce* le foyer est à une certaine hauteur au-dessus et en dehors de la sole d'une cuve, de telle sorte que la pierre calcaire contenue dans le four n'est pas en contact avec le combustible, mais seulement chauffée par la flamme de celui-ci. Aussitôt que la chaux est extraite par l'ouverture située au niveau de la sole du four, la chaux qui se trouve au-dessus du foyer s'abaisse, et par le gueulard on introduit de nouvelle pierre à chaux.

A *Rüdersdorf*, près de Berlin, où on calcine du calcaire coquillier, on emploie un four à cuisson continue (fig. 244). La cuve BC de ce four se compose

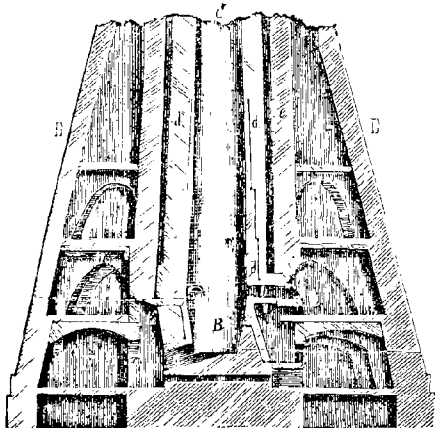


Fig. 244. — Four à chaux continu de Rüdersdorf.

d'une paroi *d* en briques réfractaires et d'une contre-paroi *e*, qui sont séparées par un espace rempli avec de la cendre, des décombres, etc. Ce remplissage a pour but d'une part de mieux conserver la chaleur, et d'autre part de compenser la dilatation de la paroi sous l'influence de la chaleur. Le mur extérieur BB ne constitue pas une partie essentielle du four; il forme seulement les galeries H, F, etc., qui servent pour la dessiccation du bois, pour la conservation de la chaux, pour le

séjour des ouvriers, etc. Pendant que le four est en activité l'espace inférieur B de la cuve est rempli de chaux calcinée, que l'on enlève de temps en temps par les quatre ouvertures *aa* situées au niveau de la sole. Pour faciliter cette opération la sole de la cuve est formée par une surface courbe dont les côtés inclinés conduisent les morceaux de chaux vers les ouvertures. La cuve a environ 14^m,123 de hauteur. A une hauteur d'environ 4 mètres au-dessus de la sole de la cuve se trouvent les foyers *h* pour la tourbe ou le bois, qui sont disposés autour du four au nombre de trois ou de cinq et qui sont munis d'un cendrier *i* et d'une grille. E est un grand réservoir, dans lequel on fait tomber de temps en temps la cendre de *i*. La flamme arrive par le renard *b* dans la cuve. Le canal vertical K, qui part des ouvertures *a*, conduit dans la voûte H; il est destiné à préserver les ouvriers contre la chaleur en conduisant l'air chaud immédiatement vers H. Les fours à chaux se nomment suivant le nombre des foyers, fours à trois, à quatre ou à cinq foyers.

Lorsque le four doit être mis en activité, sans rien mettre dans les foyers latéraux, on introduit du bois dans la cuve que l'on remplit ensuite avec de la pierre calcaire jusqu'au renard *b*. Lorsque le bois est brûlé, le four est suffisamment échauffé pour que le tirage ait lieu convenablement, on finit

maintenant de le remplir avec des pierres et l'on dépose de la tourbe sur la grille des foyers. Sous l'influence de la flamme des foyers, qui pénètre dans le four par le renard *b*, la cuisson de la pierre calcaire s'effectue dans la cuve, qui est remplie jusqu'à sa partie supérieure, et même au-dessus du gueulard, de manière qu'il y ait extérieurement un cône de pierre haut de 4^m,50. Lorsque la chaux qui occupe la partie inférieure de la cuve est cuite, on retire celle qui se trouve au-dessous des foyers, la portion supérieure s'affaisse, on fait un nouveau cône de pierre par le gueulard et l'on continue la cuisson tant que dure le four.

[Parmi les dispositifs à cuisson continue employés en France, nous citerons ceux de *Chanard* et de *Simonneau*. Le *four Chanard* est à deux foyers et disposé pour être chauffé au bois. Dans ce four, la cuve communique avec les deux foyers à grille établis latéralement sur une espèce de grillage en briques réfractaires, placées de champ. Les portes du foyer ne s'ouvrent que pour le chargement du combustible et l'air nécessaire à la combustion passe par les cendriers. La colonne de calcaire remplissant la cuve repose inférieurement sur des barreaux en fer que l'on enlève pour retirer la chaux cuite, par une ouverture voûtée ménagée en arrière des foyers. Toutes les parties exposées au feu sont revêtues d'une garniture en briques réfractaires. Pour mettre le four en activité, on commence par le remplir de calcaire jusqu'à la hauteur des foyers, on allume du feu par l'ouverture d'extraction, et l'on achève de remplir la cuve, lorsque la première charge est déjà presque cuite. Le *four Simonneau* peut être chauffé avec toute espèce de combustible. La cuve de ce four a la forme d'un ellipsoïde très-allongé et tronqué en haut et en bas; supérieurement elle est ouverte et a un diamètre de 5 mètres, et inférieurement elle est fermée par une grille, et son diamètre n'est que de 0^m,80. Au milieu de cette grille, se trouve une ouverture pour le défournement, que l'on ferme au moyen d'un registre. A 5 mètres au-dessus de la grille, viennent aboutir dans la cuve sur un même plan horizontal, quatre conduits ou *chauffes*, disposés deux à deux de chaque côté du four. Chacun de ces conduits, au milieu de sa longueur, est muni d'une grille à barreaux mobiles, destinée à recevoir le combustible. Leurs extrémités extérieures aboutissent dans des espaces voûtés en communication avec des hangars. Tous les conduits qui mènent au four sont munis de registres en tôle, de façon à pouvoir régler l'entrée de l'air. Lorsqu'on veut brûler dans ce four des combustibles à longue flamme (bruyères, branchages, bourrée, etc.), on commence par fermer le registre de l'ouverture de défournement et celui du cendrier de la grille inférieure, puis on remplit la cuve jusqu'au gueulard avec le calcaire; on allume le combustible sur les grilles de quatre chauffes, dont on a préalablement fermé les cendriers. Lorsqu'on juge qu'il a une quantité suffisante de chaux cuite pour remplir la cuvette, c'est-à-dire l'espace compris entre les orifices des chauffes et la grille inférieure, on retire le calcaire du bas par la porte de défournement, jusqu'à ce que la chaux cuite arrive sur la grille, puis on introduit une nouvelle charge par le gueulard. Lorsque la chaux cuite est refroidie, on l'enlève. Pour chauffer à la houille, on remplit

la cuvette de calcaire, on pose par-dessus celui-ci une couche de menus branchages (de 0^m,50 d'épaisseur), au-dessus de laquelle on dépose 7 hectolitres de houille, puis 5 mètres cubes de calcaire et ainsi de suite jusqu'au gueulard. Les défournements se font comme dans le cas précédent, et après chacun d'eux on introduit par le gueulard des couches alternées de pierre et de charbon.]

Fours à double emploi. — Lorsque la localité le permet, on dispose quelquefois les *fours pour un double emploi*; ainsi il y a des fours à chaux dans lesquels on peut cuire des briques en même temps que de la chaux; en outre, on emploie pour la cuisson de la chaux des gaz qui se dégagent du gueulard du haut fourneau, et on se sert aussi, dans le même but, de la chaleur des fours à coke. Depuis quelques années on se sert de plus en plus pour la cuisson de la chaux (du ciment et des briques) des *fours annulaires* de Hoffmann et Licht et de P. Löff, de Berlin (voy. page 776); les fours annulaires ont cependant l'inconvénient de laisser facilement des pierres non calcinées.

Propriétés de la chaux. — Les éléments accessoires du calcaire brut ont une grande influence sur les propriétés de la chaux. Si le calcaire employé est du carbonate de calcium assez pur, la chaux obtenue s'échauffe beaucoup lorsqu'on l'arrose avec de l'eau et forme avec ce liquide une pâte bien homogène, et bien liée (grasse). On donne à cette chaux le nom de *chaux grasse*. Mais à mesure que le calcaire se rapproche par sa composition de la *dolomie* ($\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3$) et qu'elle devient magnésienne, la chaux qu'il fournit donne avec l'eau une pâte plus courte et mal liée; on nomme *chaux maigre* une chaux de ce genre. Une teneur en magnésie de 40 p. 100 suffit pour rendre la chaux maigre, et lorsqu'elle s'élève à 25 ou 30 p. 100 la chaux ne peut déjà plus être employée. La chaux, telle qu'elle sort du four, n'est pas uniformément cuite, quelques morceaux n'ont pas été assez chauffés et contiennent encore dans leur milieu un noyau de calcaire brut (ils sont seulement cuits à l'extérieur), d'autres morceaux ont, au contraire, subi un chauffage trop fort et la chaux qui alors les constitue porte le nom de *chaux morte*. La production de la chaux morte tient à ce que sous l'influence d'une élévation de température trop subite, il s'est formé un *demi-carbonate de calcium* ($\text{CaCO}_3 + \text{CaH}^2\text{O}^2$) ou de la chaux à demi calcinée, qui suivant l'opinion des chauffourniers ne peut plus être cuite (la combinaison préparée artificiellement perd tout son acide carbonique lorsqu'on la chauffe fortement au rouge) ou bien de ce que par l'action d'une température trop haute la silice et l'alumine, qui ne manquent jamais dans les pierres calcaires, se combinent avec la chaux et donnent lieu à un dépôt superficiel. La cendre du combustible est quelquefois aussi la cause de ce phénomène. Le dépôt superficiel s'oppose à ce que la chaux calcinée forme pâte avec l'eau.

Extinction de la chaux. — Si l'on arrose de la chaux avec de l'eau, 100 parties en poids de chaux absorbent environ 32 parties d'eau : $\text{CaO} = 56$ absorbent $\text{H}^2\text{O} = 16$, ou 3 volumes de chaux absorbent 1 volume d'eau; la

chaux s'échauffe alors jusqu'à 150° et se transforme enfin en une poussière complètement blanche, qui a un volume 3 fois plus grand que celui de la pierre calcaire qui lui a donné naissance. Mais pour les usages industriels on emploie beaucoup plus d'eau qu'il n'en faut pour convertir la chaux en poussière. La transformation par l'eau de la chaux en une masse pâteuse se nomme l'*extinction de la chaux*. La chaux éteinte est de l'*hydrate d'oxyde de calcium*, $\text{Ca}(\text{OH})^2$. Lors de l'extinction de la chaux, il est essentiel de produire la division et l'augmentation de volume aussi grandes que possible. Si la chaux calcinée est seulement humectée avec la quantité d'eau qui est nécessaire pour la transformer en hydrate, elle se convertit avec dégagement de chaleur en une poudre fine, qui est douce au toucher. Si l'on prend encore plus d'eau, on obtient une poudre sablonneuse, qui donne avec de l'eau une mauvaise pâte. Par conséquent, il n'est pas avantageux de plonger dans l'eau pendant quelques instants la chaux contenue dans un panier, de manière qu'elle se réduise en poussière, et ensuite de la convertir en une bouillie avec de l'eau; alors son volume n'augmente pas beaucoup, elle *foisonne mal*. Lorsque la chaux a été éteinte avec trois fois son poids d'eau, et on l'étend avec une quantité d'eau égale, et on la fait couler dans la *fosse à chaux*, dont les parois doivent être suffisamment poreuses, pour permettre une absorption rapide de l'eau ajoutée en excès. La mise en fosse de la chaux offre plusieurs avantages; d'abord, la pâte de chaux devient plus grasse avec le temps, parce que les parties non désagrégées qui se trouvent toujours dans la chaux fraîchement éteinte se décomposent avec le temps par l'action de l'eau, ensuite on peut conserver pendant longtemps la chaux dans cette fosse, sans qu'elle se transforme en carbonate; ordinairement on recouvre la surface de la fosse avec des planches, sur lesquelles on dépose une couche de sable épaisse de 9 à 10 centimètres. Mais la mise en fosse a encore une autre utilité: l'eau en pénétrant dans le sol produit une sorte de lixiviation de la chaux, ayant pour conséquence l'élimination des sels alcalins, qui se rencontrent toujours en petite quantité dans les pierres calcaires, ce qui, par suite, empêche les murs revêtus avec cette chaux de se couvrir d'efflorescences. L'*extinction sèche* est un mode particulier d'extinction de la chaux, qui consiste à couvrir la chaux calcinée avec du sable et à humecter celui-ci, et l'on a soin que dans aucun endroit l'on ne puisse arriver au contact de la chaux sans traverser du sable.

La *chaux éteinte* retient l'eau avec une telle ténacité, qu'à 250 ou 300° elle n'éprouve aucune perte de poids. L'hydrate d'oxyde de calcium finement divisé dans l'eau constitue la *chaux en pâte*, qui étendue avec de l'eau donne le *lait de chaux*. Ce dernier fournit par filtration l'*eau de chaux*, qui est une solution saturée de chaux dans l'eau, contenant d'après les expériences de J. Stinçl, de Vienne (1873), pour 765,2 parties d'eau, 1 partie de chaux (CaO). La chaux abandonnée à l'air absorbe de l'eau et de l'acide carbonique, et se transforme en une poudre blanche et fine, mais elle abandonne ensuite l'eau d'abord absorbée pour l'échanger contre de l'acide carbonique, et il reste finalement du carbonate de calcium neutre. C'est pour-

qu'on a coutume lorsqu'on doit avoir à l'avance de grandes quantités de chaux éteinte, de conserver celle-ci dans des fosses à l'abri de l'air. L'eau de chaux a une réaction alcaline; cette réaction provient de la chaux et de ce que la plupart des pierres calcaires contiennent du sel marin et des silicates alcalins, qui sont transformés en alcalis caustiques par la chaux caustique.

Usages de la chaux. — Les usages de la chaux sont extrêmement variés et dans tous les cas ils reposent sur ce que cette substance est une base forte, qui peut être obtenue partout et à bon marché, et qui, par un simple arrosage avec de l'eau, passe à cet état de division, sous lequel la chaux est le plus souvent employée dans l'industrie. A cause de sa grande affinité pour l'acide carbonique, on s'en sert pour la préparation de la potasse et de la soude caustiques avec les carbonates alcalins. La chaux éteinte est en outre employée pour la préparation de l'ammoniaque avec le sel ammoniac, de l'hypochlorite de calcium (chlorure de chaux); pour précipiter la magnésie de l'eau mère des salines, pour éliminer du gaz d'éclairage l'acide carbonique et une partie de l'hydrogène sulfuré, pour chauler les céréales avant l'ensemencement, pour le raffinage du sucre et pour l'extraction du sucre de la betterave, dans la fabrication de la soude par le procédé *Leblanc*, pour désulfurer le sulfure de sodium (produit par réduction du sulfate avec le charbon), dans la tannerie pour l'épilage et la préparation préliminaire des peaux, dans le blanchiment pour le coulage des tissus de coton, dans la teinture pour la préparation des cuves d'indigo, dans la fabrication du verre, des bougies d'acide stéarique et de palmitine, pour la fabrication de l'alun et du sulfate d'aluminium avec la cryolithe, dans la préparation du sucre de fécule (pour neutraliser l'acide sulfurique), pour préparer un ciment avec la caséine, pour polir, et dans l'extraction des métaux comme substance scorifiante. La propriété de la chaux de donner lieu à une lumière extrêmement vive lorsqu'elle est introduite dans la flamme du chalumeau à gaz oxyhydrogène (chalumeau alimenté avec un mélange de 2 volumes d'hydrogène et de 1 volume d'oxygène) est employée pour l'éclairage des phares, dans les opérations géodésiques, pour éclairer les objets sous le microscope, etc. Mais l'usage le plus important de la chaux est son application à la préparation des mortiers.

MORTIERS

On désigne sous le nom de *mortier* de la pâte de chaux mélangée avec du sable ou une substance sablonneuse et qui sert soit pour réunir les pierres des constructions, soit pour crépir. Le mortier ordinaire porte le nom de *mortier aérien*; le mortier qui durcit sous l'eau et qui convient par conséquent pour constructions dans l'eau s'appelle *mortier hydraulique*.

a. MORTIER AÉRIEN.

Préparation du mortier aérien. — Lorsqu'on abandonne à elle-même

au contact de l'air de la chaux éteinte, elle se dessèche peu à peu en absorbant de l'acide carbonique et en même temps elle se rétracte fortement et se fendille beaucoup. Si l'on rend l'accès de l'air difficile et si en même temps on exerce une certaine pression, l'hydrate de chaux acquiert après la dessiccation la dureté du marbre. L'hydrate de chaux seul conviendrait par conséquent pour unir les pierres des constructions, si elles avaient des surfaces planes. Mais comme les pierres offrent à leur surface de grandes irrégularités, que l'on doit faire disparaître, il faudrait appliquer des couches épaisses de chaux, qui lors de la dessiccation se rétracteraient et se fendilleraient. Afin d'éviter ce dernier inconvénient, et en outre pour économiser la chaux, on mélange celle-ci avec du sable et des corps analogues, qui forment avec elle un conglomérat solide et aussi, suivant les circonstances, une combinaison chimique, formant un tout avec les pierres de la construction.

On prépare ordinairement le mortier aérien avec de la chaux éteinte d'avance, qui est mélangée intimement avec le sable et que l'on additionne d'eau, si cela paraît nécessaire; le mélange doit être tel que dans le mortier produit on ne puisse observer aucun noyau calcaire. Dans la fabrication du mortier on n'emploie que du sable pour mélanger avec la chaux. On préfère le sable anguleux au sable rond, mais sans raison; il est évident que la chaux adhèrera mieux aux grains de sable à surface rugueuse, qu'à ceux à surface lisse; mais il est probable que les angles ne sont pas en état d'augmenter l'adhésion. La nature nous offre dans les brèches une cimentation de fragments ronds et de fragments à angles obtus ou aigus, qui sont unis avec une force égale; d'après cela, on ne voit pas pourquoi le mortier aérien, qui en réalité est une imitation de ces brèches, se comporterait autrement. La proportion du sable relativement à la chaux est de la plus grande importance pour la qualité et le degré de durcissement du mortier à préparer. Dans la pratique on prend par mètre cube de chaux (grasse) à consistance pâteuse 3 ou 4 mètres cubes de sable; pour la chaux maigre contenant de la magnésie on prend pour une quantité égale 1 ou 2 mètres cubes $1/2$, parce que les substances étrangères contenues dans cette chaux se comportent elles-mêmes comme du sable. Si le mortier, ainsi préparé, doit être employé pour unir des pierres ou des briques, on humecte la surface des matériaux poreux, pour favoriser l'absorption de l'humidité du mortier, et l'on projette le mortier dessus avec une truelle. Le mortier est employé en excès afin de remplir tous les intervalles; on appuie ensuite fortement les nouvelles pierres sur celles qui sont déjà fixées solidement et l'on fait ainsi déborder l'excès du mortier.

Durcissement du mortier. — Le durcissement du mortier, bien qu'au bout de quelques jours il soit déjà suffisant pour donner à un mur un certain degré de solidité, s'effectue si lentement qu'après plusieurs siècles il n'a pas encore atteint son maximum. Un grand nombre d'opinions ont été mises en avant relativement à la théorie du durcissement du mortier à l'air. On peut s'assurer facilement que la dessiccation n'est pas la seule raison du

durcissement en desséchant le mortier aérien au bain-marie ou à la lampe ; le résultat de la dessiccation n'est point une masse pierreuse, mais une masse peu cohérente et très-friable. Mais le mortier ne peut unir les matériaux que lorsqu'il forme une masse pierreuse. *V. Fuchs* admettait comme cause du durcissement du mortier la formation d'un demi-carbonate de calcium ($\text{CaCO}_3 + \text{CaH}^2\text{O}^2$), combinaison qui ne pourrait pas être convertie en carbonate de calcium ordinaire (CaCO_3). De nouvelles recherches ont démontré que cette opinion est erronée et qu'il n'est pas nécessaire d'admettre l'existence d'un demi-carbonate de calcium, parce que la quantité de l'acide carbonique trouvé dans le mortier aérien (d'après les analyses de *A. Vogel*, de *Alex. Bauer* et d'autres) correspond fréquemment à celle qu'exige le carbonate neutre de calcium, tandis que dans d'autres cas (ainsi dans les analyses de *Anton v. Schrötter*) une partie de la chaux est encore à l'état caustique, la proportion de l'acide carbonique en moins s'élevant à 20 et même jusqu'à 70 p. 100. Les recherches de *Alex. Petzholdt*, de *A. v. Schrötter*, etc., ont enfin montré que le durcissement du mortier est fréquemment accompagné d'une augmentation de la silice soluble. Cette transformation du sable quartzéux en silice soluble par l'action de l'hydrate de chaux n'a cependant qu'une valeur secondaire pour le durcissement, parce que du sulfate calcaire et de la craie léviguée employés pour la fabrication du mortier à la place du sable siliceux, produisent également une masse aussi dure que la pierre. En outre, il ne faut pas oublier que le durcissement du mortier ne s'effectue que peu à peu et toujours en deux périodes. Dans la première période a lieu le passage de l'état pâteux à l'état solide (le mortier *prend*) ; dans la deuxième période s'effectue le durcissement complet de la masse encore assez molle pour être rayée avec l'ongle.

