

Le cyanoferrure de potassium ne les précipite pas. Les sels de glucine ne forment pas d'alun lorsqu'on les traite pas le sulfate de potasse.

La propriété caractéristique des sels de glucine est de former avec l'ammoniaque un précipité blanc, gélatineux, soluble dans un excès de carbonate d'ammoniaque; ils peuvent ainsi être distingués des sels d'alumine qui donnent avec le carbonate d'ammoniaque un précipité insoluble dans un excès de réactif.

A la suite des métaux alcalins et terreux, et avant de commencer l'histoire des autres métaux, nous croyons devoir placer quelques notions générales sur des industries fort importantes, telles que la fabrication du verre, des poteries, la préparation des mortiers et des ciments, qui sont fondées sur les propriétés des silicates alcalins et terreux.

VERRES.

On donne le nom de *verres* à des substances transparentes, dures, cassantes, fusibles à une température élevée, mais qui, avant de fondre, se ramollissent, passent par tous les états de viscosité possible, et peuvent alors se travailler comme de la cire. Ces substances sont formées par la combinaison du silicate de potasse ou du silicate de soude avec un ou plusieurs des silicates de chaux, de magnésie, de baryte, d'alumine, de fer, de zinc.

Les silicates multiples seuls peuvent donner un verre convenable : un silicate alcalin employé seul constituerait un verre très-peu fusible si la silice dominait, et donnerait un verre soluble dans l'eau si la proportion de l'alcali était plus considérable. D'autre part, le silicate de chaux est peu fusible et présente une grande tendance à la cristallisation, qui ne permet pas non plus de l'employer seul.

Le silicate de potasse combiné avec le silicate de plomb donne une espèce particulière de verre qu'on appelle *crystal*.

Propriétés générales du verre. — Tous les verres subissent une fusion complète sous l'influence de la chaleur; la nature et la proportion des bases qu'ils contiennent exercent une grande influence sur leur fusibilité; on peut dire d'une manière générale que la potasse, la soude, les oxydes de fer et de plomb augmentent la fusibilité du verre, tandis que l'alumine et la chaux la diminuent. Les verres à base de soude sont plus fusibles que ceux à base de potasse.

L'addition d'une petite quantité d'acide borique augmente beaucoup la fusibilité des verres. MM. Maëz et Clémantot ont profité de cette particularité pour préparer différents *borosilicates*, entre au-

tres le borosilicate de zinc, qui présentent des qualités importantes pour la vitrification.

Le verre est élastique et sonore.

Les verres à plusieurs bases éprouvent, lorsqu'on les chauffe dans certaines circonstances, une altération qui porte le nom de *dévitrification*.

La dévitrification des verres a lieu lorsqu'on les fond et qu'on les laisse refroidir très-lentement, ou bien quand on les chauffe au point de les ramollir, qu'on les maintient longtemps à cet état de demi-fusion, et qu'on les soumet ensuite à un refroidissement gradué.

Le verre dévitrifié est très-dur, fibreux, opaque, moins fusible que le verre transparent, et meilleur conducteur de l'électricité et de la chaleur.

Cette altération du verre a été observée pour la première fois par Réaumur et observée ensuite par MM. Dartigues, Darcet, Dumas : elle est due à une cristallisation de silicates à proportions définies, qui sont infusibles au degré de chaleur qui a suffi pour fondre ou ramollir le verre.

La production de silicates peu fusibles et cristallisables provient de la volatilisation d'une partie de la base alcaline qui se trouve dans le verre, ou d'une simple séparation entre les silicates qui constituent le verre.