D'après les recherches récentes (1870) de *W. Wolters* et les résultats obtenus par ses prédécesseurs (par *W. Michaëlis* notamment), la marche du durcissement du mortier exposé à l'air peut être expliquée assez exactement. Tout d'abord le mortier ne perd que de l'eau. Sous l'influence de cette dessiccation les particules calcaires se rapprochent peu à peu les unes des autres et finissent par adhérer entre elles. On dit alors que le mortier *a pris*. L'absorption de l'acide carbonique de l'air, qui jusque-là n'avait eu lieu que faiblement et seulement à la surface, devient plus intense et augmente d'autant la solidité et la dureté. La fin de la dessiccation est en même temps celle de l'absorption de l'acide carbonique et le moment où la dureté de la pierre est atteinte. Dans cette période la fonction de l'acide carbonique consiste à fondre en une seule masse adhérente de carbonate de calcium les particules d'hydrate de chaux non encore combinées, mais adhérentes entre elles et en contact immédiat. L'adhésion définitive de ce carbonate aux pierres de la construction et au sable du mortier est un deuxième facteur favorable d'une part à la transformation des molécules d'hydrate de chaux en une masse de carbonate de calcium dure comme de la pierre, et d'autre part à la cimentation du carbonate avec le sable du mortier et les pierres. Le durcissement du mortier est par conséquent la conséquence d'abord d'une

action *mécanique*, par laquelle les molécules de chaux sont mises en contact immédiat, et ensuite d'une action chimique, l'absorption de l'acide carbonique, qui cimente en un tout les particules rapprochées les unes des autres. Comme action complémentaire, la désagrégation du sable quartzeux avec formation de silicate de calcium, bien que toujours elle se produise facilement, peut aussi se faire sentir avec le temps. L'absorption de l'acide carbonique ne s'accomplit que lentement; pour des murs épais elle n'est peut-être complète qu'au bout de plusieurs siècles. C'est pourquoi il n'est pas rare de trouver encore de la chaux caustique dans le mortier aérien provenant de l'intérieur de vieux murs.

Le durcissement du crépi à la chaux peut être hâté dans des espaces clos en y faisant arriver de l'acide carbonique. A Berlin, on fit brûler dernièrement dans ce but des briquettes de houille (contenant du salpêtre), dont la combustion lente donne lieu à un abondant dégagement d'acide carbonique.

b. MORTIERS HYDRAULIQUES.

Chaux hydraulique et préparation du mortier hydraulique. — Certaines pierres calcaires contenant plus de 40 p. 100 de silice ont la propriété de donner avec l'eau, après calcination, une pâte maigre, qui, sous l'influence de l'eau, se durcit au bout d'un temps plus ou moins long. On nomme *chaux hydraulique* la chaux que fournissent ces pierres et on l'emploie pour la préparation du *mortier hydraulique*.

Les calcaires à chaux hydraulique *non calcinés* sont des mélanges de carbonate de calcium avec de la silice ou un silicate, le plus souvent du silicate d'aluminium, lequel est insoluble dans l'acide chlorhydrique et n'est pas désagrégé par cet acide. Sous l'influence de la *calcination*, le calcaire à chaux hydraulique éprouve la même altération qu'un silicate insoluble dans les acides, lorsqu'on désagrège celui-ci en le chauffant avec des carbonates alcalins; le calcaire à chaux hydraulique soumis à la calcination devient en grande partie soluble dans l'acide chlorhydrique et il perd son acide carbonique. V. Fuchs, G. Feichtinger, Harms, Held, W. Michaëlis, C. Bender, Fr. Schott, Fr. Knapp, Vicat, Berthier, E. Frémy, A. v. Kripp et d'autres ont fait de nombreuses expériences, dont les résultats concourent à démontrer que c'est seulement la silice à l'état gélatineux qui transforme la chaux en chaux hydraulique et que les éléments, tels que l'alumine et l'oxyde de fer, qui se rencontrent dans la chaux hydraulique, n'exercent de l'influence sur le durcissement de celle-ci que lorsqu'ils se sont combinés chimiquement avec la silice par suite d'un chauffage assez intense pour faire fondre ces corps.

[Vicat divise les chaux hydrauliques en trois classes : 1° les *chaux moyennement hydrauliques*, qui sont prises après 15 ou 20 jours d'immersion dans l'eau, mais n'atteignent jamais une grande dureté; 2° les *chaux hydrauliques*, qui sont prises du sixième au huitième jour; elles continuent à durcir jusqu'au douzième mois, mais après le sixième mois d'immersion elles présentent déjà une résistance remarquable; 3° les *chaux éminemment hydrauliques*, qui sont

prises du deuxième au quatrième jour; après six mois elles ont acquis la dureté de la pierre. Voici, d'après *Hervé-Mangon*, la composition centésimale de quelques calcaires hydrauliques et des chaux correspondantes :

ORIGINE	CALCAIRES					CHAUX					
	CaCO ₃ .	MgCO ₃ .	Fe ² O ₃ .	MnO ² .	Argile.	CaO.	MgO.	Fe ² O ₃ .	MnO ² .	Argile.	
Saint-Germain (Ain) .	87,0	0,5	7,1	»	5,4	85,0	0,4	9,6	»	7,0	Moyen. hydraul.
Ghanay (près Maçon) .	89,2	3,0	»	»	7,8	84,0	2,5	»	»	13,5	Id.
Nîmes	86,0	5,0	»	»	9,0	82,5	4,1	»	»	13,4	Hydraulique.
Meiz.	78,0	3,0	4,0	traces	15,0	68,3	2,1	5,7	»	24,0	Éminem. hydraul.
Sénonches (E.-et-Loire)	80,0	1,0	»	»	19,0	70,0	1,0	»	»	29,0	Id.

Ces exemples montrent que la propriété hydraulique est d'autant plus développée, que la proportion d'argile est plus considérable. Les chaux moyennement hydrauliques contiennent 9 à 10 p. 100 d'argile. Les chaux éminemment hydrauliques en renferment 25 à 30 p. 100. La chaux de Sénonches fait voir en outre qu'une forte proportion d'alumine dans l'argile n'est pas indispensable pour développer l'hydraulicité. La silice presque pure, mais à l'état hydraté, procure cette propriété; *Vicat* et *Berthier* ont, en effet, montré que la silice gélatineuse peut, sans aucun autre mélange, rendre la chaux hydraulique (*Hervé-Mangon*).

La chaux hydraulique obtenue en calcinant des calcaires argileux dans des fours analogues à ceux décrits précédemment (voy. *Chaux*) est désignée sous le nom de *chaux hydraulique naturelle*, pour la distinguer de celle que l'on prépare artificiellement en combinant de l'argile à de la chaux grasse, d'après les indications de *Vicat*. Voici comment s'effectue la fabrication de la *chaux hydraulique artificielle*, que l'on distingue en chaux de *première cuisson* et en chaux de *seconde cuisson*. La première est un peu plus économique, la seconde paraît un peu meilleure. A Meudon, dans la fabrique de *Saint-Léger*, on prépare la chaux de première cuisson en mélangeant de la craie avec 14,5 p. 100 d'argile de Vanves. Les matières sont délayées dans l'eau et triturées avec soin au moyen de meules verticales tournant dans une auge circulaire. La bouillie claire ainsi obtenue est abandonnée à elle-même dans des bassins en maçonnerie, et lorsqu'elle a pris une consistance suffisante, on la moule en briquettes, que l'on cuit avec précaution. La chaux hydraulique ainsi préparée se compose de 74,6 de chaux, de 23,8 d'argile et 1,6 d'oxyde de fer; elle est complètement soluble dans les acides et foisonne de 0,65 de son volume. Lorsqu'on n'a pas de calcaire facile à pulvériser comme la craie, on suit la méthode par seconde cuisson, et dans ce but on mélange l'argile à la chaux grasse cuite et éteinte, comme précédemment on façonne le mélange en briquettes et l'on fait cuire. Les marnes, qui sont des mélanges d'argile et de carbonate de calcium en proportions très-différentes, peuvent aussi être employées très-avantageusement pour la fabrication de la chaux hydraulique artificielle; il suffit d'y ajouter tantôt de l'argile, mais plus souvent du calcaire, pour obtenir un mélange formé de 20 parties d'argile pour 140 de calcaire.]

On prépare le mortier hydraulique :

- 1° En mélangeant de la chaux hydraulique avec de l'eau et du sable, ou,
2° En mélangeant de la chaux aérienne avec de l'eau et du ciment.

Dans l'extinction de la chaux hydraulique, l'eau est absorbée sans qu'il se produise un dégagement de chaleur et une augmentation de volume considérables. Le mortier hydraulique s'emploie de la même manière que le mortier aérien, seulement la pâte de chaux doit être employée fraîchement préparée, la surface des pierres doit être convenablement humectée et la maçonnerie doit être maintenue humide. Plus le mortier est pressé fortement, plus est grande la consistance qu'il acquiert lors de son durcissement ultérieur ; lorsque au contraire il n'est appliqué que lâchement, l'eau qui le pénètre diminue sa cohésion, de telle sorte que par le durcissement ultérieur il ne se produit qu'une masse peu compacte.

Ciments. — Il résulte de ce qui précède, qu'en ajoutant à la chaux ordinaire une quantité convenable d'acide silicique, on peut produire artificiellement du mortier hydraulique. Les sables qui jouissent de la propriété de donner avec la chaux ordinaire un mortier hydraulique portent le nom de *ciments*. Relativement à leur origine les ciments peuvent être divisés : 1° en *ciments naturels*, qui, sans avoir besoin d'être calcinés, peuvent être employés pour la préparation du mortier hydraulique dans l'état où ils se trouvent (ils sont déjà calcinés par la chaleur volcanique), et 2° en *ciments artificiels*, qui doivent être préalablement désagrégés par la calcination, laquelle est seule capable de les transformer en ciments. Comme on l'a déjà dit, les ciments naturels ont été désagrégés par l'action volcanique ; à ces ciments appartiennent le *trass*, la *pouzzolane* et le *santorin*.

Le *trass* est une espèce de tuf trachytique, qui se rencontre en grandes quantités dans les vallées de Brohl et de Nette, près d'Andernach. Le *trass* se compose essentiellement de pierre ponce brisée et pulvérisée, provenant des nombreux cônes volcaniques des bords du Rhin. Il contient très-souvent des fragments de pierre ponce, qui parfois sont très-nombreux ; en outre on y trouve des particules de fer titané et de fer magnétique, des fragments de schiste argileux, etc. Depuis le troisième siècle on emploie le *trass* pour la préparation du mortier hydraulique et l'on en faisait des pierres de taille, que l'on peut encore voir dans les murs des vieilles forteresses, des églises, des châteaux et des tours. La composition du *trass* de la vallée de Brohl est la suivante :

	ÉLÉMENTS SOLUBLES	ÉLÉMENTS INSOLUBLES
	DANS	DANS
	L'ACIDE CHLORHYDRIQUE	L'ACIDE CHLORHYDRIQUE
Silice	11,50	37,44
Chaux	3,16	2,25
Magnésie	2,15	0,27
Potasse	0,29	0,08
Soude	2,44	1,12
Alumine	17,70	1,25
Oxyde de fer	11,12	0,75
Eau	7,65	—
	<u>56,86</u>	<u>42,98</u>

La *pouzzolane* est un corps voisin du *trass*, qui se rencontre à Pouzzoles

(le Puteoli des anciens) près de Naples; elle se trouve en outre en amas d'une assez grande étendue sur le versant sud-ouest de la chaîne des Apennins, dans les environs de Rome jusque vers les marais Pontins et Viterbe [on la rencontre aussi dans d'autres contrées volcaniques, comme en Auvergne et dans les Ardennes]. Elle forme une masse poreuse, grise ou brun jaunâtre, mate et à cassure finement granuleuse ou terreuse. La pouzzolane d'Italie se compose, d'après *Berthier*, pour 100 parties de 44,5 d'acide silicique, de 15 d'alumine, 8,8 de chaux, de 4,7 de magnésie, de 12 d'oxyde de fer titanifère, de 5,5 de potasse et de soude et de 9,2 d'eau [celle des Ardennes contient, d'après *Sauvage*, 56 pour 100 de silice soluble, 7 d'alumine, 17 de sable quartzeux fin, 12 de chlorite et 8 d'eau]. A cause de sa faible teneur en chaux elle ne peut pas donner de chaux hydraulique; elle doit par conséquent être mélangée avec de la chaux aérienne pour former un mortier hydraulique. Lors de la construction du phare d'Eddystone on employa parties égales de pouzzolane pulvérisée et de chaux éteinte en poussière. [On donne le nom de *pouzzolanes artificielles* à toutes les substances qui, par une préparation convenable, peuvent former avec la chaux grasse un mortier hydraulique; parmi ces substances nous citerons : les *argiles* soumises à une calcination bien conduite; les *arènes* ou sables formés sur place par la décomposition de roches anciennes, qu'on rencontre fréquemment dans le Périgord et la Champagne; une légère calcination augmente leur énergie; les *psammites schistoïdes*, provenant de la décomposition des roches schisteuses primitives; on les trouve en veines dans les schistes du département du Finistère; certains *grès* friables renfermant une gangue argileuse; enfin les *laitiers* de hauts fourneaux et les *crasses* de forges désignées sous le nom de *mâchefer*. *Vicat* partage les pouzzolanes en trois classes : 1^o les pouzzolanes *très-énergiques*, qui mêlées avec de la chaux grasse donnent un mortier faisant pierre du premier au troisième jour d'immersion dans l'eau et deviennent après un an aussi dures qu'une bonne brique; 2^o les pouzzolanes *énergiques*, qui dans les mêmes circonstances ne font pierre que du quatrième au huitième jour et ne présentent après un an que la dureté de la pierre tendre; 3^o enfin les pouzzolanes *peu énergiques*, qui ne font pierre que du dixième au vingtième jour et n'atteignent jamais que la consistance du savon. C'est seulement par l'expérience directe que l'on peut juger du degré d'énergie des différentes pouzzolanes.]

La *pouzzolane de Santorin* (ou *santorin*) est un ciment naturel, provenant des îles grecques *Santorin* (nommée aussi Saint-Irini, à cause du patron de l'île, saint Irénée), *Therasia* et *Asprosini*, qui est fréquemment employé sur la côte de Dalmatie pour les constructions sous l'eau; il a la même origine volcanique et le même aspect extérieur que le trass, mais il s'en distingue parce qu'il se désagrège beaucoup moins au contact des acides. D'après les recherches de *G. Feichtinger* (1870), la terre de Santorin doit être considérée comme un mélange de ciment et de sable. Le ciment est la partie la plus fine, le sable se compose de fragments de pierre ponce et d'obsidienne. La

terre de Santorin ne doit sa propriété d'agir comme ciment, qu'à la poudre fine, c'est-à-dire à la silice amorphe qui s'y trouve en grande quantité. D'après *Feichtinger*, on trouve plusieurs variétés de produits naturels analogues au trass dans la plaine de Riess près de Nordlingen en Bavière.

Ciments artificiels. — A cause de la rareté et du prix élevé des ciments naturels, on a cherché à les remplacer par une matière moins chère. Ainsi *Parker* a essayé de préparer un ciment en calcinant les masses réniformes, qui se rencontrent dans la couche d'argile située au-dessous de la craie sur les bords de la Tamise, dans les îles de Sheppy, de Wight, etc.; en 1796, *Parker, Wyatt and Co.* prirent en Angleterre une patente pour la fabrication de ce ciment et ils fondèrent une fabrique, qui est encore aujourd'hui florissante. Le ciment ainsi préparé porte le nom de *ciment anglais* ou *romain* (*ciment à prise rapide*). Les rognons argileux sont calcinés dans un four ordinaire, comme ceux dont on se sert généralement pour la cuisson de la chaux, et à une température qui est presque suffisante pour les vitrifier; ils sont ensuite finement pulvérisés sous une meule. La poudre brun-rouge, qui absorbe facilement l'eau et l'acide carbonique de l'air, est, après avoir été tamisée, emballée dans des tonneaux. Elle peut être employée comme mortier hydraulique sans addition d'aucune autre matière, et elle durcit en 15 ou 20 minutes. Le durcissement rapide du mortier hydraulique et sa grande ténacité après ce durcissement, qui est au moins cinq fois plus grande que celle du mortier ordinaire, en font une matière de construction extrêmement précieuse, qui remplacerait promptement le mortier ordinaire, si le prix élevé du mortier hydraulique ne rendait son emploi possible que dans les cas où le mortier ordinaire n'est pas suffisant. Le ciment de la meilleure qualité est préparé en Allemagne par *Leube* à Ulm.

W. Michaëlis, en analysant différentes espèces de ciments romains, a obtenu les résultats suivants :

	1	2	3	4
Chaux	58,58	55,50	47,85	58,88
Magnésie.	5,00	1,75	24,26	2,25
Acide silicique.	28,85	25,00	5,80	25,66
Alumine	6,40	6,96	1,50	7,24
Oxyde de fer.	4,80	6,63	20,80	7,97

Les résultats sont calculés sur le ciment à l'état décarbonaté et anhydre.

1. Ciment romain fabriqué avec un calcaire du Krienberg, près de Rüdersdorf, appartenant à la couche supérieure du calcaire coquillier; il se rencontre dans un état de désagrégation très-grand. — 2. Ciment romain préparé avec des rognons calcaires de l'île de Sheppy; brun jaunâtre, compact et tenace. — 3. Ciment romain obtenu avec le calcaire qui couvre le dépôt de minerai de plomb près de Tarnowitz et qui appartient au muschelkalk; gris bleuâtre, compact et offrant une tendance à cristalliser. — 4. Préparé avec des calcaires gras et maigre de Hausbergen.

[Les galets que l'on trouve dans les bancs d'argile composant les falaises de Boulogne donnent un ciment à prise rapide tout à fait semblable au ci-

ment préparé en Angleterre. A Pouilly (Côte-d'Or) et à Vassy (Yonne), on a trouvé des amas considérables de calcaires, qui fournissent un ciment supérieur à certains égards au ciment anglais.]