Les analyses suivantes démontrent en effet que la partie transparente d'un verre dévitrifié contient moins de silice et plus de soude que la partie dévitrifiée :

PORTION TRANSPARENTE		PORTION CRISTALLISÉE	
Silice.....	64,7	Silice.....	68,2
Alumine.....	3,5	Alumine.....	4,9
Chaux.....	12,0	Chaux.....	12,0
Soude.....	19,8	Soude.....	14,9
	<u>100,0</u>		<u>100,0</u>

Le verre dévitrifié possède la dureté du grès et souvent la blancheur de la porcelaine; il fait feu au briquet, et supporte beaucoup plus facilement que le verre les changements de température. Réaumur avait observé que le verre dévitrifié présente jusqu'à un certain point l'aspect et l'infusibilité de la porcelaine; aussi le désigne-t-on quelquefois sous le nom de *porcelaine de Réaumur*. La dévitrification du verre, et principalement des verres très-calcaires, se fait d'une manière facile en les chauffant fortement dans du sable qui empêche les pièces de se déformer et qui absorbe la portion d'alcali qui se volatilise.

Les verres les plus propres à la dévitrification sont ceux qui contiennent le plus d'alumine; viennent ensuite les verres chargés de

chaux. Les verres à base de potasse et d'oxyde de plomb se dévitrifient difficilement.

Les scories des hauts fourneaux peuvent subir aussi la dévitrification.

Le verre, chauffé au point de se ramollir et refroidi brusquement, devient très-cassant; lorsqu'il a été soumis à un refroidissement très-lent, il peut résister, au contraire, sans se casser, à des changements de température assez brusques. Le verre que l'on refroidit subitement éprouve une espèce de *trempe* et se trouve dans un état physique particulier. En faisant tomber des gouttes de verre fondu dans de l'eau froide, on les trempe et l'on obtient de petites masses ovoïdes, terminées en pointe, qui portent le nom de *larmes bataviques* (fig. 34). La masse vitreuse est alors dans un équilibre forcé, qui est maintenu par la solidarité des molécules formant la surface et qui se détruit lorsqu'on produit une solution de continuité dans l'enveloppe ou qu'on en retranche une partie; aussi les larmes bataviques se réduisent-elles immédiatement en poussière avec une légère détonation, quand on en casse la pointe.

Un effet de ce genre se produit avec un objet de verre que l'on appelle *fiolle philosophique* (fig. 35).

La fiolle philosophique est une espèce de tube court et épais, fermé par un bout; ce tube a été obtenu en refroidissant subite-



Fig. 34.



Fig. 35.

ment une certaine quantité de verre que l'ouvrier verrier prend à l'extrémité de sa canne pour juger de l'état de la matière qui se trouve dans le creuset. Les couches intérieures du tube ont éprouvé un refroidissement lent, et les couches extérieures ont été soumises à un refroidissement rapide; le verre s'y trouve donc dans un état d'équilibre forcé comme dans les *larmes bataviques*: aussi le moindre choc appliqué à l'intérieur

du tube, une bille par exemple, qu'on y laisse tomber, suffit pour déterminer la rupture de la fiolle philosophique.

Des phénomènes du même genre se produisent dans les objets de verre épais qui sont livrés au commerce sans avoir été refroidis lentement.

On doit donc, pour éviter les effets de la trempe, soumettre le verre à un refroidissement très-lent qui porte le nom de *recuit*. Le recuit se pratique soit dans un four dont la température s'abaisse peu à peu, soit dans de longues galeries chauffées sous un seul point et dans lesquelles on fait circuler lentement les objets de verre placés dans des caisses de tôle portées par une chaîne sans fin. On enfourne le verre à recuire par une des extrémités de la galerie, et par l'autre on retire le verre recuit.

Le verre qui n'a pas été recuit se laisse couper très-facilement

lorsqu'on lui fait éprouver un changement de température un peu brusque. Les ouvriers se servent de cette propriété pour détacher de leur canne ou pour couper les objets qu'ils façonnent. Lorsque le verre a été recuit, on le coupe avec un diamant à arêtes curvilignes.

Il est à remarquer que les larmes bataviques, comme tous les objets en verre trempé, présentent une dureté excessive, qu'elles peuvent être frappées par un corps dur sans se briser, et qu'elles n'éclatent que si l'on parvient à en rompre une partie quelconque.