Le *ciment à prise lente de Portland* (ainsi nommé à cause de sa ressemblance avec la pierre à bâtir de Portland sous le rapport de la couleur et de la solidité), poudre cristalline-écailleuse de couleur grise tirant sur le verdâtre, a été préparé pour la première fois, en 1824, par *Joseph Aspdin*, de Leeds. D'après le brevet obtenu pour l'Angleterre par *Aspdin*, celui-ci prépare le ciment de la manière suivante : il prend une grande quantité de calcaire, comme celui qui est employé pour l'entretien des rues à Leeds, il le pulvérise avec des machines, et le calcine dans un four à chaux, ou bien il prend la poussière ou la boue des rues réparées avec cette matière et il dessèche la masse, qu'il soumet également à la calcination, dans un four à chaux. Il prend ensuite un poids égal d'argile, qu'il pétrit avec de la chaux et de l'eau, jusqu'à ce qu'il en obtienne une masse plastique; il dessèche celle-ci; après la dessiccation il la casse en morceaux et la calcine dans un four à chaux jusqu'à ce que tout l'acide carbonique soit dégagé. La masse transformée en une poudre fine est alors bonne à employer. On le rencontre dans le commerce sous forme d'une poudre grise, tirant sur le verdâtre et sablonneuse au toucher. Le véritable fondateur de la fabrication si active en Angleterre de ce ciment artificiel, expédié sous le nom de ciment de Portland, est *Pasley*, qui (1826) apprit à préparer le ciment en calcinant un mélange de pierre calcaire ou de craie avec de l'argile de rivière (provenant du Medway), qui contient du sel apporté par l'eau de la mer au moment des marées¹. Maintenant on prépare d'une manière analogue une matière tout à fait semblable au ciment de Portland avec le limon qui se dépose à l'embouchure des grands courants et qui là donne lieu à la formation de deltas. [Le ciment de Portland n'est autre chose que le produit désigné par *Vicat* sous le nom de calcaire à *chaux limite*, cuit jusqu'à un commencement de vitrification².]

La *fabrication du ciment de Portland* s'effectue ordinairement de la manière suivante : on mélange intimement les matières brutes (pierre calcaire, 77 à 79 p. 100, et argile, 21 à 23 p. 100), on divise la pâte obtenue en morceaux d'égale hauteur (briquettes), qu'on laisse d'abord sécher à l'air

¹ L'argile du Medway est la plus convenable pour la fabrication du ciment de Portland probablement à cause du sodium qu'elle renferme. *M. v. Pettenkofer* fait remarquer avec raison que l'on pourrait peut-être avec beaucoup d'avantage transformer en bons ciments un grand nombre de marnes, si on les calcinait après les avoir humectées avec une solution de sel marin.

² [Lorsqu'on calcine des calcaires contenant 20 à 25 pour 100 d'argile à une température seulement suffisante pour expulser l'acide carbonique, on obtient des chaux très-difficiles à éteindre et qui, gâchées comme le plâtre, fournissent des mortiers faisant prise assez rapidement à l'air ou sous l'eau, mais se désagrégant et tombant en bouillie au bout d'un ou deux jours; c'est à cette classe de produits que *Vicat* a donné le nom de *chaux-limites*. Mais lorsqu'on soumet ces mêmes calcaires à une température suffisante pour obtenir un commencement de vitrification, on obtient un produit éminemment hydraulique, un ciment de Portland ou ciment à prise lente.]

et qu'on calcine ensuite dans des fours à cuve. Les fours à cuve ont une hauteur de 14 à 30 mètres, et le diamètre intérieur de la cuve est égal à 2^m,30 ou à 4 mètres. A une hauteur de 1 mètre à 1^m,40 au-dessus du fond se trouve une forte grille, dont les barreaux peuvent être enlevés lorsque la cuisson est terminée. Lors du refroidissement la masse plus ou moins fondue à la surface glisse spontanément ou bien on facilite sa descente avec des regards. Les fours sont chargés de manière que le combustible et les pierres à ciment forment des couches alternatives. Comme combustible on choisit en général le coke. Il faut déterminer par l'expérience le degré de chaleur qui convient pour chaque matière ; le ciment cuit trop fortement ne s'unit plus avec l'eau ; les changements de couleur qui se produisent au feu peuvent fournir d'excellentes indications sur les limites dans lesquelles on doit se maintenir lors de la calcination. Avec une température rouge vif soutenue pendant une heure environ, la chaux a déjà commencé à désagréger l'argile et la masse possède une couleur brun-jaune clair, mais elle ne durcit que faiblement, elle s'échauffe fortement avec l'eau et se délite à l'air comme de la chaux caustique ordinaire. A mesure que la température s'élève, la masse devient de plus en plus brun foncé, sa résistance à l'air croît avec son aptitude au durcissement, son échauffement avec l'eau diminue, ce qui prouve que la chaux caustique, qui se forme tout d'abord aux dépens de la pierre calcaire, se combine de plus en plus avec les éléments du silicate. Au rouge-blanc la masse devient grise, elle prend une légère teinte verte (due à la formation d'un ferrate ou d'un silicate de calcium), qui augmente avec la température. Jusqu'à présent la qualité du ciment et son aptitude au durcissement ont toujours été en augmentant ; car la dureté et l'inaltérabilité du ciment gâché sont, dans certaines limites, en raison directe avec la densité du ciment calciné. Si l'on augmente encore l'intensité du feu, la couleur gris-vert est remplacée par une coloration gris-bleu, et alors le ciment est déjà mauvais. En élevant encore plus la température, la masse devient de plus en plus dense, pour ainsi dire basaltique, et enfin elle arrive à un état de fusion complète et devient semblable à l'obsidienne. Dans la première période la masse donne une poudre brun-jaune clair et peu cohérente ; dans la seconde, la période normale, elle fournit une poudre grise et rude, tirant sur le vert ; dans la troisième, la poudre a une couleur gris de plomb parfaitement nette, tandis que le dernier ciment, le ciment vitrifié donne une poudre d'un gris-blanc clair extrêmement rude, comme celle que fournit le verre. Il faut par conséquent faire tous ses efforts pour obtenir la masse gris-vert semblable à la pierre ponce, et pour produire le moins possible d'une part des fragments brun-jaune, et d'autre part des parties gris-bleu et vitrifiées. Les morceaux de ciment doivent se conserver bien entiers, c'est-à-dire qu'à l'état cuit ils ne doivent pas se désagréger. Cette désagrégation spontanée a lieu pour le ciment gris-bleu, pour le ciment trop cuit, et même aussi pour celui qui a subi une cuisson tout à fait normale ; dans ce cas, la cause réside uniquement dans la composition chimique. Plus le mélange est calcaire (basique),

plus on est sûr de bien cuire le ciment et moins il se désagrège après la cuisson; les mélanges riches en argile se désagrègent plus ou moins fortement, suivant totalement, suivant leur composition. Le ciment désagrégé, s'il provient d'une masse cuite normalement, se présente sous l'aspect d'une poudre extrêmement fine et d'un brun clair; le ciment bleu trop cuit donne une poudre aussi fine et d'un gris-bleu. D'après *Michaëlis*, on peut empêcher la désagrégation du ciment par une addition de chaux ou d'alcalis, mais en ayant soin de ne pas produire, par une calcination trop vive, les masses gris-bleu mentionnées plus haut. Dans la pratique on ne peut, pour des raisons d'économie, avoir recours qu'à une addition de chaux. Plus l'argile et la pierre calcaire sont mélangées intimement, moins il y a d'inconvénients à augmenter la teneur en chaux; de plus, une teneur en chaux aussi grande que possible est même de la plus grande utilité, parce qu'elle contribue beaucoup à la bonne réussite de la cuisson. Mais rien n'est plus dangereux que d'élever la teneur en chaux, lorsque les matériaux sont mal mélangés; car on détruira un défaut (la désagrégation) en en produisant un autre (le retrait et le fendillement). A tous les points de vue on doit donc apporter la plus grande attention au mélange aussi intime que possible des matériaux. Les ciments riches en chaux pfenent plus lentement que les autres, mais ils durcissent beaucoup plus. A partir du moment de la solidification le durcissement du ciment va toujours en croissant aussi bien dans l'air que dans l'eau. A l'air, le phénomène a lieu sans perte de substance; sous l'eau, le ciment est tout d'abord beaucoup attaqué, parce qu'il n'est pas insoluble dans l'eau. Mais avant tout les alcalis sont enlevés par l'eau. Maintenant on se sert fréquemment des fours annulaires (voyez page 776) pour la cuisson du ciment de Portland. Le ciment desséché est, avant d'être employé, réduit en poudre fine et conservé pendant quelque temps, parce que le produit s'améliore avec le temps et augmente de valeur.

Le ciment de Portland gâché avec de l'eau commence à se solidifier au bout de quelques minutes, après quelques jours il possède déjà une assez grande dureté, qui au bout de quelques mois a acquis un degré tel, que la masse frappée avec un corps dur résonne comme l'argile cuite. Comme le plâtre, il peut être moulé sans addition de sable, aussi est-il très-convenable pour la confection de motifs d'ornements pour la décoration des édifices et mélangé avec du sable pour *fabriquer des briques artificielles*. Dans ces derniers temps, *Grüneberg* a proposé le ciment de Portland pour fabriquer des cristallisoirs et *Posch* pour confectionner des réservoirs pour les eaux salines chaudes.

Fabrication du ciment artificiel en Allemagne. — Il résulte de ce qui précède que l'on peut préparer partout du ciment artificiel (ciment de Portland). En effet, on fabrique maintenant, d'après les indications de *H. Bleibtreu* (1852), dans plusieurs contrées de l'Allemagne un ciment, qui possède toutes les qualités désirables, sans qu'il soit nécessaire d'aller chercher les matériaux à de grandes distances; dans ce but, on mélange de la craie et de l'argile, on façonne le mélange en briquettes, on le calcine et

on le réduit en poudre. Ainsi, par exemple, la chaux hydraulique nécessaire pour la construction du pont de Göltzschthal sur le chemin de fer royal Saxon-Bavarois a été obtenu en mélangeant à parties égales de la poudre de briques, du sable et de la chaux en poudre; le mélange doit peu de temps avant son emploi être gâché avec de l'eau et transformé en une pâte aussi épaisse que possible. Indépendamment du mélange de craie et d'argile mentionné plus haut, on emploie pour préparer du mortier hydraulique les marnes (comme, par exemple, les marnes d'excellente qualité qui se trouvent près de Kufstein, dans le Tyrol), les cendres de houille et de tourbe, les résidus de la fabrication de l'alun avec les schistes alumineux et la terre alumineuse, un grand nombre de laitiers de hauts fourneaux¹, des poteries cuites, des tessons de porcelaine, du silex pyromaque pulvérisé et de la calcédoine, etc.². Bien que l'on connaisse les principes d'après lesquels doivent être préparés les mortiers hydrauliques, il arrive cependant que très-souvent on ne réussit pas. L'insuccès réside le plus souvent dans l'observation du degré de chaleur convenable pour la cuisson, dans la négligence de mélanger intimement les substances, et surtout dans l'ignorance de la composition chimique des matières à mélanger. Ainsi, pour citer un exemple, toutes les marnes ne conviennent pas pour la préparation d'un bon mortier hydraulique. Les conditions à réaliser sont : 1° l'addition de l'argile en quantité convenable, la proportion la plus avantageuse est de 25 p. 100; 2° cette argile doit avoir certaines qualités, elle doit être riche en silice et être pulvérisée extrêmement fin; en outre elle doit être intimement mélangée avec le carbonate de calcium. Ces trois conditions ne se rencontrent que très-rarement réunies.

Un produit équivalent au ciment de Portland anglais a été préparé en Allemagne en 1850 par *Gierow* à Stettin, et ensuite par *H. Bleibtreu* en 1852, près de Stettin (dans l'île de Wollin). Maintenant le ciment de Portland est aussi fabriqué dans d'autres localités, par exemple dans l'île Misdroy par *Quistorp*, dans la fabrique de *Cammin-Gristow*, en Poméranie, à Malstaadt, près de Saarbrück, par *Böcking* et *Dietsch*, à Bicherich par *Dyckerhoff* et *fils*, à Lüneburg par les frères *Heyn*, à Dirschau près de Dantzig par *A. Licht et Cie*, par la société minière et métallurgique de Bonn (près de Ober-Cassel, au-dessus de Bonn), à Perlmoos près de Kufstein (Tyrol) par

¹ [La *Cleveland slag company*, qui emploie le sable de laitier de haut fourneau pour la fabrication des briques (voy. p. 766), se sert également de cette matière, mélangée avec de la chaux ordinaire et de l'oxyde de fer, pour préparer un ciment hydraulique qui, sous beaucoup de rapports, peut être comparé à celui de Portland; un peu moins résistant que ce dernier, il en a cependant les autres qualités et offre le précieux avantage de ne coûter que le quart de son prix. En incorporant à ce ciment du laitier réduit en fragments grossiers, on obtient un excellent béton (voy. plus loin, *Concrete* et *béton*), qui peut être employé avec avantage pour établir des fondations exigeant une grande solidité. Enfin le sable de laitier, mélangé avec 10 pour 100 environ de chaux éteinte ordinaire, fournit un mortier revenant à un prix peu élevé.]

² *H. Frühling* (1870) prépare avec la calcédoine cuite un ciment particulier, le *ciment de calcédoine*, dont 1 volume mélangé avec 1 volume de chaux en pâte et 2 volumes de sable blanc fournit un crépissage blanc brillant semblable au marbre poli.

Kraft et *Saulich*, de sorte que l'industrie allemande ne sera bientôt plus tributaire de l'Angleterre relativement au ciment de Portland. Voici, d'après *Michaëlis*, les analyses de quelques ciments de Portland (dont les résultats sont calculés sur les ciments anhydres et décarbonatés) :

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Chaux	59,06	62,81	61,91	60,33	61,64	61,74	55,06	57,65	55,18
Acide silicique.	24,07	25,22	24,19	25,98	25,00	25,63	22,92	23,81	22,86
Alumine	6,92	5,27	7,66	7,04	1,17	6,17	8,00	9,58	9,03
Oxyde de fer	3,41	2,00	2,54	2,46	2,15	0,45	5,46	5,22	6,14
Magnésie	0,82	1,14	1,15	0,25	—	2,24	0,77	1,53	1,64
Potasse	0,73	1,27	0,77	0,94	—	0,60	1,13	0,59	0,77
Soude	0,87			0,50	—	0,40	1,70	0,71	—
Sulfate de calcium.	2,85	1,30	—	1,52	1,53	1,64	1,75	1,11	3,20
Argile.	1,42	2,54	1,32	1,04	1,28	1,13	2,27	—	1,08
Sable.									

1. Ciment de Portland de *White* et *Brother* analysé par *Michaëlis*; 2. Ciment de Stettin analysé par *Michaëlis*; 3. Ciment de Wildau également analysé par *Michaëlis*; 4. Ciment de même origine; 5. Ciment de la Poméranie occidentale analysé par le même; 6. Ciment de Stettin analysé par le même; 7. Ciment anglais analysé par *Hopfgärtner*; 8. Ciment de la société minière et métallurgique de Bonn analysé par *Hopfgärtner*; 9. Ciment de *Kraft* et *Saulich* de Perlmoos, analysé par *Feichtinger*.

Si l'on compare ces analyses avec la composition du ciment de Portland anglais, on ne trouve que de très-petites différences, qui dans tous les cas ne peuvent avoir aucune influence. Les ciments de Portland allemands possèdent la même couleur que le ciment de Portland anglais, ils durcissent aussi promptement sous l'eau et la dureté qu'ils acquièrent ne le cède en rien à celle du ciment de Portland anglais durci. Examinées au microscope, les particules du ciment allemand offrent la même structure lamelleuse et schisteuse semblable à celle que *v. Pettenkofer* a le premier découverte dans le ciment de Portland anglais. Comme ils ont été cuits, de même que le ciment anglais, jusqu'à ce que l'argile commence à fondre, leurs particules ont une densité tout aussi grande que celle du ciment anglais. Relativement au mode de fabrication du ciment de Portland de Kufstein, *Feichtinger* donne les indications suivantes : dans les environs de Kufstein il se trouve un dépôt de marne d'une étendue telle, qu'avec une production annuelle de 30 millions de kilogrammes il fournirait pendant 600 ans. Le ciment de Portland de Kufstein est une chaux hydraulique naturelle, ce qui le distingue des ciments anglais, qui ne sont que des chaux hydrauliques artificielles. C'est la première fois que dans les grands dépôts marneux des Alpes on a trouvé une marne fournissant par la calcination un produit aussi excellent que le ciment de Portland anglais, et l'on peut par suite admettre avec certitude que dans plusieurs autres localités on trouvera encore des marnes tout aussi convenables pour la préparation du ciment de Portland. Il n'est donc pas sans intérêt de connaître la composition de la marne, qui sert à la fabrication

du ciment de Portland de Kufstein. Cette marne se compose des substances suivantes :

Éléments solubles dans l'acide chlorhydrique.

Carbonate de calcium.	70,64
Carbonate de magnésium	1,02
Oxyde de fer.	2,58
Alumine.	2,86
Sulfate de calcium.	0,34
Eau et substances organiques	0,79
Total.	<u>78,25</u>

Éléments insolubles dans l'acide chlorhydrique.

Silice.	15,92
Alumine.	3,98
Oxyde de fer.	1,40
Potasse	0,55
Soude.	0,82
Total.	<u>21,77</u>

La quantité de la partie insoluble dans l'acide chlorhydrique, qui constitue ce qu'on appelle argile, s'élève seulement à 21,77 0/0, tandis que la plupart des marnes renferment une quantité d'argile beaucoup plus grande et en outre dans la pratique l'opinion prédominante consiste à admettre que les meilleures marnes sont celles dans lesquelles l'argile se trouve dans la proportion de 25 à 50 0/0. Cette marne se distingue encore des autres par la composition chimique de son argile ; et comme on le sait celle-ci exerce une influence capitale sur la qualité du ciment. Si l'on compare la composition chimique de la marne de Kufstein avec l'argile du Medway, qui en Angleterre est employée pour la fabrication du ciment de Portland, on y trouve pour 100 parties de silice :

	ARGILE DE LA MARNE DE KUFSTEIN	ARGILE DE MEDWAY
Alumine	19,34	17,0
Oxyde de fer	8,79	21,6
Potasse	3,45	2,8
Soude.	5,15	3,0
	<u>36,73</u>	<u>44,4</u>

Il résulte de là que dans l'argile de la marne de Kufstein la silice est déjà combinée avec une quantité considérable de bases ; la proportion de ces dernières n'est que de quelques centièmes environ inférieure à celle de l'argile du Medway, mais elle est toujours plus grande que celle que l'on trouve d'ordinaire dans les marnes. C'est pourquoi l'argile de la marne de Kufstein a aussi la propriété de fondre facilement au feu, elle peut être facilement désagrégée. La faible teneur en magnésie du ciment de Portland de Kufstein exerce aussi de l'influence sur sa bonne qualité et l'opinion fréquemment émise, qu'une grande richesse en magnésie ne peut avoir qu'une action nui-

sible, trouve ici sa confirmation. Toutes les chaux hydrauliques de bonne qualité ne contiennent que peu de magnésie. Si en outre on compare la composition centésimale du ciment de Portland de Kufstein avec celle de la marne, avec laquelle il a été préparé, on trouve que la quantité de l'acide sulfurique (ou du sulfate de calcium) a augmenté dans la roche calcinée, augmentation produite par le combustible employé, le lignite, qui contient du fer sulfuré.

[**Ciment de Portland de Boulogne.** — Dupont et Demarle préparent à Boulogne-sur-Mer un ciment de Portland d'excellente qualité. Ils emploient pour cela un calcaire argileux qui se trouve dans le terrain crétacé inférieur et qui par sa teneur en argile (19 à 25 0/0) se rapproche de la marne de Kufstein. Voici, d'après *Hervé Mangon*, la composition de deux ciments de Portland de Boulogne préparés avec ce calcaire :

Silice	25,40	24,45
Alumine	8,60	8,70
Peroxyde de fer	1,50	8,70
Chaux	63,15	65,60
Magnésie	0,95	traces
Acide sulfurique	} 0,90	0,45
Alcali		} 0,80
Eau, acide carbonique et matières non dosées.		

Pour distinguer ce ciment des autres ciments de Portland, que l'on obtient en calcinant de la craie et de l'argile mélangées artificiellement en certaines proportions (ciments de Portland *artificiels*) on lui a donné le nom de ciment de Portland *naturel*, parce que dans la matière première employée pour sa fabrication le calcaire et l'argile se trouvent mélangés naturellement; le ciment de Kufstein est également un ciment naturel.]

Concrete et béton. — Comme appendice au ciment nous citerons le *concrete* (pierre artificielle) des Anglais, nom sous lequel on distingue un mortier résistant bien à l'eau, mais qui n'atteint jamais la solidité du ciment mélangé avec du sable. Il consiste en un mélange de mortier ordinaire avec des pierres, du gravier, qu'on laisse se solidifier dans des moules perdus ou garnissage en bois (murs coulés), dans des moules persistants consistant en maçonneries de briques ou de pierres de taille (murs à revêtement). On emploie ordinairement pour la fabrication du *concrete* de la chaux maigre argilifère, que l'on mélange avec deux ou trois volumes de sable fin et grossier. Mais, d'après *Pasley*, on obtient un meilleur produit avec un volume de chaux fraîchement cuite et cassée en morceaux pas plus gros que le poing, 3 volumes 1/2 de sable de rivière fin et 1 volume 1/2 d'eau, que l'on mélange rapidement et que l'on bat. Cependant les maçons ne suivent pas la première indication, parce que le mélange sec se mêle mieux avec l'eau et se durcit plus fortement et plus lentement. Le mortier a acquis en quelques heures une dureté suffisante pour que l'on puisse construire immédiatement sur une fondation de *concrete*, même les murs les plus lourds. Les fondations de grands édifices ont été bâties à Londres dans un sol marécageux sur des couches de *concrete* épaisses de 1^m,50 à 2 mètres à l'exem-

ple de *Smirke*, qui a été conduit à l'emploi de chaux non éteinte pour la préparation du *concrete*.

[Le mortier employé en France sous le nom de *béton* est tout à fait analogue au *concrete* ; il se compose de pierres cassées (0^{me},45 à 0^{me},63) et de mortier hydraulique (0^{me},45 à 0^{me},63), que l'on mélange soit à bras, soit au moyen de machines (couloir à béton de *Krantz*, bétonnière *Franchot*) ; le mélange est coulé au fond de l'eau au moyen d'une trémie ou mieux de caisses que l'on ouvre ou que l'on fait basculer lorsqu'elles sont arrivées près du fond de l'eau. Le béton est principalement employé pour les fondations hydrauliques.]

[**Agrégat Ducournau.** — Lorsque les ciments renferment de la chaux vive libre, ce qui, d'après *Ducourneau*, se présente presque constamment, même dans les meilleures conditions de fabrication, il se produit après leur application un accroissement de volume, qui entraîne le fendillement des enduits. Afin d'éviter ce grave inconvénient, *Ducournau* a proposé récemment de mélanger avec les ciments du type de Portland une sorte de pâte (*agrégat Ducournau*) obtenue en gâchant de la poudre de silex très-fine avec de l'acide azotique étendu ; de cette façon, on neutralise la chaux vive libre, et en même temps on augmente sensiblement la résistance à la rupture. L'emploi de l'agrégat a donné d'excellents résultats dans plusieurs travaux exécutés dans quelques-uns des nouveaux forts des environs de Paris. *Ducournau* fabrique également avec son agrégat des pierres artificielles, qui peuvent se tailler, se scier, se sculpter, se travailler comme la pierre ordinaire ; dans ce but, il mélange de la chaux hydraulique ou du ciment, de l'agrégat et de la pierre concassée, ou du marbre, du silex, suivant la nature de la pierre à obtenir ; le mélange est ensuite moulé sous la forme la plus voisine de celle qu'il doit avoir définitivement.]

Plâtre-ciment. — Le *plâtre-ciment de Scott* (1856) se prépare en faisant agir des vapeurs de soufre en combustion sur de la chaux cuite chauffée au rouge. Au contact de l'eau il se prend en une masse dure comme de la pierre. D'après *Fr. Schott*, on prépare beaucoup plus facilement le ciment de *Scott* en fondant ensemble de la chaux caustique avec du plâtre cuit. En mélangeant intimement à molécules à peu près égales les deux éléments et chauffant le mélange au rouge-blanc, c'est-à-dire jusqu'à fusion commençante ou complète, on obtient des produits tout à fait convenables. A la place du gypse, on peut aussi se servir de *charrées de soude* effleurées.

Durcissement du mortier hydraulique. — La *solidification et le durcissement du mortier hydraulique* ont été souvent l'objet de recherches étendues. Dans le passage à l'état solide on peut, et cela est important pour la pratique, distinguer deux périodes : il y a d'abord la *solidification* simple dans laquelle la masse gâchée cesse d'être liquide, mais peut encore être très-facilement rayée avec l'argile ; vient ensuite, ce qui dure beaucoup plus longtemps, le *durcissement* lui-même, c'est-à-dire la pétrification par l'intermédiaire ou l'action continue de l'eau.

Les réactions chimiques qui se produisent lors du durcissement du mortier hydraulique ont été étudiées par *v. Fuchs*, *v. Pettenkofer*, *Winkler*, *Feichtinger*, *Heldt*, *Lieven*, *Schulatschenko*, *Ad. Remelé*, *Heeren*, *W. Michaëlis*, *v. Schænaisch-Coralath*, *C. Bender*, *Bernouilli*, *Fr. Knapp*, *F. Wolters*, *Fr. Schott*, *Vicat*, *Berthier*, *Rivot*, *Frémy* et d'autres. D'après quelques auteurs on divise les mortiers hydrauliques en deux classes, suivant les réactions chimiques qui se passent lors de la solidification sous l'eau, et les différentes combinaisons contenues dans le mortier non durci.

La *première classe*, que l'on désigne sous le nom de *ciments romains*, comprend les mélanges de chaux caustique avec la pouzzolane, le trass, le sanctorin, la poudre de briques (les ciments proprement dits), et les mortiers hydrauliques que l'on obtient en calcinant de la chaux hydraulique et de la marne. Tous ces ciments fraîchement préparés contiennent de la chaux caustique. La *deuxième classe* est formée par les *ciments de Portland*, qui à l'état frais ne renferment pas de chaux caustique. L'explication des réactions qui se produisent lors du durcissement d'un *ciment romain* a été donnée par *v. Fuchs*, qui a découvert que c'est à la combinaison de chaux avec l'acide silicique que le mortier hydraulique doit ses propriétés caractéristiques. Il a trouvé que de tous les mortiers hydrauliques on peut à l'aide des acides séparer de la silice à l'état gélatineux. La même chose a lieu pour les combinaisons chimiques de l'acide silicique et de la chaux. Des silicates, qui par eux-mêmes ne donnent pas un précipité de silice gélatineuse avec l'acide chlorhydrique, acquièrent cette propriété, s'ils sont pendant longtemps exposés sous l'eau à l'action de la chaux. Les alcalis ont une influence favorable sur la formation et le durcissement du mortier hydraulique. Ils sont utiles pour la formation du mortier, parce qu'ils désagrègent avec une facilité particulière la silice du quartz et des silicates non décomposables par les acides et qu'ils la font passer à l'état gélatineux. Relativement au durcissement ils agissent indirectement, parce qu'ils contiennent de la silice désagrégée et que peu à peu ils cèdent leur place à la chaux. Une dissolution de verre soluble abandonne même à froid son acide silicique à la chaux, et l'alcali devient libre. Les alcalis sont du reste entraînés par l'eau. *Kuhlmann*, qui s'est occupé de la chaux hydraulique et de la fabrication des pierres artificielles, avance que l'on pourrait transformer la chaux grasse en chaux hydraulique en la mélangeant intimement avec 10 à 12 0/0 d'un silicate alcalin ou en la traitant avec une dissolution de verre soluble. Si l'on résume les résultats de toutes les expériences qui se rapportent au durcissement du ciment romain, notamment de celles effectuées récemment par *Bender*, ce durcissement s'explique par la formation d'une combinaison d'un silicate acide ou de silice désagrégée avec la chaux caustique, combinaison qui consiste en un silicate de calcium basique hydraté, dans lequel, paraît-il, la silice peut être en partie remplacée par de l'alumine et de l'oxyde de fer. Le durcissement n'est point une conséquence de l'hydratation d'un silicate produit lors de la calcination de la chaux hydraulique, car autrement des zéolithes déshydratées devraient également

durcir sous l'eau, ce que l'expérience ne confirme pas. Outre l'hydrosilicate il se produit toujours une quantité plus ou moins grande de carbonate de calcium, dont la formation ne semble pas être indispensable pour le durcissement du mortier hydraulique.

Winkler et Feichtinger ont cherché à expliquer, mais dans un sens différent, le mode de durcissement du *ciment de Portland*. D'après le premier, les réactions chimiques, qui avec le concours de l'eau produisent le durcissement, consistent dans le dédoublement d'un silicate de composition exactement déterminée en chaux libre et en les combinaisons entre la silice et le calcium, et l'aluminium et le calcium, qui peuvent être produites par voie humide entre les corps indiqués. La chaux séparée s'unit à l'acide carbonique de l'air pour former du carbonate de calcium. Un ciment de Portland durci contient par conséquent les mêmes combinaisons qu'un ciment romain durci ; mais ces combinaisons se forment sous l'influence de l'eau d'une manière opposée. Leur insolubilité dans l'eau et leur contact intime pendant leur formation graduelle font que la poudre primitive se transforme peu à peu en une masse cohérente. Il semble résulter des expériences de *Winkler* que dans le ciment de Portland l'acide silicique peut être remplacé par de la magnésie et de l'oxyde de fer. L'alumine ne diminue pas le degré du durcissement, mais elle rend le ciment moins propre à résister à l'action de l'acide carbonique. Pendant le durcissement du ciment de Portland, de la chaux est continuellement séparée par l'action de l'eau, jusqu'à ce qu'il se produise, comme résultat final de l'action de l'eau sur le ciment, les combinaisons $\text{Ca}^2\text{Si}^2\text{O}^6$ et CaAl^2O^4 . La dernière combinaison est décomposée par l'acide carbonique, mais on doit admettre qu'elle existe dans le ciment de Portland, tant que celui-ci renferme encore de l'hydrate de chaux. *G. Feichtinger* est d'un autre avis que *Winkler* relativement à la théorie du durcissement du ciment de Portland. D'après ses expériences, le durcissement de tous les mortiers hydrauliques reposerait sur une combinaison chimique entre le calcium et la silice et entre le calcium et les silicates formés. Dans toutes les chaux hydrauliques il y a de la chaux libre. L'expérience suivante parle en faveur de cette opinion. Si l'on délaye du ciment de Portland avec une dissolution extrêmement concentrée de carbonate d'ammonium et si l'on abandonne le mélange à lui-même pendant longtemps en le brassant fréquemment, le durcissement n'a pas lieu, et une grande partie de la chaux est transformée en carbonate de calcium. Si ensuite on enlève par des lavages le carbonate d'ammonium en excès, si on dessèche le ciment ainsi traité et si on le gâche avec de l'eau pure de manière à former un mortier, il ne durcit pas ; mais si on y ajoute un peu d'hydrate de chaux, il durcit comme du mortier frais. On obtient le même résultat en mettant le ciment en contact avec l'acide carbonique gazeux au lieu de le mélanger avec du carbonate d'ammonium. Dans ce but, du ciment fut délayé avec de l'eau, puis introduit dans un vase cylindrique à parois élevées, et ensuite on fit pendant 1 ou 2 heures passer un courant d'acide carbonique à travers la masse, que l'on eut soin de brasser fréquemment ; une grande partie du

calcium fut ainsi transformée en carbonate (la quantité de carbonate de calcium s'éleva souvent jusqu'à 27 0/0). Du ciment de Portland ainsi traité, desséché et gâché avec de l'eau ne durcissait jamais ; mais aussitôt qu'on y ajoutait de l'hydrate de chaux, il durcissait comme du mortier frais. Par conséquent, si l'opinion de *Winkler* était exacte, les ciments de Portland ainsi traités ne devraient plus durcir après addition d'hydrate de chaux. Mais ces expériences montrent que dans ces ciments il y a également des silicates ou de la silice libre ; en outre, que ces mêmes ciments contiennent et doivent aussi contenir de la chaux libre, et qu'enfin le durcissement des ciments de Portland repose sur les mêmes réactions chimiques que celui des autres ciments désignés par *Winkler* sous le nom de ciments romains. Les ciments de Portland ne sont pas cuits jusqu'à vitrification, c'est-à-dire jusqu'à combinaison complète des métaux alcalins et terreux et par conséquent du calcium avec la silice. Un ciment de Portland chauffé jusqu'à ce point serait une matière tout à fait impossible à employer. Les ciments de Portland ne sont cuits que jusqu'à commencement de fusion de l'argile qu'ils renferment.

[*Vicat*, à qui l'on doit de nombreux et importants travaux sur les mortiers hydrauliques, a donné du durcissement de ces matières l'explication suivante : Pendant la calcination du calcaire argileux il se produit un silicate double d'aluminium et de calcium, qui en s'hydratant lentement sous l'influence de l'eau donne naissance à une masse très-dure et compacte, si le mortier est resté à l'état mou pendant le temps nécessaire à l'hydratation. La formation d'un silicate faisant gelée avec les acides, que l'on trouve dans le ciment calciné et qui n'existait pas dans le calcaire avant la calcination, semble confirmer la théorie de *Vicat*. Suivant *Rivot* et *Chatoney*, la calcination d'un calcaire argileux donne naissance à de l'aluminate de calcium ayant pour formule Al^2O^3, SiO^2CaO , et à du silicate de calcium, qui doit être représenté par la formule $SiO^2, 5CaO$; ces deux sels mis en contact avec l'eau produisent les deux hydrates : $Al^2O^3, 5CaO, 6HO$ et $SiO^2, 5CaO, 6HO$, qui deviennent la cause de la prise des ciments. D'après ces deux théories, l'hydraulicité des ciments serait donc due à un simple phénomène d'hydratation rappelant la prise du plâtre. Enfin, d'après les recherches de *E. Frémy* (1865), le durcissement des ciments au contact de l'eau doit être attribué à l'hydratation des aluminates de calcium et surtout à la réaction de l'hydrate de chaux sur le silicate de calcium et sur le silicate d'aluminium et de calcium qui existent dans tous les ciments et agissent dans ce cas comme pouzzolanes. Comme l'aluminate de calcium ne se forme pas toujours dans la calcination des calcaires argileux, et que même sa production, dans certains cas, n'est pas nettement démontrée, *Frémy* fut conduit plus tard (1868) à admettre que le durcissement des ciments dépendait uniquement de l'action de la chaux caustique sur les silicates.]

Fr. Knapp dit avec raison dans un examen critique des travaux sur les ciments qu'il ne s'agit pas de décider pour le moment si le durcissement est dû à une certaine combinaison et quelle est la nature de cette combinaison. Tout cela ne sont que des théories et des hypothèses. Il n'y a de faits positifs

pour les ciments siliceux que ceux qui constituent la condition du durcissement; les ciments doivent être par la cuisson devenus complètement désagrégables par les acides; ils absorbent de l'eau en formant une combinaison chimique et ils abandonnent à l'eau une petite quantité de leurs éléments, les alcalis, une faible quantité de chaux et une quantité de silice encore plus faible. Pour les ciments contenant du plâtre et de la magnésie, le cas est si simple, qu'il ne peut donner lieu à aucune divergence dans l'interprétation chimique, en dehors de l'absorption d'eau d'hydratation il ne se produit aucun autre phénomène. « Le véritable problème de la détermination de la cause du durcissement ne peut donc pas consister dans la simple détermination des réactions chimiques qui se produisent dans le durcissement des ciments, mais dans la recherche des conditions de la dépendance mutuelle des actions chimiques et mécaniques. L'emploi de tous les mortiers sans exception, y compris les mortiers hydrauliques, est basé sur la formation d'un tout cohérent aux dépens de matières finement divisées et le phénomène lui-même repose sur l'action simultanée de processus chimiques et mécaniques se produisant dans des conditions déterminées. Le problème étant posé exactement, la différence entre les divers mortiers disparaît, il doit les comprendre tous, si l'on veut avoir une solution satisfaisante. Bien plus, il devrait même indiquer pourquoi dans certains cas un seul et même processus chimique peut avoir une action mécanique assurée, pourquoi par exemple avec la magnésie il se forme des mortiers hydrauliques, et que la chaux ordinaire se réduit à un état de division extrême. Le problème doit comprendre tous les cas sans exception, tous les phénomènes qui s'y rattachent. »

Emploi du mortier hydraulique dans les constructions aériennes. —

Le mortier hydraulique ne sert pas seulement pour les constructions sous l'eau, on l'emploie dans les constructions aériennes qui réclament la grande résistance à la pression que possède le mortier hydraulique. Les ordonnances de police, se basant sur cette considération très-juste que la sûreté des bâtiments doit être recherchée tout d'abord dans l'emploi d'un bon mortier, ont rendu obligatoire comme étant le seul qui offre une résistance suffisante, le mortier de ciment pour les maçonneries, les piliers, les escaliers, les contre-forts, qui sont exposés à une grande pression. Depuis quelque temps on emploie beaucoup la chaux hydraulique pour le crépissage.

Mortier séléniteux. — Le mortier séléniteux (*selenite mortar*) de Scott s'obtient, d'après les recherches récentes de Fr. Schott, en mélangeant du plâtre en poudre fine délayé dans l'eau avec de la chaux grasse ordinaire, qui devient alors hydraulique. Pour la préparation de ce mortier il faut choisir une chaux qui ne s'éteigne pas rapidement.

Ciment de magnésie. — Les ciments de magnésie ont aussi pris une certaine importance. L'observation de l'hydraulicité de la magnésie, faite par Macleod dès 1828 et plus tard par Vicat, n'avait point attiré l'attention. Ce n'est qu'en 1866, lorsque H. Deville eut l'occasion de constater ce phénomène, que l'hydraulicité de la magnésie devint l'objet de l'attention générale. Il trouva que la magnésie calcinée en morceaux, exposée pendant longtemps

à un courant d'eau se transformait en un minéral correspondant à la brucite, analogue à l'albâtre transparent, rayant le marbre et composé de carbonate d'hydroxyde de magnésium. Des expériences effectuées dans différentes directions ont montré que le composé le meilleur pour la préparation de la magnésie était le chlorure de magnésium, mais calciné tout au plus au rouge vif; à une température plus élevée, l'hydraulicité est diminuée. *II. Deville* a obtenu une espèce de marbre artificiel avec un mélange de magnésie et de carbonate de calcium. Les dolomies se comportent de la même manière. Calcinées à un degré convenable, elles durcissent très-bien; il faut chauffer seulement de façon à expulser l'acide carbonique du carbonate de magnésium et à laisser intact le carbonate calcaire. Si l'on chasse l'acide carbonique du calcaire, on n'obtient pas de durcissement.

Depuis la publication des travaux de *Deville*, les ciments de magnésie, bien qu'ils soient maigres et ne prennent pas de sable, sont passés dans la pratique dans plusieurs endroits, ainsi par exemple à Anglesea, où on les prépare avec un calcaire magnésien de la localité. *Crace-Calvert* a trouvé dans différents échantillons de ce calcaire, indépendamment de quantités considérables de silicates :

	a.	b.	c.
Carbonate de magnésium	61,45	55,23	15,86
Carbonate de calcium	21,41	33,84	72,25

Ils doivent être cuits avec beaucoup de soin, mais en élevant la température seulement au rouge. La chaux magnésienne employée en Amérique est tout à fait analogue par sa composition avec celle des monts de la Mort en Autriche *Hauenschild* a fait avec cette dernière des expériences qui ont fourni des résultats très-satisfaisants. Un calcaire magnésien employé près d'Éna se compose, d'après *Reichardt*, de 50 de carbonate de calcium, de 27 de carbonate de magnésium avec d'autres éléments solubles dans l'acide chlorhydrique et 11 de silicates et de sable. *Sorel* a fait en 1867 une importante découverte; il a trouvé que la magnésie calcinée fournit avec des solutions de chlorure de magnésium (à 20 ou 30° B.) une masse blanche durcissant énormément, qui peut prendre plus de 20 parties de sable et qui peut aussi, à l'état liquide, être appliquée au pinceau pour durcir les murs. La masse durcie (que *Sorel* regarde comme de l'oxychlorure de magnésium) contient de l'eau chimiquement combinée. La magnésie doit être employée sous la forme dense, telle qu'on l'obtient par calcination à de hautes températures. Un ciment préparé d'après les indications de *Sorel*, et durci pendant un mois à l'air, contient, suivant *C. Beuler*, de l'acide carbonique et abandonne, après dessiccation en présence d'acide sulfurique, une portion d'eau à 100° et une autre portion plus grande entre 150 et 180°. L'eau froide enlève à la masse durcie une partie du chlorure de magnésium et l'eau bouillante le dissout en totalité, de sorte qu'il ne reste que de l'hydrate de magnésie. Tous les produits, le produit primitif comme celui qui a été traité par l'eau, possèdent la solidité du bon grès, sont d'un beau blanc et peuvent être polis. En mélangeant de la magnésite de Frankenstein (Silésie) calcinée dans des cornues

à gaz et du chlorure de magnésium, *W. Riemann*, de Breslau, fabrique sous le nom d'*abolithe* un produit qui se rapproche du précédent. La silice amorphe que l'on ajoute ensuite semble jouer le rôle du sable dans le mortier. La masse après trituration doit avoir la consistance d'une bouillie de farine; celle-ci, suivant la température à laquelle on la travaille, acquiert de la consistance plus ou moins rapidement et durcit au bout de six heures. Lorsqu'elle est dans l'état où l'ongle peut encore y laisser une impression, il se produit (notamment lorsqu'on l'emploie sous forme de bouillie pour des ornements) un dégagement de chaleur très-désagréable, qui peut aller jusqu'à 100°. Sous l'eau, la masse durcie perd de sa cohésion, mais se distingue par sa grande élasticité; elle peut être employée pour enduire le plâtre, les murs, le bois.