Tout récemment, M. de La Bastie a cherché à utiliser cette grande dureté du verre trempé pour obtenir des objets en verre en quelque sorte incassables. La difficulté à vaincre pour la réalisation de cette idée était de trouver la température à laquelle le verre devait être porté, et en outre l'écart qu'il fallait laisser entre la température du bain et celle du verre, pour communiquer à ce dernier le maximum de solidité.

L'inventeur a reconnu que les objets devaient être chauffés à la température de ramollissement du verre, et dans cet état être plongés dans un bain porté à 200 ou 300 degrés. Ce bain est formé d'un mélange de résines, de goudron, d'huiles et de cire.

Le verre ainsi trempé acquiert une résistance qui peut être évaluée à cinquante fois celle du verre ordinaire.

Le verre, en passant de l'état liquide à l'état solide, reste pendant longtemps à l'état *pâteux*.

L'ouvrier verrier profite de cette malléabilité du verre pâteux pour lui donner toute espèce de formes; il le réduit même en fils qui ont la ténuité des fils de soie, et dont on peut fabriquer des étoffes.

La densité du verre varie avec la nature des bases qui entrent dans sa composition. Les verres alcalins calcaires sont les plus légers, et les verres plombifères sont les plus lourds:

Verre de Bohême.....	2,396
Crown.....	2,487
Glaces de Saint-Gobain.....	2,488
Verres à vitres.....	2,642
Verre à bouteilles.....	2,732
Cristal.....	3,255
Flint-glass.....	3,600

Cette grande densité du flint-glass fait qu'on n'obtient pas sans difficulté ce verre dans un état homogène; il se forme toujours dans sa masse des stries pesantes que l'on a beaucoup de peine à répartir uniformément.

On sait depuis une époque très-reculée que le verre est coloré en jaune par le charbon et le soufre, mais on ignorait comment il se comporte en présence des autres métalloïdes. Pelouze, pour

comblent cette lacune, a entrepris un travail dont voici les résultats :

1° Tous les verres du commerce contiennent des sulfates.

2° Le verre fait avec des fondants exempts de sulfates n'est pas coloré par le charbon; il n'est pas coloré non plus par le bore, le silicium et l'hydrogène, etc.

3° Le soufre et les sulfures alcalins ou terreux colorent directement en jaune soit le verre pur, soit les verres du commerce.

4° La couleur que prend le verre sous l'influence des métalloïdes est due à une seule et même cause consistant dans leur faculté réductrice.

Les corps désoxydants agissent, sous l'influence de la chaleur, sur les verres qui contiennent des oxydes de fer, de manganèse, de cuivre et surtout de plomb. Dans ce cas, l'oxyde est réduit et le verre prend une teinte noire, due au métal très-divisé qui reste dans la masse. Ce phénomène se manifeste surtout lorsqu'on chauffe du cristal dans un courant d'hydrogène ou simplement à la lampe d'émailleur : aussi le cristal est-il fabriqué dans des *creusets couverts* (fig. 36) : l'ouverture du creuset par laquelle l'ouvrier prend le cristal est placée en face de l'ouvreau du four, et de cette façon le cristal fondu dans des pots qui ressemblent à une cornue à large col, n'est jamais exposé à l'influence des gaz réducteurs du foyer.



Fig. 36.

Les verres bien fabriqués sont considérés comme insolubles dans l'eau; toutefois l'eau agit sur eux à la longue et tend à les décomposer en silicate alcalin soluble et en silicate terreux insoluble.

Le verre réduit en poudre très-fine est facilement attaqué par l'eau (Pelouze).

Les vitres des anciennes maisons présentent extérieurement une surface dépolie et irisée, dont la formation doit être attribuée à l'action de l'eau sur le verre.

Certains verres, tels que le crown, le verre à glace, sont souvent assez hygrométriques pour se recouvrir d'une couche d'eau lorsqu'on les expose à l'air humide.

Les alcalis en excès, chauffés avec du verre, forment des silicates alcalins basiques facilement attaquables par les acides.