PLATRE ET CUISSON DU PLATRE

Gypse ou pierre à plâtre. — Le *gypse* ou *pierre à plâtre* (*chaux sulfatée*) est du sulfate de calcium hydraté, qui, d'après la formule $\text{Ca SO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$, se compose pour 100 parties de :

Chaux		32,56
Acide sulfurique	{ Soufre 18,60 } { Oxygène 27,91 }	46,51
Eau		20,93
		100,00

Il fait partie des corps minéraux les plus répandus et il forme, soit seul, soit avec l'*anhydrite* (karsténite, Ca SO_4) des couches et des amas et même quelquefois des masses entières de terrains. Les couches et les amas de gypse appartiennent surtout aux terrains secondaires et à certaines formations tertiaires.

On distingue les espèces suivantes de gypse : 1° le *gypse spathique* (sélénite, gypse lamelleux, chaux sulfatée lamelleuse, gypse en fer de lance), nom sous lequel on comprend aussi bien le gypse en cristaux bien formés que le gypse cristallin lamelleux; 2° le *gypse fibreux* (chaux sulfatée fibreuse), gypse formé de fibres cristallines soyeuses; 3° le *gypse niviforme* (chaux sulfatée niviforme), gypse en petites écailles cristallines; 4° le *gypse grenu* (chaux sulfatée saccharoïde) à texture cristalline plus ou moins finement granuleuse, dont les variétés les plus pures portent le nom d'*albatre*; 5° le *gypse compacte* (chaux sulfatée compacte), masses denses, transparentes à cassure esquilleuse; 6° le *gypse terreux* (chaux sulfatée terreuse).

Propriétés du gypse. — Le gypse se dissout dans 445 parties d'eau à 14°, et dans 420 parties à 20°,5; la solubilité du gypse est augmentée par la présence du sel ammoniac. Le gypse qui a été chauffé jusqu'à poids constant à 120 ou 130°, se dissout (sous forme de sulfate de calcium anhydre) dans 82 litres d'eau, d'après *E. Erlenmeyer*. La manière dont se comporte le gypse sous l'influence de la chaleur est importante à connaître. D'après *Graham*, le gypse chauffé dans le vide jusqu'à 400° en présence d'acide sulfurique perdrait la moitié de son eau et se transformerait en la combi-

naison $\text{CaSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ (avec 12,8 0/0 d'eau), qui ne durcit pas avec l'eau ; mais *Zeidler* a démontré que cette assertion était erronée. Chauffé pendant longtemps à 90°, il perd plus de 15 0/0 d'eau, et à une température plus élevée le reste de l'eau se dégage, ce qui, d'après les recherches approfondies de *Zeidler* (1866), n'a lieu que lorsqu'on élève la température à 170°. Lorsqu'on chauffe le gypse au contact de l'air, il se comporte d'une manière différente ; il commence à perdre de l'eau seulement un peu au-dessus de 100° et ce liquide se dégage complètement au-dessous de 132°. Le gypse privé de la majeure partie de son eau porte le nom de *plâtre* ; il a la propriété de reprendre les deux molécules d'eau qu'il a perdues par la cuisson et de se solidifier⁴. C'est sur cette propriété que repose l'emploi du plâtre pour le moulage et comme mortier. Le plâtre chauffé au-dessus de 204° est *trop cuit*, c'est-à-dire qu'il a perdu la propriété de former une pâte qui durcit immédiatement, lorsque à l'état de poudre on le gâche avec de l'eau. Mais, comme l'ont montré les recherches de *Schott* (1871), il reprend avec le temps cette propriété et donne avec l'eau une masse durcissant lentement. Le gypse acquiert donc au rouge des propriétés hydrauliques.

[Suivant *Gay-Lussac* et d'autres chimistes, la solidification du plâtre gâché avec de l'eau n'est pas due seulement à une hydratation ; elle a aussi pour cause la cristallisation de l'hydrate formé, dont les cristaux microscopiques, en s'enchevêtrant les uns dans les autres au moment de leur formation, donnent une masse solide imprégnée d'une solution de sulfate de calcium ; par la dessiccation, le sulfate dissous donne également des cristaux qui, en cimentant les particules cristallines déjà formées, en augmentent encore l'adhérence. D'après les expériences faites récemment par *E. Landrin* (1874), la prise du plâtre aurait lieu en quelque sorte en trois temps : 1° le plâtre cuit prend au contact de l'eau une forme cristalline ; 2° l'eau qui entoure les cristaux en dissout une certaine quantité ; 3° une partie du liquide s'évapore, un cristal se forme et détermine la prise en masse, de même qu'on fait cesser l'état de sursaturation d'une solution saline par l'addition d'un cristal du sel dissous. Mais [le maximum de dureté du plâtre ne s'acquiert que quand le plâtre a perdu assez d'eau pour correspondre à la formule $\text{SO}_4\text{Ca}, 2\text{H}_2\text{O}$.]

Une des molécules d'eau du gypse est de l'eau saline, aussi peut-elle être remplacée par un sel ; ce fait explique pourquoi la poudre de plâtre cru durcit, lorsqu'au lieu de la gâcher avec de l'eau on la mélange avec la solution du sulfate de potassium, du carbonate de potassium, etc. Le durcissement a lieu plus rapidement qu'avec le plâtre cuit et l'eau pure ; avec le bitartrate de potassium, la solidification a lieu immédiatement. La masse solidifiée ressemble, en ce qui concerne la dureté et l'aspect, au plâtre durci à la manière ordinaire. Lorsqu'on emploie du sulfate de potassium, il se forme un sel double de la formule $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{CaSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$, tandis que le produit ob-

⁴ D'après *Zeidler*, le plâtre de l'industrie, tel qu'il est employé pour la fabrication du stuc et pour le moulage, n'est pas du gypse *anhydre*, mais du gypse avec 1/4 (= 5,27 pour 100) de sa teneur naturelle en eau.

tenu avec le bitartrate de potassium n'est qu'un mélange de cristaux de bitartrate de potassium et de gypse. Le chlorate et le nitrate de potassium, ainsi que les sels de soude, ne produisent pas le durcissement du gypse. Si l'on pulvérise du gypse durci de cette manière, et si on le mélange encore avec une dissolution de carbonate ou de nitrate de potassium, il se solidifie de nouveau. Il est probable que l'on pourra utiliser cette propriété du gypse dans les cas où l'on est obligé d'employer du plâtre vieux ne durcissant pas bien ou même du plâtre trop peu cuit, et, dans ce but, mélanger le plâtre avec une dissolution de carbonate de potassium, au lieu de le gâcher avec de l'eau.

Cuisson du plâtre. — La cuisson que l'on fait subir au gypse ou la *cuisson du plâtre* a pour but de déshydrater complètement cette substance à l'aide de la chaleur. Tous les perfectionnements apportés dans ces derniers temps dans la cuisson du plâtre reposent sur cette observation, que la dureté relative du plâtre cuit et moulé est en raison directe de la dureté du gypse avant la cuisson. Les pierres à plâtre compactes fournissent par conséquent du plâtre dur et compact, tandis que les pierres molles et légères ne donnent que du plâtre mou.

Dans les expériences exécutées en grand par *Payen* sur la cuisson du plâtre, ce chimiste est arrivé aux résultats suivants : *a.* La température la plus basse à laquelle le plâtre peut être cuit encore avantageusement, mais cependant beaucoup plus lentement, est celle de 80°; *b.* Une température de 110 à 120° est suffisante pour lui enlever toute son eau et le cuire complètement dans le sens technique; *c.* Afin de rendre la cuisson uniforme pour toutes les particules de la substance, il est convenable d'employer le gypse en poudre ou en petits morceaux. Dans tous les cas, on a pour but d'obtenir un produit tout à fait homogène, et non un mélange de plâtre mal cuit avec du plâtre bien cuit ou trop cuit. Il reste à savoir, par conséquent, s'il est plus convenable de cuire le plâtre pulvérisé ou en morceaux; dans ce dernier cas, de plus grandes quantités de combustible sont nécessaires. Pour la volatilisation complète de l'eau de cristallisation, une température de 110 à 120° est tout à fait suffisante, mais il faut alors que le plâtre soit à l'état pulvérulent et qu'il soit étendu en couches de 6 à 8 centimètres d'épaisseur; en outre, la surface du plâtre à cuire doit être fréquemment renouvelée par le brassage. C'est pourquoi on s'est servi avec beaucoup d'avantage pour la cuisson du plâtre de la chaleur de la voûte des fours à réverbère ou des fours à carbonisation, dont la chaleur rayonnante peut être élevée jusqu'à 120°, sans augmenter la consommation du combustible. Si l'on ne veut cuire que de petites quantités de plâtre, on met la substance finement moulue dans une chaudière de fer que l'on chauffe sur un petit feu de charbon, et l'on brasse jusqu'à ce que le mouvement ondulatoire de la surface ait cessé, et jusqu'à ce qu'une plaque de verre maintenue au-dessus du plâtre ne se couvre plus de vapeurs aqueuses.

Fours à plâtre. — En grand, on cuit le plâtre dans des *fours à plâtre*; il est à remarquer que généralement, dans cette opération, on ne peut pas, comme dans la cuisson de la chaux, disposer par couches alternatives la

Pierre à plâtre à cuire et le combustible, parce que autrement le plâtre serait réduit à sa surface en sulfure de calcium ($\text{CaSO}_4 + 4\text{C} = \text{CaS} + 4\text{CO}$).

La figure 245 montre une forme de four à plâtre très-simple, mais très-employée; ce four se compose de quatre murs épais A, qui supérieurement soutiennent une voûte percée de plusieurs trous *a, a*. Dans deux murs opposés se trouvent les embrasures de chauffe servant pour l'entretien du feu. Dans le four lui-même, on construit de petites voûtes avec les pierres à plâtre les plus grosses, on met par-dessus le reste du plâtre et on entretient

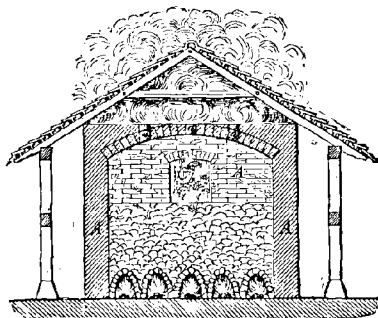


Fig. 245. — Four à plâtre ordinaire.

dans les embrasures un petit feu de bois de bouleau; *b* est une ouverture pour charger et décharger le four; elle est fermée pendant la cuisson.

[Aux environs de Paris, la cuisson du plâtre de Montmartre s'effectue dans des fours à section ovoïde, munis inférieurement d'un foyer à grille, lequel est surmonté d'une voûte en briques réfractaires percée d'un grand nombre d'ouvertures pour le passage de la flamme. Le chauffage a lieu au bois ou à la houille à longue flamme. L'enfournement s'effectue par le gueulard et le défournement par une ouverture ménagée latéralement au niveau de la face supérieure de la voûte.]

Le four à plâtre de *Scanegatty* (fig. 246) offre une disposition très-convenable. L'intérieur est, à une hauteur de 0^m,30 au-dessus du fond, divisé en deux moitiés inégales par la voûte P, P. Le plâtre à cuire est introduit dans le compartiment supérieur, aussi bien par la porte G que par l'ouverture II; ce compartiment est muni d'un certain nombre de carneaux. Le compartiment inférieur est en communication avec le foyer E placé devant le four. Le carneau C vient se terminer dans le cendrier au-dessus de la grille A, sur laquelle se trouve un feu de houille. La flamme arrive par X au-dessous de la voûte P, percée de trous, et entre dans le four par les ouvertures *c, c, c*. Les vapeurs aqueuses qui se dégagent s'échappent par les ouvertures qui se trouvent dans la partie supérieure de la voûte. Un four de ce genre contient environ 54 mètres cubes de plâtre. Comme dans ce four la cuisson du plâtre est plutôt effectuée par l'air chaud que par la flamme, on peut facilement éviter une cuisson trop forte.

Le four à plâtre inventé dans ces derniers temps par *Dumesnil* est construit

d'une manière analogue à celui de *Scanegatti*, mais il offre avec ce dernier des différences essentielles (la figure 247 en représente la coupe horizontale au-dessus de la sole du laboratoire, et la figure 248 la coupe verticale).

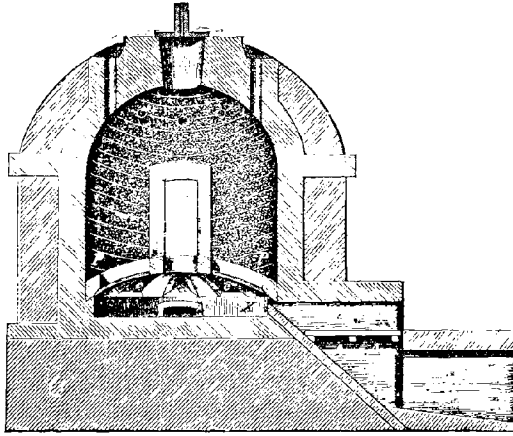


Fig. 246. — Four à plâtre de Scanegatti.

compose d'une partie inférieure qui contient le foyer, et d'un laboratoire situé au-dessus. La première s'étend au-dessous du sol, et se compose du cendrier A avec sa porte B, de la grille C et du foyer D, auquel conduit un

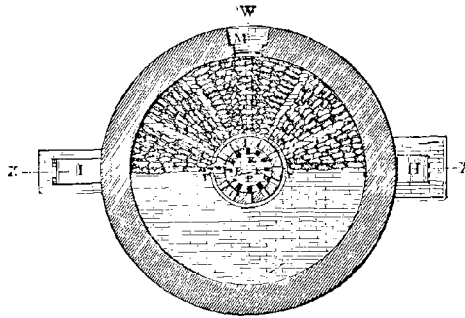


Fig. 247. — Four à plâtre de Dumesnil; coupe horizontale.

canal H. Le foyer est fermé en dessus par une voûte. Latéralement, à la partie inférieure de la voûte, se trouvent douze canaux E, qui partant du foyer s'élèvent en se recourbant, et conduisent l'air chaud dans le laboratoire. I est une excavation dans laquelle le chauffeur descend par l'escalier *gh*, lorsqu'il veut descendre dans le cendrier. Le laboratoire a pour base la maçonnerie J en briques réfractaires. Sa paroi latérale K, cylindrique intérieurement, légèrement conique extérieurement, est formée de deux couches de briques et revêtue extérieurement avec du plâtre. Elle est limitée

en haut par la voûte L, qui porte dans son milieu la cheminée en tôle PP. Cette cheminée est munie d'une clef Q qui peut être manœuvrée au moyen d'une chaîne UU. En outre, autour de la cheminée sont disposés symétriquement quatre petits tuyaux O, que l'on peut fermer au moyen d'un couvercle. Ces tuyaux servent pour rendre la température uniforme dans les différentes parties du four. Dans la paroi du laboratoire sont pratiquées vis-à-vis l'une de l'autre deux ouvertures : l'une M dans la paroi latérale, qui sert pour l'enfournement des couches inférieures du plâtre, ainsi que pour vider le four, et une autre N, qui est destinée à l'introduction des couches supérieures. M peut être fermée par une plaque de fonte munie extérieurement

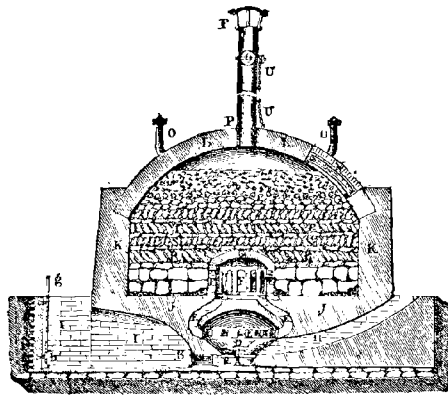


Fig. 248. — Four à plâtre de Dumesnil; coupe verticale.

d'une couverture de briques et N par une porte en tôle forte. Une partie très-importante pour arriver à cuire uniformément le gypse dans toute l'étendue du laboratoire se trouve sur la sole de celui-ci, au-dessus des orifices des canaux E; c'est un tambour cylindrique en argile cuite, ayant intérieurement 1 mètre de diamètre, qui est fermé par en haut par la coupole G, et est muni latéralement de douze ouvertures F de 70 centimètres de haut, par lesquelles passe l'air chaud pour se tamiser dans la masse du plâtre. Pour que la chaleur se distribue uniformément dans le laboratoire, le plâtre à cuire doit y être disposé d'une manière convenable. On arrange les morceaux en séries allant du tambour vers la paroi du laboratoire, et de telle sorte qu'ils soient placés de champ et qu'il reste entre eux des intervalles déterminés. Devant les ouvertures F, on laisse des intervalles plus larges. On fait la deuxième couche avec des morceaux de plâtre que l'on pose aussi de champ transversalement, et au-dessus des séries de la première couche. Au-dessus de la deuxième couche, on en fait une troisième semblable à la première, seulement on évite de faire correspondre verticalement les intervalles de cette couche avec ceux de la première. On continue à charger de cette manière. Ensuite on remplit également l'espace jusque-là laissé libre près de la porte M, et l'on ferme cette porte. On termine le chargement par

l'ouverture N, en disposant les morceaux de plâtre par couches, à une certaine distance les uns des autres, et en réservant toujours les plus petits pour la partie supérieure. Lorsque le chargement est terminé, on met le feu en activité. Pendant les quatre premières heures on entretient le feu doucement; pendant les huit heures suivantes on l'augmente. Au bout de 12 heures on cesse de chauffer; on ferme ensuite toutes les ouvertures et, en même temps, on répand sur la partie supérieure de la masse de plâtre 5 ou 6 mètres cubes de plâtre cru en poudre grossière. On ralentit ainsi beaucoup le tirage dans le four, et sous l'influence de la chaleur existante, la poudre de plâtre cuit également. Lorsque le four a été abandonné au refroidissement pendant 12 heures, on commence à en retirer le plâtre cuit.

[Dans le voisinage des grandes villes, où le bois est toujours cher, on emploie avec avantage pour la cuisson du plâtre la chaleur perdue des fours à coke, que dans ce but on dirige au moyen de canaux dans de grandes chambres établies en arrière des fours et remplies de plâtre en morceaux. On obtient ainsi une température moyenne et peu variable, qui produit une cuisson très-régulière.]

Pulvérisation du plâtre. — Aussitôt que le plâtre est cuit, on le pulvérise, s'il n'a pas été soumis à la cuisson à l'état pulvérulent. La pulvérisation n'offre aucune difficulté, parce que le plâtre est si mou et si friable, qu'il est presque possible de l'écraser entre les doigts. En petit, on écrase le plâtre avec des maillets de bois et ensuite on le tamise. En grand, l'opération s'effectue dans un moulin à pilons, ou dans un moulin à cylindres, ou bien dans un moulin ordinaire avec meules horizontales, qui est disposé comme un moulin à farine, mais qui toutefois n'a pas de blutoir; le plâtre moulu tombe immédiatement du fond de l'archure qui entoure les meules dans des tonneaux placés par-dessous. Après la pulvérisation ou le tamisage, on tasse le plâtre dans des tonneaux secs et on le conserve à l'abri de l'humidité.

Usages du plâtre. — Le plâtre est employé de diverses manières. Le plâtre cru sert quelquefois en morceaux comme *pierre à bâtir*; cependant comme le plâtre n'est que *difficilement soluble* dans l'eau, mais *pas insoluble*, avec le temps il se dissout sous l'influence de la pluie et surtout de l'humidité. Aussi cette application du plâtre est-elle avec raison défendue par l'autorité. Le gypse compacte à grains fins, surtout le blanc, est employé pour confectionner des objets sculptés, des objets tournés et polis et des motifs d'ornements pour la décoration des édifices. A Florence on fait avec l'albâtre de Volterra des vases d'une grande beauté. La même matière sert pour la fabrication des perles romaines. On fait aussi avec la variété fibreuse du gypse des colliers, des pendants d'oreilles et des bracelets, en cherchant à augmenter son éclat chatoyant par la taille convexe. On emploie quelquefois le gypse fibreux pour faire du sable à poudrer, le gypse spathique pour polir et pour nettoyer les objets d'argent. Le gypse en poudre fine sert aussi pour la préparation des couleurs de pastel et de certaines pâtes de porcelaine. Le plâtre cru est en outre employé pour transformer le carbonate d'ammonium en sulfate. Le gypse contient 46,5 p. 100 d'acide sulfurique et

18,6 p. 100 de soufre; on a cherché à isoler ces deux corps du gypse (voyez p. 449 et 486). Le plâtre, aussi bien à l'état cru qu'à l'état cuit, est l'objet d'une application très-importante en agriculture; il sert comme engrais principalement pour les prairies, le trèfle et autres plantes fourragères et légumineuses.

On admettait autrefois que l'action favorable du plâtre sur la végétation tenait à ce que cette substance absorbait l'ammoniaque, qui dans un sol non plâtré se volatiliserait. Le carbonate d'ammonium, qui se dégage pendant la décomposition putride, ainsi que celui qui est contenu dans l'atmosphère, seraient fixés et au contact du gypse ils se décomposeraient en donnant naissance à du sulfate d'ammonium et à du bicarbonate de calcium. Cette explication de l'action du plâtrage n'est pas suffisante. Les recherches de *W. Mayer* ont montré que le sol arable, par l'intermédiaire de son argile, de son oxyde de fer, etc., fixe l'ammoniaque beaucoup mieux et en plus grande quantité que le plâtre. On considère comme suffisante une dose de 250 kilogr. pour le plâtrage d'un acre anglais; en supposant que tout le plâtre soit utilisé et serve à la fixation du carbonate d'ammonium, il ne pourrait pas cependant fixer plus de 135 kilogr. de ce sel; tandis que les expériences de *Mayer* montrent qu'il y a dans une espèce de terre de la Havane 11,350 kilogr. d'ammoniaque fixée et dans un sol calcaire de Schleissheim, près de Munich, 1900 kilogr. Il résulte des nouvelles recherches de *v. Liebig* (1863) que le plâtre favorise la végétation parce qu'il abandonne une partie de sa chaux et qu'il prend en échange de la magnésie et de la potasse; le plâtre facilite la diffusion de ces corps dans le sol. En outre, il faut se rappeler que la poudre de plâtre, même celle du plâtre cru, mise en contact avec des dissolutions de certains sels de potasse, se prend en une masse dans laquelle le potassium est contenu sous une forme difficilement soluble (à l'état de sel double d'après *Schott*), et cette propriété du plâtre ne saurait être prise en trop grande considération pour l'établissement d'une théorie du plâtrage.

Moulages en plâtre. — L'emploi du plâtre cuit pour *mouler* et pour *prendre des empreintes*, dans le but d'imiter et de multiplier des objets, est une très-jolie application de ce corps. On se sert dans ce but d'une bouillie claire composée de 1 partie de plâtre et de 2 parties et demie d'eau; bien que le plâtre ne perde par la cuisson qu'environ 20 p. 100 d'eau, il est cependant encore en état de donner une pâte dure avec 2 parties et demie d'eau, parce que le reste de l'eau est emprisonné entre les cristaux de gypse qui prennent naissance ($\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$). Le durcissement du plâtre bien cuit a lieu en 1 ou 2 minutes et avec un léger échauffement. Le *moulage en plâtre* est plus ou moins difficile suivant la forme des objets. Les moules employés sont fréquemment faits avec le plâtre lui-même et ils sont humectés avec de l'huile pour empêcher l'adhérence du plâtre que l'on y coule. Pour éviter l'incommodité des moules durs on emploie aussi des moules élastiques en gélatine. On se sert souvent de moules de plâtre comme modèles pour le moulage du zinc et de la fonte ou pour la reproduction des objets par la galvanoplastie, ainsi que dans la fabrication de la porcelaine et de la

faïence, etc. Entre autres usages, le plâtre coulé est aussi employé pour recouvrir le fond des tonneaux contenant de l'huile. En chirurgie, le plâtre est employé dans le traitement des fractures. Lorsque la coaptation des extrémités osseuses a été effectuée, on entoure le membre avec une bande imprégnée de plâtre gâché, et au bout de peu de temps on obtient une enveloppe dure qui empêche l'écartement des fragments osseux.

Pour retarder le durcissement du plâtre, on y ajoute de la gélatine qui, outre une dureté plus grande, lui communique un certain degré de transparence et un aspect analogue à celui du marbre. Le plâtre, ainsi mélangé, est surtout employé pour la confection de motifs de décoration architecturale, et il est connu sous le nom de *stuc*. Dans ce but, le plâtre est gâché avec une dissolution de colle forte, à laquelle on a ajouté une petite quantité d'une dissolution de sulfate de zinc, et il est dans cet état appliqué sur la maçonnerie. Après la dessiccation, l'enduit est poli avec la pierre ponce. Sur la surface sèche, on applique une nouvelle couche de plâtre, que l'on a gâché avec une solution de colle forte plus concentrée, on polit ensuite avec du tripoli et un bouchon de toile la surface complètement sèche, et on enduit celle-ci avec de l'huile d'olive. Pour avoir du stuc coloré, on gâche le plâtre avec des couleurs, comme du colcothar, du noir de fumée, de l'indigo, du minium, etc.; pour imiter avec le stuc les marbres diversement colorés, on fait des galettes de stuc de couleurs différentes, on les place les unes sur les autres, et l'on coupe ensuite la pile par tranches, que l'on applique sur la surface que doit recouvrir l'enduit. *Kuhlmann*, recommande l'emploi d'une solution de manganate de potassium, avec laquelle on gâche le gypse, pour obtenir des pierres artificielles d'une très-belle couleur. Un mélange de plâtre fin et de gypse spathique donne avec une solution de colle-forte un produit très-employé depuis quelque temps sous le nom de *scaliogla* (de scaglia, écaille) pour l'ornementation.

Le sulfate de calcium (notamment celui que l'on prépare artificiellement, sous le nom d'*annaline* [*pearl hardening*], en précipitant une solution de chlorure de calcium par l'acide sulfurique) est aussi employé en grande quantité dans la fabrication du papier, comme succédané minéral du chiffon (comme remplissage); on s'en sert aussi dans l'apprêt des tissus. Pour ce dernier emploi, on prépare quelquefois un plâtre alumineux, en arrosant avec 200 ou 250 litres d'eau 40 kilogr. d'alun et 20 kilogr. de chaux caustique, brassant avec soin et abandonnant le tout pendant environ 24 heures. Il se forme un mélange de sulfate et d'aluminate de calcium, tandis que du sulfate de potassium reste en dissolution.

Durcissement du plâtre. — Le plâtre peut être *durci* de différentes manières. Une des plus anciennes méthodes consiste à gâcher le plâtre cuit avec des dissolutions de colle forte ou de gomme arabique et à plonger les objets moulés et desséchés dans ces dissolutions. Plus tard on a proposé pour obtenir le *plâtre aluné* ou *stuc français*, de plonger les objets de plâtre dans une dissolution de 600 grammes d'alun dans 3 litres d'eau, de les y laisser 15 ou 30 minutes, de les en retirer et de verser sur l'objet refroidi

de la dissolution d'alun, de manière qu'il soit recouvert d'une couche de cristaux ; on le laisse sécher, on le polit avec du papier sablé et enfin on lui donne le dernier poli avec un morceau de drap humide. Ce procédé a été ensuite simplifié de la manière suivante : on imbibe avec une solution d'alun les morceaux de plâtre tels qu'ils sortent du four, ou bien on gâche le plâtre cuit pulvérisé avec une solution d'alun, et après la dessiccation, on lui fait subir une nouvelle cuisson. Le plâtre aluné pulvérisé se solidifie aussi facilement que le plâtre ordinaire. Le produit n'acquiert toute sa dureté que lorsque, au lieu d'eau, on emploie une solution d'alun pour le gâcher. Les objets de plâtre préparés d'après ce procédé prennent, après la dessiccation complète, la dureté et la transparence du marbre et de l'albâtre. La dureté n'est diminuée ni par l'eau froide, ni par l'eau bouillante. [Il résulte d'expériences effectuées récemment (1874) par *E. Landrin*, que le plâtre aluné ne renferme pas d'éléments étrangers au plâtre naturel et que l'alun a simplement pour effet, par son acide sulfurique, de convertir en sulfate le carbonate de calcium contenu dans la pierre à plâtre. Sur ces données *Landrin* a basé un procédé extrêmement simple pour la préparation des stucs, procédé qui consiste à tremper pendant 15 minutes environ le plâtre cru dans de l'eau contenant 8 à 10 p. 100 d'acide sulfurique, et à le soumettre ensuite à la cuisson comme à l'ordinaire.] Le *ciment de Paros* est du plâtre durci par le *borax* ; dans ce but, on imbibe complètement les morceaux de plâtre cuit avec une dissolution de 1 partie de borax dans 9 parties d'eau. on les chauffe au rouge pendant six heures et on les pulvérise. On obtiendrait encore un meilleur résultat si on ajoutait à cette dissolution 1 partie de bitartrate de potassium et une quantité d'eau deux fois plus grande.

Le durcissement du plâtre avec une *solution de verre soluble* est d'une exécution difficile ; le plâtre broyé avec une solution de verre soluble se prend immédiatement en masse et pendant la dessiccation il se produit de nombreuses efflorescences de sulfate de potassium ou de sodium ; après la dessiccation, la masse est à peine plus dure que le plâtre ordinaire. Des objets en plâtre ne peuvent pas par conséquent être imprégnés d'une solution de verre soluble, pour être rendus plus durs, parce que la prise en masse de la couche superficielle du plâtre s'oppose à la pénétration du liquide. On obtient de meilleurs résultats avec l'anhydrite ou avec le plâtre très-cuit qui se comporte comme ce minéral. *Knauer et W. Knop* (1865) ont combiné le verre soluble de potassium avec le caséinate de potasse pour durcir le plâtre. Dans ces derniers temps, on a aussi recommandé dans le même but l'*acide hydrofluosilicique* (libre ou sous forme de fluosilicure de potassium). Le durcissement du plâtre est retardé (d'après *C. Puscher*), si l'on ajoute à la poudre du plâtre cuit 2 ou 4 p. 100 de poudre de racine de guimauve et si l'on réduit le mélange en pâte avec 40 p. 100 d'eau.

Les méthodes qui ont pour but de durcir le plâtre non pas en y ajoutant un autre corps, mais en le traitant d'une manière particulière, se distinguent essentiellement des précédentes. A ces méthodes appartient le procédé de *Fissot*, qui cependant ne convient que pour la transformation des blocs

de gypse en pierres durcies artificiellement destinées aux constructions; d'après ce procédé, on donne au bloc de gypse brut la forme que l'on désire, on l'introduit dans un four, après la cuisson on le laisse refroidir et on le plonge ensuite dans l'eau pendant 1 demi-minute; lorsqu'il a été exposé à l'air pendant quelques secondes, on le plonge de nouveau dans l'eau pendant 1 ou 2 minutes; après ce traitement, il acquiert à l'air une grande dureté. Ce procédé semble reposer sur une augmentation d'adhérence entre les molécules par cristallisation. Des objets de plâtre complètement achevés et secs imbibés avec de l'acide stéarique ou de la paraffine (d'après *Angerstein*), qu'il est convenable de dissoudre préalablement dans l'éther de pétrole, acquièrent un certain degré de transparence et se laissent bien polir par frottement, de manière à ressembler à l'écume de mer imbibée de cire. Comme ici il est indispensable que le plâtre soit tout à fait pur et comme d'ailleurs le procédé ne peut être employé que pour de petits objets, il vaut beaucoup mieux se servir de gypse spathique, que l'on préserve des impuretés qui pourraient le souiller pendant la cuisson. Pour donner à la pâte un aspect chaud, on communique à la paraffine ou à l'acide stéarique une coloration jaune rougeâtre faible en y ajoutant un peu de gomme-gutte et de sang-dragon. On a proposé récemment pour recouvrir les objets de plâtre une dissolution de cire dans le sulfure de carbone. Le plâtre délayé dans l'eau et mélangé avec de la chaux grasse ordinaire rend celle-ci hydraulique. C'est sur cette propriété que repose la préparation du plâtre-ciment, et notamment du mortier séléniteux de *Scott* (voy. p. 813 et 817).

APPENDICE

FABRICATION INDUSTRIELLE DE LA BARYTE, DU CHLORURE ET DU SULFATE DE BARYUM

[Le calcium, le strontium et le baryum forment, dans la classification des métaux, le groupe des alcalino-terreux, c'est pour cela que nous plaçons ici, sous forme d'appendice, à la suite de l'histoire des composés du calcium, celle des *combinaisons barytiques* qui offrent de l'importance au point de vue industriel.

Baryte. — L'extraction du sucre des mélasses par la baryte était à peu près la seule application industrielle de ce corps, lorsque *P. Lagrange* fit connaître, en 1875, un procédé d'épuration des sirops de sucre basé sur l'emploi simultané de l'hydrate de baryte et du phosphate d'ammonium¹ (voy. t. II, *Fabrication du sucre*). Depuis cette époque, la fabrication en grand de la baryte a acquis une certaine importance, et elle est effectuée maintenant sur une grande échelle par la *Société de produits chimiques de Comines et d'Asnières*. L'établissement de *Tilloy-Delaume*, à Courrières (Pas-de-Calais), qui est le seul en France où l'on s'occupe du traitement des mélasses par la baryte, fabrique également cette terre alcaline, mais exclusivement pour sa consommation.

¹ [La préparation industrielle du phosphate d'ammonium a été décrite page 566.]

Il existe dans la nature deux combinaisons barytiques tout à fait convenables pour la préparation de la baryte, ce sont : le carbonate de baryum ou withérite, $BaCO_3$, et le sulfate de baryum ou spath pesant, $BaSO_4$. La withérite se rencontre en France, en Belgique, mais surtout et en grande abondance dans le nord de l'Angleterre. Pour préparer la baryte avec ce minéral, on le chauffe dans des fours après l'avoir mélangé avec 10 p. 100 de charbon, afin de faciliter l'élimination de l'acide carbonique ; mais la décomposition complète du carbonate exigeant une température très-élevée, à laquelle les fours ne peuvent résister, on a dû renoncer à l'emploi de la withérite, et on se sert maintenant du spath pesant, qui est moins coûteux et donne facilement toute la baryte combinée à l'acide sulfurique.

Le spath pesant ou sulfate de baryum naturel, le vrai minéral qui doit servir de base à la préparation industrielle de la baryte, se trouve en France, dans les départements de la Loire et du Puy-de-Dôme, en Saxe, en Bohême, en Hongrie, dans le Tyrol, en Styrie et en Sibérie. Voici comment on procède avec le spath pesant dans l'usine de Comines. Le sulfate de baryum arrive à l'usine en blocs, tel qu'il est extrait des mines. On le pulvérise à l'aide d'un broyeur Karr, puis on le mélange avec du coke ou de la houille dans la proportion de 20 p. 100. Le mélange étant effectué, on le calcine dans un four à gaz analogue aux fours *Siemens*, dont la sole est une vaste cuvette formée de pierres réfractaires de 20 centimètres d'épaisseur. Pendant toute la durée de la calcination, on brasse sans cesse le mélange. Au bout de six heures, le sulfate de baryum est réduit et transformé en sulfure ; on procède alors au défournement de la masse aussi rapidement que possible. Le produit est reçu dans des chariots parfaitement clos et à bascule, qui le conduisent et le versent dans les cuves à lessiver contenant de l'eau et munies d'agitateurs mécaniques et de tubes de vapeur. Une fois les cuves chargées, on ouvre les robinets de vapeur et on met les agitateurs en mouvement. On arrête l'opération quand ce liquide marque 25° B. environ, on laisse le dépôt se former et l'on décante rapidement la liqueur dans les cuves à désulfuration, où sont également reçues les eaux de lavage du résidu, après concentration à 25° B. Tous ces liquides, colorés en jaune, sont au point de vue chimique assez complexes ; ils renferment de l'hydrate de baryte avec $9H_2O$, du protosulfure de baryum avec $6H_2O$, du bisulfure de baryum et du sulphydrate barytique. Pour éliminer le soufre de ces différentes combinaisons, on introduit dans les cuves à désulfurer, munies de serpentins à vapeur et d'agitateurs mécaniques, 200 kilogr. d'oxyde de zinc par 35 hectolitres d'eaux sulfureuses marquant 25° B. On fait bouillir le mélange en l'agitant continuellement, et l'opération est terminée quand une goutte de la liqueur limpide ne noircit plus au contact de l'acétate de plomb basique. On obtient ainsi du sulfure de zinc insoluble et un liquide contenant en dissolution de l'hydrate de baryte. L'oxyde de zinc étant légèrement soluble dans les liqueurs alcalines, la solution barytique en retient toujours quelques traces ; mais à cause de l'insolubilité de l'oxyde de zinc dans le sucre, il est préférable de n'avoir dans la baryte destinée à l'épuration des

sirops que quelques traces de cette base, plutôt que d'y laisser du sulfure de baryum non décomposé. On laisse reposer la liqueur, qui marque 25° ou 24° B., puis on l'envoie dans des cristallisoirs; quand elle ne marque plus, étant froide, que 4° à 5° B., on la soutire pour l'évaporer de nouveau à 24° B., puis on laisse égoutter les cristaux ou bien on les soumet au turbinage. Le produit ainsi obtenu est de l'hydrate de baryte avec 9 H²O, qu'on embarrille immédiatement. Le précipité de sulfure de zinc est lavé aussi complètement que possible, puis soumis au grillage dans des fours analogues à ceux employés pour les pyrites; il se dégage de l'acide sulfureux, et l'oxyde de zinc, ainsi régénéré, peut de nouveau rentrer dans la fabrication et servir à éliminer le soufre du sulfure de baryum.

Le sucre de canne se combine avec la baryte et forme avec elle un sel, le *saccharate de baryum* C¹²H²²O¹¹, BaO, qui est insoluble dans l'eau, même à l'ébullition, et dont le sucre peut être séparé par l'acide carbonique. C'est sur ces réactions que reposent les procédés indiqués par *Dubrunfaut* et de *Massy* pour la défécation des jus sucrés et l'extraction du sucre des mélasses (voy. t. II, *Fabrication du sucre*).

Chlorure de baryum. — Plusieurs méthodes ont été indiquées pour la préparation industrielle du chlorure de baryum. Nous citerons les suivantes.

Kuhlmann, qui a le premier fait entrer dans l'industrie les composés barytiques, calcine dans un four à réverbère un mélange de spath pesant, de charbon et de chlorure de manganèse (résidu de la préparation du chlore, dont on a préalablement saturé l'acide en excès avec de la craie ou de la withérite). Le fourneau dans lequel s'effectue la calcination est muni de deux soles disposées l'une au-dessus de l'autre et chauffées par le même feu. On place d'abord des résidus de chlore sur la sole supérieure, jusqu'à ce qu'ils acquièrent un degré de concentration suffisant. On les descend alors sur la sole inférieure, qui est en fonte, et là on les mêle intimement avec le spath pesant et le charbon. On remue continuellement, et lorsque la masse s'est transformée en une pâte ferme, on l'attire avec un râble sur la partie antérieure du four, où la chaleur est la plus élevée, et on l'y chauffe au rouge pendant une heure. Elle devient demi-fluide et cesse de dégager de l'oxyde de carbone; à ce moment on la retire du four. Le produit de cette opération, qui est essentiellement formé de chlorure de baryum, de sulfure de manganèse et de sulfure de fer, est lessivé à l'eau chaude, et la solution ainsi obtenue laisse déposer des cristaux qui généralement sont déjà du chlorure de baryum pur.