Lorsqu'on conserve de l'eau de baryte ou de l'eau de chaux dans des flacons faits avec des verres contenant de l'oxyde de plomb, le verre est attaqué; il se forme une combinaison soluble d'oxyde de plomb avec la baryte ou la chaux, dont on constate la présence au moyen de l'acide sulfhydrique qui forme dans la liqueur un précipité noir de sulfure de plomb (M. Chevreul).

Les acides peuvent agir à la longue sur tous les verres, ils tendent à s'emparer des bases et à éliminer la silice. On constate cette

action en laissant séjourner pendant plusieurs années de l'acide sulfurique dans une bouteille ordinaire : cet acide forme des sulfates avec les bases du verre et finit quelquefois par percer la bouteille.

Le verre à bouteilles trop chargé d'alumine est attaqué très-facilement par les acides, et souvent même par le bitartrate de potasse contenu dans les vins.

L'acide fluorhydrique attaque tous les verres et produit avec la silice du fluorure de silicium gazeux.

Composition du verre. — Le verre prend des noms différents suivant la nature des bases qui entrent dans sa composition.

Cette différence dans la composition et les propriétés des verres, les divise naturellement en deux groupes : les *verres ordinaires* et le *cristal*.

Verres ordinaires. — On peut distinguer quatre espèces de verres ordinaires.

1° *Verre à vitres.* — Silicate double de soude et de chaux.

On emploie dans cette fabrication les doses suivantes :

Sable.....	100
Sulfate de soude.....	44
Charbon en poudre.....	9
Chaux éteinte.....	6
Rognures de verre.....	20 à 100

2° et 3° *Verre de Bohême.* — *Crown-glass.* — Silicate double de potasse et de chaux.

D'après M. Péligot la composition du verre de Bohême est la suivante :

Quartz pulvérisé.....	100
Chaux éteinte.....	47
Carbonate de potasse.....	32
Oxyde de manganèse.....	1
Arsenic blanc.....	3

Débris de verre, le tiers ou la moitié de la composition.

4° *Verre à bouteilles.* — Silicate de soude, de chaux, d'alumine et de fer.

Voici sa composition :

Sable jaune.....	100
Soude de varechs.....	30 à 40
Charrées.....	160 à 170
Cendres neuves.....	30 à 40
Argile jaune.....	80 à 100
Calcin.....	100

Verres à base de plomb. — On peut distinguer quatre espèces de verres à base de plomb :

1° *Cristal ordinaire.* — Silicate de potasse et de plomb obtenu en fondant ensemble :

Sable fin.....	300
Minium.....	200
Carbonate de potasse.....	100

2° *Flint-glass.* — Silicate de potasse et de plomb, plus riche en oxyde de plomb que le cristal.

3° *Strass.* — Silicate de potasse et de plomb, encore plus riche en oxyde de plomb que le flint-glass.

4° *Émail.* — Silicate, stannate ou antimonié de potasse ou de soude et de plomb.

Fabrication du verre. — Les matières qui entrent dans la fabrication ordinaire du verre sont ordinairement la silice, les carbonates de soude ou de potasse, le sulfate de soude, le carbonate de chaux et le minium. On a proposé aussi l'emploi du sulfate de baryte, des laves volcaniques et du feldspath.

La silice décompose, sous l'influence de la chaleur, les carbonates alcalins et calcaires, et forme avec leurs bases des silicates doubles fusibles.

Le carbonate de soude peut être remplacé dans la fabrication du verre par le sulfate de soude, qui est d'un prix moins élevé. Le sulfate de soude, ne pouvant être décomposé par la silice qu'à une température qui déterminerait promptement l'altération du creuset, on mélange le sulfate de soude avec une certaine quantité de charbon. Nous avons indiqué cette réaction, en parlant du carbonate de soude, voir page 149 de ce volume. On emploie en général 1 partie de charbon pour 17 parties de sulfate de soude.