Une autre méthode pour préparer le chlorure de baryum consiste à chauffer dans un creuset du sulfate de baryum en poudre fine, du chlorure de calcium anhydre et du charbon. Il se forme du sulfure de calcium et du chlorure de baryum, et de l'oxyde de carbone se dégage. Le produit calciné est ensuite lessivé avec de l'eau. Afin d'éviter, pendant le lessivage, la formation du sulfhydrate de calcium soluble, qui nuit à la pureté du chlorure, *Godin* ajoute au mélange du carbonate de calcium. La chaux caustique qui se produit alors forme, avec le sulfure de calcium, un oxysulfure insoluble.

Enfin, dans les localités où la withérite est à bon marché, le chlorure de

baryum peut être avantageusement préparé avec ce minerai. Après l'avoir réduit en poudre, on le met dans de l'acide chlorhydrique, et lorsque la dissolution s'est opérée, on fait digérer pendant quelque temps avec un excès de carbonate de baryum, afin d'enlever au liquide le fer qu'il pourrait contenir. On évapore ensuite la liqueur jusqu'à cristallisation. Les chlorures de strontium et de calcium, plus solubles que celui de baryum, restent dans les eaux mères.

Le chlorure de baryum, $Ba\ Cl$, se présente sous forme de petites lamelles rhomboïdales ; il constitue [maintenant le point de départ pour la préparation des autres sels barytiques, et il est lui-même employé à divers usages, entre autres pour empêcher l'incrustation des chaudières à vapeur par les eaux sulfatées. Parmi les composés barytiques que l'on prépare avec le chlorure de baryum nous ne mentionnerons que le sulfate, dont l'industrie fait aujourd'hui une énorme consommation.

Sulfate de baryum. — Le sulfate de baryum, $Ba\ SO_4$, préparé artificiellement en décomposant le chlorure de baryum par l'acide sulfurique, est désigné dans le commerce sous les noms de *blanc permanent*, de *blanc fixe*, de *blanc de baryte*. Sous cette forme, il constitue une excellente couleur pour la peinture en détrempe, qui ne peut être remplacée par le sulfate naturel ; en effet, celui-ci, à cause de sa structure cristalline, ne couvre pas suffisamment, même lorsqu'il est très-divisé, et il ne saurait rivaliser avec la céruse. La qualité du blanc permanent, la finesse de son grain, dépendent essentiellement du degré de dilution de la solution de chlorure de baryum et de l'acide sulfurique. D'après *Kuhlmann*, le meilleur produit s'obtient avec une solution de chlorure de baryum concentrée à 24 ou 25° B., que l'on précipite à froid par de l'acide sulfurique à 30° B. On obtient ainsi de l'acide chlorhydrique à 6° B. On lave le précipité, qui est fin et lourd, jusqu'à ce que l'eau de lavage n'ait plus de réaction acide, et on le livre au commerce en pâte renfermant 30 à 32 pour 100 d'eau, ou en pains séchés à l'air.

Le blanc fixe se forme aussi indirectement dans la préparation d'un grand nombre de produits chimiques : dans la fabrication de la soude caustique avec le sel de Glauber et la baryte caustique (voy. p. 432), dans la préparation de l'acide azotique par décomposition de l'azotate de baryum par l'acide sulfurique (voy. p. 323), dans la préparation du salpêtre par le chlorure de baryum (voy. p. 310), etc.

Les usages du blanc fixe deviennent de plus en plus nombreux. Il est très-utile dans la fabrication du papier glacé et de celui des cartes à jouer. En Amérique, on emploie beaucoup le blanc fixe dans la confection des faux-cols en papier. Il sert aussi dans la papeterie comme matière de remplissage, surtout pour les papiers écolier de qualité supérieure. Le blanc fixe broyé à l'huile couvre très-peu, mais il en est tout autrement lorsqu'il est mélangé avec son poids de blanc de zinc.]

TABLE ANALYTIQUE

DES MATIÈRES CONTENUES DANS LE TOME PREMIER

CHAPITRE PREMIER

MÉTALLURGIE CHIMIQUE, ALLIAGES ET PRÉPARATIONS MÉTALLIQUES

(PAGES 1 A 265)

Généralités, 1. — Définition du mot métallurgie, 1. — Minerais, 2. — Préparation mécanique, 2. — Préparation préliminaire, 3. — Réduction, 4. — Mélange pour la fusion, 5. — Produits métallurgiques, 5. — Scories, 5. — Valeur des métaux les plus importants, 6.

Fer, 7. — État naturel, 7. — a. *Fer brut ou fonte*, 11. — Extraction du fer, 11. — Théorie de l'extraction, 11. — Procédé du haut fourneau, 12. — Description du haut fourneau, 12. — Soufflerie, 14. — Marche de la fusion, 15. — Réactions chimiques à l'intérieur du haut fourneau, 16. — Distribution de la température dans le haut fourneau, 18. — Emploi des gaz du gueulard pour la préparation du sel ammoniac, 19. — Scories du haut fourneau ou laitier, 19. — Fer brut ou fonte, 19. — Fonte blanche, 20. — Ferromanganèse, 21. — Fonte grise, 22. — Composition de la fonte, 25; α . *Fonte grise*, 25; β . *Fonte miroitante*, 24; γ . *Floss à fleurs et fonte poreuse*, 24. — Statistique de la production de la fonte, 25. — *Moulage de la fonte*, 26. — Moulage en première et en seconde fusion, 26. — Cubilot, 26. — Four à réverbère, 27. — Moules, 27. — Recuit, 29. — Fonte émaillée, 30. — b. *Fer ductile*, 30. — 1. Extraction directe du fer ductile, 30. — 2. Fabrication du fer ductile par affinage de la fonte, 32. — Affinage au charbon de bois ou affinage au petit foyer, 33. — Affinage suédois, 35. — Puddlage ou affinage au four à réverbère, 35. — Finage, 35. — Four à puddler, 37. — Théorie du puddlage, 38. — Emploi du gaz, 39. — Procédé d'Ellershausen, 40. — Four rotatif de Danks, 40. — Four rotatif de Pernet, 42. — Transformation du fer ductile en fer marchand, 42. — Corroyage du fer puddlé, 43. — Fabrication de la tôle, 44. — Fabrication du fil de fer, 44. — Propriétés du fer ductile, 46. — Production du fer ductile en France, 47. — c. *Acier*, 47. — Fabrication de l'acier, 48. — I. Acier d'affinage, 48. — 1^o Acier d'affinage au feu de charbon de bois (acier brut, acier naturel, acier de forge), 48. — 2^o Acier d'affinage au four à réverbère ou acier puddlé, 49. — 3^o Acier Bessemer, 50. — 4^o Acier d'Uchatius et acier de Martin, 54. — 5^o Acier de Heaton, 55. — II. Acier de carburation, 55. — Acier corroyé, 57. — Acier fondu, 57. — III. Acier de fonte et de fer ductile, 59. — Acier phosphoreux, 60. — Métal à canon de Frémy, 60. — Trempe en paquet, 60. — Propriétés de l'acier, 61. — Acier damassé, 62. — Composition de l'acier, 63. — Gravure sur acier, 64. — État actuel de l'industrie de l'acier, 64. — Nomenclature des produits ferreux malléables, 65.

PRÉPARATIONS DE FER, 66. — Sulfate de fer, 66. — Préparation du sulfate de fer, 66. — Usages du sulfate de fer, 68. — Minium de fer, 68. — Prussiate jaune de potasse, 68. — Usages du prussiate jaune de potasse, 72. — Prussiate rouge de potasse, 72. — Cyanure de potassium, 73. — Bleu de Prusse, 74. — Préparation du bleu de Prusse, 75. — Bleu de Turnbull, 76. — Préparation du bleu de Prusse avec les produits secondaires de la fabrication du gaz de houille, 76. — Bleu de Prusse soluble, 77. — Propriétés et usages du bleu de Prusse, 77.

Cobalt, 78. — Cobalt métallique, 78. — Couleurs de cobalt, 78. — Smalt, 79. — Speiss, 80. — Usages du smalt, 80. — Bleu de cobalt, 80. — Cœruleum, 81. — Vert de Rinnmann, 81. — Protoxyde de cobalt, 81. — Protoxyde de cobalt chimiquement pur, 82. — Nitrite de cobalt et de potassium, 82. — Bronze de cobalt, 82.

Nickel, 85. — État naturel du nickel, 85. — Extraction du nickel, 84. — I. Fonte de concentration des minerais de nickel, 84. — II. Préparation du nickel ou d'un alliage de

cuivre et de nickel, 86. — Méthodes de Christoffe et Bouilhet, 89. — Propriétés du nickel, 89. — Production du nickel, 90.

Cuivre, 90. — État naturel du cuivre, 90. — Extraction du cuivre, 92. — I. Extraction du cuivre des minerais sulfurés, 92. — A. Réduction des minerais sulfurés dans le fourneau à cuve, méthode continentale, 93. — Grillage des minerais, 94. — Fonte pour matte, 94. — Grillage de la matte, fonte de concentration, 95. — Fonte pour cuivre noir, 95. — Raffinage du cuivre noir, 96. — Liquation, 97. — Cuivre malléable, 98. — B. Réduction des minerais sulfurés dans le four à réverbère, méthode anglaise, 98. — Grillage des minerais, 99. — Fonte des minerais grillés, 100. — Grillage de la matte bronze, 101. — Fonte de la matte bronze grillée, 101. — Rôtissage pour cuivre brut ou noir, 102. — Raffinage du cuivre noir, 102. — II. Extraction du cuivre des minerais oxydés, 102. — Traitement des minerais de cuivre d'après Rivot et Phillips, 103. — III. Traitement du cuivre natif, 105. — IV. Extraction du cuivre par voie humide, 103. — Cuivre réduit par un courant galvanique, 105. — Propriétés du cuivre, 105. — Production du cuivre, 106.

ALLIAGES DU CUIVRE, 107. — I. Bronze, 107 (métal des cloches, 108; métal des canons, 108; bronze statuaire, 109; bronze monétaire, 110; bronze phosphoreux, 110; bronze manganesé, 111; bronze d'aluminium, 112). — II. Laiton, 113 (tombac, 114; or en feuilles, 114; métal d'Aich, 115; stermométal, 115; métal de Muntz, 115). — Couleurs de bronze, 115. — III. Argentan, 115 (alfénide, 116; métal de Christoffe, 117; alpaka, 117; tiers-argent, 117). — Monnaies de nickel, 117. — Cuivre blanc de Sulh, 117. — Amalgame de cuivre, 117.

PRÉPARATIONS DE CUIVRE, 118. — Sulfate de cuivre, 118. — Préparation du sulfate de cuivre, 118. — Vitriol de Salzbourg, 119. — Usages du sulfate de cuivre, 119. — Couleurs de cuivre, 120. — Vert de Brunswick, 120. — Bleu de Brême ou vert de Brême, 120. — Vert de Casselmann, 123. — Vert minéral et bleu minéral, 123. — Bleu à l'huile, 124. — Vert de Schweinfurt, 124. — Stannate de cuivre, 125. — Bleu égyptien, 125. — Vert-de-gris, 126.

Plomb, 127. — État naturel du plomb, 127. — Extraction du plomb, 128. — Méthode par précipitation, 129. — Méthode par grillage et réaction, 131. — Méthode par grillage et réduction, 132. — Plomb d'œuvre, 132. — Propriétés du plomb, 133. — Usages du plomb métallique, 133. — Fabrication du plomb de chasse, 134. — Alliages du plomb, 135. — Statistique de la production du plomb, 135.

PRÉPARATIONS DE PLOMB, 136. — Oxyde de plomb, 136. — Minium, 137. — Peroxyde de plomb, 138. — Acétate de plomb, 138. — Céruse, 139. — Préparation de la céruse d'après la méthode hollandaise, 139; d'après la méthode allemande ou des chambres, 140; d'après la méthode anglaise, 141; d'après la méthode française, 141. — Méthodes diverses, 145. — Théorie de la fabrication de la céruse, 144. — Céruse de Pattinson, 144. — Propriétés de la céruse, 145. — Falsifications de la céruse, 146. — Usages de la céruse, 146.

COMPOSÉS CHROMIQUES, 147. — Fer chromé, 147. — Chromates de potassium, 147. — Usages du chromate de potassium, 149. — Chromates de plomb, 150. — Jaune de chrome, 150. — Rouge et orange de chrome, 151. — Chromates divers, 152. — Oxyde de chrome (vert de chrome), 152. — Vert de Guignet, 153. — Vert d'Arnandon, 153. — Vert de Mathieu-Plessy, 153. — Vert-turquoise, 153. — Vert Dingler, 153. — Alun de chrome, 154. — Chlorure de chrome, 154.

Étain, 154. — État naturel de l'étain, 154. — Extraction de l'étain, 155. — Production de l'étain, 157. — Propriétés de l'étain, 157. — Usages de l'étain, 157. — Étamage, 159. — Étamage du cuivre, 159. — Étamage du laiton, 159. — Étamage de la tôle, 159. — Moiré métallique, 160.

PRÉPARATIONS D'ÉTAİN, 160. — Or mussif, 160. — Sel d'étain, 161. — Stannate de sodium, 162. — Bichlorure d'étain, 162. — Pinksalt, 162.

Bismuth, 163. — État naturel du bismuth, 163. — Extraction du bismuth, 163. — Purification du bismuth du commerce, 165. — Propriétés du bismuth, 165. — Usages du bismuth, 165. — Alliages du bismuth, 165. — Production du bismuth, 166.

Zinc, 166. — État naturel du zinc, 166. — Extraction du zinc, 167. — Distillation du zinc dans des moules, système silésien, 168. — Distillation du zinc dans des tubes, système belge, 169. — Distillation du zinc dans des creusets, système anglais, 170. — Réduction de la blende, 171. — Propriétés du zinc, 171. — Usages du zinc, 173. — Production du zinc, 173.

PRÉPARATIONS DE ZINC, 174. — Blanc de zinc, 174. — Sulfate de zinc, 176. — Chromate de zinc, 177. — Chlorure de zinc, 177. — Sel à souder, 178. — Oxychlorure de zinc, 178.

Cadmium, 179. — État naturel, propriétés, extraction et usages du cadmium, 179. — Alliage de Wood, 179. — Sulfure de cadmium, 180.

Antimoine, 180. — État naturel de l'antimoine, 180. — Extraction de l'antimoine, 180. — Propriétés de l'antimoine, 185. — Noir de fer, 185. — Alliages de l'antimoine, 185.

PRÉPARATIONS D'ANTIMOINE, 184. — Oxyde d'antimoine et acide antimonique, 184. — Sulfure d'antimoine, 184. — Jaune de Naples, 184. — Jaune d'antimoine, 185. — Cinabre d'antimoine, 185.

Arsenic, 186. — État naturel, préparation et propriétés de l'arsenic, 186. — Acide arsénieux, 186. — Acide arsénique, 187. — Sulfures d'arsenic, 188; réalgar, 188; orpiment, 188. — Jaune royal, 189. — Rusma, 189. — Prix des préparations arsenicales, 189.

Mercure, 189. — État naturel du mercure, 189. — Extraction du mercure, 190. — Procédé d'Ildria, 190. — Procédé d'Almaden, 192. — Procédé de Vall'alta, 193. — Extraction du mercure par décomposition du cinabre au moyen de fondants, 193. — Extraction du mercure du cinabre par voie humide, 195. — Propriétés et usages du mercure, 196.

PRÉPARATIONS DE MERCURE, 196. — Bichlorure de mercure, 196. — Cinabre, 197. — Mercure fulminant, 198. — Capsules, 199.

Platine, 200. — Mine de platine, 200. — Production du platine, 201. — Extraction du platine, 202. — Propriétés et usages du platine, 204. — Alliages du platine, 205. — Chlorure de platine et d'élain, 205.

Argent, 206. — État naturel de l'argent, 206. — Extraction de l'argent, 207. — Extraction par amalgamation, 207. — Amalgamation européenne, 207. — Amalgamation américaine, 210. — Méthode d'Augustin, 211. — Extraction de l'argent des résidus de grillage des pyrites, 211. — Méthode de Ziervogel, 212. — Autres méthodes pour l'extraction hydrométallurgique de l'argent, 213. — Extraction de l'argent par voie sèche, 214. — Préparation du plomb argentifère, 214. — Couppellation, 215. — Pattinsonage ou affinage par cristallisation, 216. — Désargentation du plomb d'œuvre au moyen du zinc, 217. — Raffinage de l'argent d'éclair, 218. — Production de l'argent, 218. — Argent chimiquement pur, 219. — Propriétés de l'argent, 219. — Alliages de l'argent, 220; alliages monétaires, 220; alliages des orfèvres, des bijoutiers, etc., 221. — Tiers-argent, 222. — Essai de l'argent, 222. — Argenture, 223. — Coloration en noir de l'argent, 224; nielles, 224. — Azotate d'argent, 224.

Or, 225. — Or de montagne et or de lavage, 225. — Analyse de l'or natif, 226. — Production de l'or, 227. — Extraction de l'or du sable par lavage, 228; par le mercure, 228; par amalgamation par le sodium, 228; par fusion, 229; par traitement avec un alcali, 229; de l'or disséminé, 229. — Extraction de l'or par voie humide, 229. — Séparation de l'or, 230; par le sulfure d'antimoine, 230; par le soufre et la litharge, 230; par cémentation, 231. — par inquartation, 231; par l'acide sulfurique ou affinage, 232. — Or chimiquement pur, 234; — Propriétés de l'or, 234. — Alliages de l'or, 235; alliages monétaires, 235; alliages pour ustensiles, bijoux, etc., 236. — Mise en couleur de l'or, 237. — Essai de l'or, 237. — Usages de l'or, 238. — Dorure, 238; avec l'or en feuilles, 238; à froid, 238; par voie humide, 238; au feu, 239. — Doublé, 239. — Pourpre de Cassius, 240. — Sel d'or, 240.

Peroxyde de manganèse et préparations manganiques, 241. — État naturel du peroxyde de manganèse, 241. — Usages du peroxyde de manganèse, 242. — Essai des manganèses du commerce, 242. — Permanganates de potassium et de sodium, 245. — Usages des permanganates, 247; fabrication industrielle de l'oxygène, 247.

Aluminium, 248. — Préparation de l'aluminium avec le chlorure d'aluminium et de sodium, 248; fabrication du sodium, 248; fabrication du chlorure de sodium et d'aluminium, 250; réduction de l'aluminium, 251. — Préparation de l'aluminium avec la cryolithe, 252. — Extraction de l'aluminium, 248. — Propriétés de l'aluminium, 252. — Usages de l'aluminium, 252.

Magnésium, 254. — Propriétés et extraction du magnésium, 254.

Applications industrielles de l'électro-chimie, 256. — Loi électrolytique, 256. Galvanoplastie, 257. — Dorure, argenture, etc., par voie galvanique, 259. — Cuivrage, 260. — Zincage, 261. — Étamage, 261. — Aciérage, 261. — Nickelage, cobaltage, etc., 262. — Gravure galvanique, 263. — Métallochromie ou coloration galvanique des métaux, 263. — Électrotypie, 264. — Glyplographie, 264. — Galvanographie, 265. — Photo-galvanographie, 265.

CHAPITRE II

MATIÈRES BRUTES, ET PRODUITS DE L'INDUSTRIE CHIMIQUE

(PAGES 266 A 642)

Sels de potasse. 266. — Carbonate de potassium (potasse du commerce), 266. — Sources de la potasse, 266. — I. Préparation des sels de potasse avec les minéraux de Stassfurt, 266. — *a.* Préparation du chlorure de potassium, 267. — *b.* Préparation du sulfate de potassium, 271. — *c.* Préparation du carbonate de potassium (potasse minérale), 272; d'après le procédé de Leblanc, 273; d'après le procédé de Groussilliers, 274. — II. Préparation des sels de potasse avec le feldspath, 274. — III. Extraction des sels de potasse de l'eau de la mer, 275. — IV. Extraction des sels de potasse de la cendre des végétaux, 276. (Généralités sur la cendre de bois, 276; lixiviation de la cendre, 278; évaporation de la lessive brute, 279; calcination de la potasse brute, 280.) — Composition de la potasse du commerce, 282. — Préparation de la potasse avec les résidus de vins ou vinasses, 282; cendres gravelées, 282. — V. Préparation de la potasse au moyen des vinasses de betteraves, 283. (Cendre de mélasse, 284; traitement de la mélasse, 284; charbon de vinasse, 286; charbon de vinasse calciné ou salin, 288; raffinage du salin, 288; potasse de betterave raffinée, 290.) — VI. Extraction de la potasse des varechs, 291. (Méthode par calcination, 291; méthode par carbonisation, 291; méthode par traitement des algues avec l'eau, 291.) — Extraction de la potasse du suint, 295. — Préparation du carbonate de potassium purifié, 297. — Production de la potasse, 299. — Potasse caustique, 299.

Salpêtre. 300. — Salpêtre naturel, 500. — Extraction du salpêtre, 501. — Traitement de la terre nitreuse, 503. — *a.* Préparation de la lessive brute, 503. — *b.* Saturation de la lessive brute, 504. — *c.* Évaporation de la lessive brute, 505. — *d.* Raffinage du salpêtre brut, 506. — Préparation du salpêtre avec l'azotate de sodium, 508. — Essai du salpêtre, 512. — Usages du salpêtre, 514. — Salpêtre du Pérou ou azotate de sodium, 515. — Présence de l'iode dans le salpêtre du Pérou, 517. — Production du salpêtre du Pérou, 517.

Acide azotique, 317. — Préparation de l'acide azotique avec l'azotate de sodium et l'acide sulfurique, 317. — Blanchiment de l'acide azotique, 319. — Condensation de l'acide azotique, 320. — Autres méthodes de préparation de l'acide azotique, 322. — Densités de l'acide azotique, 324. — Acide azotique fumant, 325. — Usages de l'acide azotique, 325.

Préparations explosives. 527. — *a.* Poudre à tirer et principes chimiques de la pyrotechnie, 527. — Poudre à tirer, 527. — Fabrication de la poudre, 527. — Préparation du charbon, 527; carbonisation en cylindres, 528; carbonisation par la vapeur surchauffée, 528. — Pulvérisation des matériaux par le procédé des tonnes, 530; par le procédé des meules, 531; par le procédé des pilons, 531. — Mélange et humectation des matériaux, 532. — Compression de la composition, 532. — Granulation et égalisation, 533; granulation à l'aide de cribles, 535; au moyen des machines à grener de Lefebvre et de Congrève, 535; par la méthode de Champy, 535. — Poudre comprimée, 535; poudre prismatique, 535; poudre anglaise à gros grains, 535; poudre cylindrique, 536; poudre silicique, 536. — Lisage de la poudre, 536. — Dessiccation de la poudre, 537. — Époussetage de la poudre deséchée, 537. — Fabrication de la poudre pendant le siège de Paris (1870-1871), 538. — Propriétés de la poudre, 538. — Composition de la poudre à tirer, 539. — Produits de la combustion de la poudre, 340. — Nouvelles poudres de mine, 342 (pyronone, 342; saxifragine, 342; poudre de Schultze, 343; haloxylène, 343; poudre de Callou, 343; héracline, 343; vigorine, 343; nitroline, 343; carbazotine, 343; poudre de bois, collidine et nitropyroline, 345; huile détonante et dynamite, 345; poudre au picrate, 345). — Essai de la poudre, 544. — Poudre blanche, 345. — Principes chimiques de la pyrotechnie, 347. — Mélanges pyrotechniques les plus usités, 348 (composition de salpêtre et de soufre, 348; composition grise, 349; mélanges de chlorate de potassium, 349; compositions incendiaires, 350; feux colorés, 350). — *b.* Nitroglycérine, 351. — Préparation de la nitroglycérine, 352. — Propriétés et conservation de la nitroglycérine, 354. — Dynamite, 356. — Dualine, 358. — Lithofacteur, 358. — Poudre de Cologne, 358. — Fulminatine, 358. — Sébastine et seranine, 358. — Poudre de Brain, 358. — Pantopollite, 358. — Dynamite pour charbon, 358. — Dynamites grises et blanches de Paulille, 359. — *c.* Coton-poudre, 359. — Préparation

du coton-poudre, 559. — Propriétés du coton-poudre, 559. — Applications du coton-poudre, 561. — Collodion, 565. — Celloïdine, 564. — Appendice au coton-poudre, 565.

Sel marin, 565. — État naturel du sel marin, 565. — Extraction du sel marin de l'eau de la mer, 566. — Marais salants, 568. — Extraction du sel par réfrigération, 572. — Extraction du sel par évaporation à chaud, 572. — Sel gemme, 573. — Minéraux de Stassfurt, 575. — Extraction du sel gemme, 576. — Exploitation des eaux salées, 576. — Extraction du sel des eaux salées, 578. — *a.* Enrichissement des eaux salées, 578. — *b.* Évaporation de l'eau salée, 580. — Dénaturation du sel, 582. — Propriétés du sel marin, 582. — Usages du sel marin, 585. — Production du sel, 584.

Fabrication de la soude, 584. — Généralités, 584. — *α.* Soude native, 585. — Gisements de la soude native, 585. — *β.* Soude provenant des végétaux (*cencre de soude*), 586. — Extraction de la soude des végétaux, 586. — *γ.* Soude préparée par voie chimique, 587. — Procédé Leblanc, 588. — A. Production du sulfate de sodium, 588. — Fours à sulfate de sodium, 589. — Nouveaux fours à sulfate de sodium, 591. — B. Transformation du sulfate de sodium en soude brute, 595. — Fours à soude, 595. — Four à sole tournante, 595. — C. Transformation de la soude brute en soude raffinée, par lixiviation et évaporation, 597. — *a.* Lixiviation de la soude brute, 597. — *b.* Évaporation de la lessive, 404. — Sel de soude, 406. — Soude cristallisée, 408. — Théorie de la formation de la soude, 409. — Utilisation des résidus de soude, 411. — Régénération du soufre, d'après M. Schaffner, 412. — Régénération du soufre d'après L. Mond, 416. — Régénération du soufre d'après P. W. Hofmann, P. Buquet et E. Kopp, 417. — Théorie de la régénération du soufre, 421. — Fabrication de la soude par l'ammoniaque, 424; procédé de Solvay, 425. — Autres méthodes de fabrication de la soude, 428. — Procédé de E. Kopp, 429. — Soude de cryolithe, 429. — Soude préparée à l'aide de l'azotate de sodium, 450. — Soude au silicate, 450. — Potasse factice, 450. — Soude caustique, 451. — Nouvelles méthodes de préparation de la soude caustique, 452. — Bicarbonate de sodium, 453. — Sulfate et carbonate de magnésium, magnésie calcinée, 455. — Production de la soude, 455.

Extraction de l'iode et du brome, 456. — État naturel de l'iode, 456. — Extraction de l'iode du kelp, 456. — Extraction de l'iode du charbon de varechs, 458. — Extraction de l'iode du salpêtre du Pérou, 459. — Propriétés et usages de l'iode, 459. — Production de l'iode, 456. — Iodure de potassium, 441. — Extraction du brome, 441. — Propriétés et usages du brome, 447. — Production du brome, 448. — Bromure de potassium, 448.

Soufre, 448. — État naturel, 448. — Extraction du soufre volcanique de son minerai, 450. — Raffinage du soufre, 452. — Appareil de Lamy, 452. — Soufre en canons, 453. — Fleurs de soufre, 454. — Autres matières employées pour l'extraction du soufre, 454. — 1. Préparation du soufre avec le fer sulfuré (pyrite), 454. — 2. Préparation du soufre par grillage du cuivre sulfuré, 455. — 3. Soufre produit accessoire de la fabrication du gaz de houille, 456. — 4. Extraction du soufre des résidus de soude, 456. — 5. Préparation du soufre avec l'acide sulfureux et l'acide sulfhydrique, 456. — 6. Préparation du soufre par l'acide sulfureux et le charbon, 457. — 7. Extraction du soufre de l'hydrogène sulfuré, 457. — Propriétés et usages du soufre, 457. — Production du soufre, 459.

Acide sulfureux et acide hyposulfureux, 459. — Acide sulfureux, 459. — Sulfite de calcium, 462. — Bisulfite de sodium, 462. — Hyposulfite de sodium, 463.

Fabrication de l'acide sulfurique, 464. — A. Acide sulfurique fumant, 464; sa préparation avec le sulfate de protoxyde de fer, 464; avec le sulfate de peroxyde de fer, 465; avec le bisulfate de sodium, 466; avec le sel de Glauber et l'acide borique, 466. — B. Acide sulfurique anglais, 466; théorie de sa formation, 466. — Combustion du soufre, 468. — Chambres de plomb, 470. — Production de l'acide sulfureux avec la pyrite de fer, 472. — Four de Gerstenhöfer, 473. — Four de Hasenclaver et Helbig, 474. — Four d'Olivier et Perret, 474. — Four de Juhel, 475. — Acide des chambres, 477. — Concentration de l'acide sulfurique par la vapeur d'eau, 477. — Tour de Glover, 478. — Concentration de l'acide des chambres dans les chaudières de plomb, 480. — Concentration dans le platine, 481. — Siphon de Bréant, 482. — Appareil de Faure et de Kessler, 482. — Concentration dans le verre, 484. — Résultats obtenus, 485. — Autres méthodes de préparation de l'acide sulfurique, 485. — Propriétés et usages de l'acide sulfurique, 487. — Production de l'acide sulfurique, 489.

Sulfure de carbone, 489. — Fabrication du sulfure de carbone, 489. — Appareil de Péroncel, 489; appareil de Gérard, 490; appareil de Deiss, 490. — Rectification du sulfure de carbone, 491. — Propriétés et usages du sulfure de carbone, 492. — Chlorure de soufre, 494.

Acide chlorhydrique et sulfate de sodium, 494. — Fabrication de l'acide chlorhydrique, 494. — Propriétés et usages de l'acide chlorhydrique, 496. — Sulfate de sodium, 498; sa préparation directe, 498; méthode indirecte de Balard et Merle, 498; de Longmaid, 498; de Luna et Clemm, 498. — Usages du sulfate de sodium, 498. — Bisulfate de sodium, 499.

Chlorure de chaux et chlorures alcalins, 499. — Du chlore en général, 499. — Préparation du chlorure de chaux, 500. — Préparation du chlore avec le peroxyde de manganèse, 500; avec le chromate de calcium, 501; d'après Schlösing, 501; avec le bichlorure de cuivre, 502; avec le bichromate de chlorure de potassium, 502; avec le nitrate de sodium, 502; d'après Longmaid et d'après Oxland, 503; d'après Maumené, 503. — Appareils pour la préparation du chlore, 503. — Procédé Deacon, 506. — Chambre d'absorption, 510. — Chlorure de chaux liquide, 511. — Utilisation des résidus de la préparation du chlore, 512. — A. Régénération du peroxyde de manganèse, procédé de Dunlop, 512; procédé de Gatty, 514; procédé de Hofmann, 514; procédé de Fr. Kuhlmann, 515; procédé de W. Weldon, 515. — B. Utilisation des résidus du chlore sans régénération du peroxyde de manganèse, 517. — Théorie de la formation du chlorure de chaux, 518. — Propriétés et usages du chlorure de chaux, 519. — Chlorométrie, 520. — Méthode de Gay-Lussac, 520. — Méthode de Penot, 521. — Méthode de R. Wagner, 522. — Degrés chlorométriques, 523. — Chlorures alcalins, 523. — Chlorate de potassium, 524. — Perchlorate de potassium, 527.

Alcalimétrie, 528. — Méthode volumétrique, 528. — Méthode de Mohr, 529. — Méthode de Fresenius et Will, 530. — Expression de la valeur commerciale, 531. — Procédé de Grüneberg pour la détermination de la valeur des potasses, 533.

Ammoniaque et sels ammoniacaux, 533. — Sources de l'ammoniaque, 533. — Ammoniaque liquide, 534. — Préparation et usage de l'ammoniaque, 534. — Préparation de l'ammoniaque, 534. — Sources minérales de l'ammoniaque, 540. — 1° Carbonate d'ammonium naturel, 540. — 2° Sulfate d'ammonium naturel, 540. — 3° Ammoniaque d'origine volcanique, 540. — 4° Ammoniaque produit accessoire de la fabrication de la soude caustique, 541. — 5° Ammoniaque produit accessoire de la fabrication de l'acide sulfurique, 541. — 6° Ammoniaque préparée avec l'azote de l'air, 541. — 7° Ammoniaque extraite des composés cyaniques. — Sources organiques de l'ammoniaque, 542. — 8° Ammoniaque extraite de la houille, 542: — α dans la préparation du gaz d'éclairage, 542; β dans la préparation du coke, 542; γ dans l'emploi de la houille comme combustible, 543. — Extraction de l'ammoniaque des eaux du gaz, 543. — Appareil de Mallet, 545. — Appareil de Rose, 546. — Appareil de Lunge, 548. — Ammoniaque extraite de l'urine putréfiée, 550. — Ammoniaque des os, 555. — Ammoniaque des betteraves, 555. — Sels ammoniacaux importants au point de vue industriel, 555. — Sel ammoniac, 555. Sulfate d'ammonium, 558. — Carbonate d'ammonium, 559. — Nitrate d'ammonium, 560. — Sulfure d'ammonium, 561.

Fabrication du superphosphate de calcium et du phosphate d'ammonium, 561. — Superphosphate de calcium, 561. — Appareil de Thibault, 562. — Phosphate d'ammonium, 566.

Fabrication des savons, 567. — Substances grasses, 567. — (Huile de palme, 567; huile d'illipé ou de bassia, 568; beurre de Galam, 568; huile de carapa, 568; suif de vateria, 568; suif de mafurra, 568; huile de coco, 569; suif, 569; graisse de porc, 570; huile d'olive, 570; huile d'arachide, 571; huile de graines de coton, 571; huile de poisson, 571; autres huiles, 571; acide oléique, 572; graisses de Rheims et de Tourcoing, flambart et graisses vertes, 572.) — Colophane, 572. — Matières premières de la fabrication du savon, 567. — Lessive, 572. — Théorie de la formation du savon, 573. — Principales espèces de savons, 576. — Savon de suif, 576. — Savon d'huile d'olive, savon de Marseille, 578. — Savon d'acide oléique, 581. — Savon jaune de suif et de résine, 582. — Savons brassés, 582. — Savons mous, 584. — Différents autres savons, 585. — Composition de verre soluble, 587. — Savons de toilette, 588. — Usages et mode d'action des savons, 590. — Essai des savons, 591. — Savons insolubles, 592. — Production des savons en France, 594.

Acide borique et borax, 594. — Acide borique, 594. — Théorie de la formation de l'acide borique naturel, 596. — Extraction de l'acide borique, 597. — Propriétés et usages de l'acide borique, 601. — Borax, 602. — Fabrication du borax avec le borax de Nevada, 602; avec le tinkal, 605; avec l'acide borique, 604. — Purification ou raffinage du borax, 606. — Fabrication du borax avec le tiza, 607. — Fabrication de l'acide borique et du borax.

avec la stassfurtite, 608. — Borax octaédrique, 609. — Usages du borax, 609. — Diamant de bore, 611.

Fabrication de l'alun, du sulfate d'aluminium et des aluminates, 612. — Alun, 612. — État naturel de l'alun, 612. — Matières premières de la fabrication de l'alun, 612. — Préparation de l'alun avec l'alunite, 613. — Préparation de l'alun avec le schiste alumineux et la terre alumineuse, 614. — (1° Grillage de la terre alumineuse, 615. — 2° Lixiviation, 615. — 3° Évaporation de la lessive, 616. — 4° Précipitation, 616. — 5° et 6° Lavage et cristallisation, 617.) — Préparation de l'alun avec l'argile, 619. — Préparation de l'alun avec la cryolithe, 619. — (a. Décomposition de la cryolithe au moyen du carbonate de calcium par voie sèche, d'après la méthode de Thomsen, 620. — b. Décomposition de la cryolithe au moyen de la chaux caustique par voie humide, d'après Sauerwein, 621.) — Décomposition de la cryolithe par l'acide sulfurique, 621. — Préparation de l'alun avec la bauxite, 622. — Préparation de l'alun avec les scories des hauts fourneaux, 623. — Préparation de l'alun avec le feldspath, 623. — Alun de potassium, 625. — Alun d'ammonium, 624. — Alun de sodium, 624. — Alun neutre ou cubique, 625. — Alun insoluble, 625. — Sulfate d'aluminium, 625. — Aluminat de sodium, 627. — Usages de l'alun et du sulfate d'aluminium, 629. — Acétate d'aluminium, 629. — Hyposulfite, hypochlorite, sulfite, oxalate et chlorure d'aluminium, 650.

Outremer, 630. — Outremer naturel, 630. — Outremer artificiel, 631. — Matières premières de la préparation de l'outremer, 631. — Préparation de l'outremer, 635. — A. Fabrication de l'outremer au sel de Glauber, 633. — a. Préparation de l'outremer vert, 633. — b. Transformation du vert d'outremer en bleu d'outremer, 635. — B. Fabrication de l'outremer au carbonate de sodium, 637. — C. Fabrication de l'outremer à la silice, 637. — Outremer violet, 638. — Constitution de l'outremer, 638. — Propriétés et usages de l'outremer, 641. — Production de l'outremer, 642.

CHAPITRE III

TECHNOLOGIE DU VERRE, DES POTERIES, DU PLÂTRE, DE LA CHAUX ET DES MORTIERS

(PAGES 645 A 832)

Fabrication du verre, 643. — Définition et propriétés générales du verre, 643. — Classification chimique des verres, 645. — Matières premières de la fabrication du verre, 645. — Substances décolorantes, 648. — Groisil, 650. — Creusets, 650. — Fours à verre, 652. — Fours à régénérateurs de Siemens, 655. — Four à vannes de Fr. Siemens, 657. — Four Boëtius, 658. — Action de la chaleur sur le verre, 658. — Frittage, 660. — Fusion, 660. — Défauts du verre, 662. — Classification des verres, 662. — *Verre en tables*, 665. — Verre à vitres, 665. — Outils du verrier, 664. — Verre à boudines, 665. — Verre en manchons, 667. — Verre à glaces, 673. — Fabrication des glaces coulées, 675. — (I. Fusion et affinage, 675. — II. Coulage et recuit, 675. — III. Polissage, 677. — IV. Élamage, 678. — Glaces argentées, 680.) — Dorure du verre, 681. — Glaces platinées, 681. — *Verre creux*, 681. — Fabrication des bouteilles, des tubes, des ballons, des cornues, etc., 681. — *Verre moulé*, 686. — Fabrication des objets de verre par moulage, 686. — *Verre soluble et stéréochromie*, 686. — Verre soluble, 686 (verre soluble de potassium, 687; verre soluble de sodium, 687; verre soluble double, 687; verre soluble fixateur, 688). — Stéréochromie, 690. — *Verre plombé*, 691. — Cristal, 691. — Taille du cristal, 693. — Verre pour l'optique, 694. — Verre et cristal trempé, 697. — Strass, 699. — *Verres colorés et peinture sur verre*, 700. — Verres colorés, 700. — Peinture sur verre, 705. — *Email, autres sortes de verres, perles de verre, hyalographie, etc.*, 706. — Email, 706. — Verre opale et verre d'albâtre, 706. — Verre de cryolithe, 707. — Verre mousseline, 707. — Verre agate et verre craquelé, 707. — Hématinone, 708. — Aventurine, 708. — Verre incrusté, 710. — Verre filigrané, 710. — Millefiori, 711. — Perles de verre, 712. — Perles massives, 712. — Perles creuses, 714. — Hyalographie, 715. — Gravure du verre au moyen du sa-