La forme des fours employés pour la fabrication du verre est

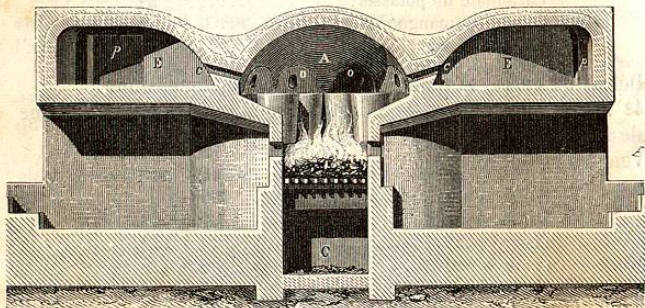


Fig. 37.

assez variable; nous donnons dans la figure 37 le dessin d'un

four qui sert à fabriquer le verre à vitres. D représente la grille sur laquelle est placé le combustible. La matière est introduite dans les creusets ou pots de terre réfractaire A, A : E, E représentent des fours latéraux, appelés *arches*, dans lesquels la matière est exposée à une calcination préalable appelée *fritte* : les creusets sont également chauffés dans ces arches avant d'être introduits dans le four principal.

Avant de pouvoir employer le verre, il faut le maintenir en fusion pendant cinq ou six heures; les substances étrangères infusibles que pouvaient contenir les matières employées viennent se réunir à la surface et on les enlève avec soin.

Si la masse est un peu colorée par de l'oxyde de fer, on la décolore par l'addition d'un peu de bioxyde de manganèse (savon des verriers).

Les différents objets de verre sont façonnés par voie de soufflage ou par moulage, le plus souvent par les deux procédés à la fois. L'ouvrier prend dans le creuset une masse de verre fondu à l'aide d'une canne (tube de fer semblable à un canon de fusil). Il souffle dans cette canne de manière à dilater la masse de verre qui reste à l'état pâteux; en imprimant à la canne différents mouvements et en s'aidant de quelques outils fort simples, il donne au verre toutes les formes possibles.

Pour obtenir le verre en feuilles, ou verre à vitres, on souffle d'abord un manchon cylindrique, qui est ensuite fendu suivant une génératrice et étendu sur la sole d'un four.

Les glaces sont fabriquées par un procédé tout différent. On coule le verre fondu sur une table de bronze en même temps qu'on l'étale avec un rouleau. Les glaces sont ensuite soumises au polissage.

Verres colorés. — Les substances que l'on emploie pour colorer le verre ou le cristal sont en général des oxydes métalliques très-purs que l'on prépare spécialement pour cet usage.

Les verres colorés, étant destinés le plus souvent à être *doublés*, c'est-à-dire à être associés à du verre ordinaire, doivent présenter la même dilatation que celui-ci sous l'influence de la chaleur; on ne peut atteindre ce résultat que par tâtonnements. Les oxydes que l'on emploie pour colorer les verres doivent toujours être essayés avec un verre ordinaire et avec un verre plombeux.

Les principales couleurs sont produites par les corps suivants :

Bleu saphir. — Oxyde de cobalt.

Bleu céleste. — Deutoxyde de cuivre.

Rouge-pourpre. — Protoxyde de cuivre.

Vert. — Oxyde de chrome.

Jaune-serin. — Urane.

Violet. — Peroxyde de manganèse.

Rouge ou rose. — Or.

Jaune. — Chlorure d'argent. Charbon en poudre.

Analyse des verres.

Nous supposons que le verre à analyser contient de la silice, de l'alumine, de la chaux, de l'oxyde de fer, de la potasse et de la soude.

On pèse 5 grammes de verre réduit préalablement en poudre fine, on les fond au creuset de platine avec 25 grammes de carbonate de soude; le produit de cette calcination est traité par l'acide chlorhydrique qui dissout tous les oxydes et même la silice.

La liqueur est évaporée à siccité, et le résidu est chauffé à 200 ou 300°; la silice, qui était d'abord soluble dans l'acide chlorhydrique, devient insoluble; on reprend la matière par de l'eau acidulée, qui dissout les oxydes et laisse pure la silice, qui est lavée avec soin, puis desséchée et pesée.

La liqueur d'où l'on a séparé la silice est traitée par un excès d'ammoniaque; il se forme un précipité d'alumine et d'oxyde de fer; la chaux reste en dissolution à l'état de chlorure de calcium; au moyen de l'oxalate d'ammoniaque, on la précipite à l'état d'oxalate de chaux insoluble: ce sel calciné avec de l'acide sulfurique se transforme en sulfate de chaux, dont le poids fait connaître la quantité de chaux que contenait le verre.

Pour déterminer la proportion d'oxyde de fer et d'alumine, on fait bouillir le précipité formé par l'ammoniaque, avec un excès de potasse, qui dissout l'alumine et laisse le peroxyde de fer dont on détermine le poids. L'aluminate de potasse, qui reste en dissolution dans la potasse, est décomposé par l'acide chlorhydrique; la liqueur est traitée par le carbonate d'ammoniaque qui précipite l'alumine pure.

On a dosé ainsi la silice, l'alumine, l'oxyde de fer et la chaux contenus dans le verre. Il reste à trouver la proportion de potasse et de soude.

On réduit en poudre 5 grammes de verre, et on les traite dans une capsule de platine par l'acide fluorhydrique, qui forme avec la silice du fluorure de silicium gazeux. La masse est évaporée à siccité avec de l'acide sulfurique. On reprend le résidu par l'acide sulfurique étendu qui dissout la potasse, la soude, l'alumine, l'oxyde de fer et des traces de chaux. On précipite les trois dernières bases par le carbonate d'ammoniaque, et la liqueur évaporée à sec et calcinée légèrement, donne le poids des deux sulfates de potasse et de soude. Ces deux sels sont repris par l'eau et transformés en chlorures au moyen du chlorure de baryum; leur dissolution concentrée est traitée par le chlorure de platine en

présence de l'alcool; la potasse se précipite seule à l'état de chlorure double de platine et de potassium: ce composé correspond à une quantité de potasse qu'il est facile de calculer. Connaissant le poids de la potasse, on a par différence celui de la soude.

Lorsque le verre contient de l'oxyde de plomb, on le traite, comme précédemment, par le carbonate de soude; le résidu est repris par l'acide azotique; la liqueur est évaporée à sec, afin de rendre la silice insoluble; on reprend par l'eau, et l'on fait passer dans la liqueur filtrée un courant d'acide sulfhydrique qui précipite le plomb à l'état de sulfure que l'on transforme en sulfate de plomb par l'acide azotique. Le poids de ce sel fait connaître la proportion d'oxyde de plomb.

La même méthode d'analyse s'emploie pour les diverses poteries, car elles sont formées des mêmes éléments que les verres, mais en proportions différentes.

GÉNÉRALITÉS SUR LES POTERIES.

On donne le nom de *poteries* aux différents objets fabriqués avec des argiles et soumis ensuite à l'action du feu.

L'argile, que nous avons considérée précédemment comme un silicate d'alumine, forme la base de toutes les pâtes céramiques. Toutefois, les poteries ne se fabriquent pas avec l'argile seule, qui, lorsqu'on la calcine, se fendille irrégulièrement et éprouve un retrait considérable.

Pour obtenir les pâtes céramiques, on ajoute à l'argile une matière que l'on nomme *dégraissante*, et qui, diminuant sa plasticité, diminue en même temps son retrait.

Toute pâte céramique se compose donc d'une substance argileuse plastique et d'une substance dégraissante.

Les principales matières plastiques sont: le kaolin, les argiles plastiques, figulines, marneuses, les talcs argileux.

Les matières non plastiques ou dégraissantes sont: le quartz, le sable, le silice, le feldspath, la pegmatite, la craie, les os calcinés, le sulfate de baryte.

La nature et les proportions des bases qui entrent dans la composition d'une pâte céramique ont une grande influence sur les qualités d'une poterie.

La silice unie à l'alumine pure formerait le type d'une pâte complètement infusible, qui conviendrait à la fabrication des briques réfractaires.

La chaux, la magnésie, l'oxyde de fer, ajoutés à la silice et à l'alumine, produisent une pâte qui, par la chaleur, peut éprouver une sorte de *fritte*, une demi-fusion.

La potasse et la soude donnent à la pâte de la fusibilité et la