

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

rendent propre à la fabrication de la porcelaine en rapprochant sa composition de celle des verres.

Les poteries peuvent donc se diviser en deux grandes classes : La première comprend celles dont la pâte, éprouvant à la cuisson un commencement de ramollissement, devient compacte et imperméable aux liquides; telles sont les diverses espèces de porcelaines et les grès cérames. A la seconde appartiennent toutes les poteries dont la pâte reste poreuse après la cuisson; ce sont les faïences et les poteries communes, qu'on désigne généralement sous le nom de *terres cuites*.

On peut faire disparaître la porosité que présentent les argiles, en recouvrant celles-ci d'un enduit vitrifiable, véritable vernis qui les rend entièrement imperméables, et en même temps leur donne une surface plus polie.

Préparation des pâtes. — La fabrication des différentes poteries fines se compose d'une série d'opérations que nous décrivons sommairement.

Lavage. — Les argiles sont ordinairement mélangées avec des cailloux et des substances siliceuses qui nuiraient à la fabrication. On les enlève en mettant l'argile en suspension dans l'eau.

Les cailloux, ayant une densité supérieure à celle de l'argile, tombent immédiatement au fond de l'eau, qui, décantée rapidement, laisse déposer par le repos de l'argile pure.

Broyage. — Les substances qui entrent dans la composition des pâtes céramiques, telles que le quartz, le silex, le feldspath, sont souvent très-dures.

Pour les réduire en poudre, on les broie à la meule, après les avoir rendues plus friables en les faisant rougir et les refroidissant subitement par une immersion dans l'eau froide.

Mélange intime des matières. — Lorsque les éléments des pâtes céramiques sont amenés à l'état de ténuité voulue, on en opère le mélange par l'intermédiaire de l'eau. Les matières doivent être prises à l'état de bouillie claire; une trop grande quantité d'eau déterminerait la séparation des matières solides suivant l'ordre des densités.

Le mélange une fois formé n'est pas maniable et ne peut être abandonné à lui-même, car les substances qui le composent, étant d'inégale densité, pourraient se séparer.

L'opération qui enlève à la pâte son excès d'humidité porte le nom de *ressuage* ou *raffermissement des pâtes* : on l'exécute en exposant la pâte à l'air, ou en la plaçant dans des caisses de plâtre poreuses ou dans des cuves de terre cuite légèrement chauffées.

La pâte amenée par le ressuage à une fermeté suffisante pour être travaillée a besoin d'être pétrie, battue, maniée, pour acquérir l'homogénéité convenable. L'opération du *pétrissage*, essentielle pour la plupart des pâtes, est exécutée par un ouvrier qui marche pieds nus sur une aire de bois ou de pierre, et qui pétrit la pâte en piétinant du centre à la circonférence : elle prend alors le nom de *marchage*.

Dans la fabrication des poteries communes, telle que celle des briques, des tuiles, de la faïence commune, etc., on emploie la pâte dès qu'elle a subi les préparations précédentes; mais, pour la fabrication des poteries fines, on soumet la pâte à une façon préparatoire qui porte le nom d'*ébauchage*, et ensuite au *battage* et au *coupage*.

Une dernière opération contribue à donner à la pâte céramique une homogénéité parfaite; elle consiste à abandonner pendant plusieurs mois la pâte dans des caves humides : on l'appelle *pourriture des pâtes*.

Ce séjour dans un lieu humide fait éprouver aux matières organiques contenues dans la pâte une sorte de putréfaction, les noircit et détermine probablement dans la masse un dégagement de gaz qui rend le mélange plus homogène. Nous devons dire cependant que l'utilité de la pourriture des pâtes n'est pas parfaitement établie; il arrive souvent dans les fabriques de porcelaine, par suite de nécessités de fabrication, qu'on est obligé d'employer les pâtes peu de temps après leur préparation; on a reconnu que les objets fabriqués avec cette pâte nouvelle ne sont pas plus défectueux que ceux qu'on a façonnés avec la pâte ancienne.

Lorsque la pâte céramique est préparée, on procède à la *façon*.

Nous ne décrivons pas ici les procédés qui sont employés pour façonner les pièces. Nous dirons seulement que la façon se donne soit en plaçant la pâte humide sur un tour à potier qui est mis en mouvement à l'aide du pied, et en façonnant la pièce avec les mains; c'est ce que l'on nomme l'*ébauchage*; soit en appliquant la pâte dans des moules poreux qui sont ordinairement de plâtre; cette opération porte le nom de *moulage*. On façonne aussi les pièces à l'aide du *coulage*, qui consiste à couler dans un moule poreux une pâte en consistance de bouillie très-claire; le moule absorbant l'eau rapidement, il se forme sur ses parois un dépôt dont on augmente l'épaisseur en faisant écouler l'excès de pâte liquide et remplissant de nouveau le moule.

Les pièces ébauchées sont souvent *tournassées*, c'est-à-dire terminées sur le tour à l'aide d'outils tranchants, quand la pâte s'est suffisamment raffermie par un commencement de dessiccation.

Vernis ou couverte. — Lorsque les pièces sont façonnées et

séchées avec soin, tantôt on les passe immédiatement au four pour leur donner une demi-cuisson ou une cuisson complète; tantôt, avant toute cuisson ou après la demi-cuisson, on les recouvre d'un enduit vitreux, qui se nomme *email*, *verniss*, *couverte*, et qui est destiné à rendre les poteries imperméables aux liquides, à leur donner une surface lisse, souvent aussi à masquer leur couleur rougeâtre, et à leur donner des teintes agréables à l'œil.

Un bon vernis doit s'étendre uniformément à la surface de la poterie, sans pénétrer trop avant; sinon il s'effacerait et deviendrait ce qu'on appelle un vernis *terne*, *desséché*, *ressuyé*.

Le degré de fusibilité d'un vernis doit être approprié à la nature de la pâte; trop d'infusibilité l'empêche de s'étendre.

Une des conditions les plus importantes et aussi la plus difficile à remplir dans l'application d'un vernis est de mettre sa dilatation en rapport avec celle de la pâte, sans quoi le vernis se fendille et forme ce que l'on appelle des *tressaillures*. Ces tressaillures nuisent beaucoup aux bonnes qualités de la poterie, surtout lorsque la pâte est poreuse: elles permettent les infiltrations de liquide et de substances grasses. Cependant, lorsque les tressaillures sont disposées symétriquement comme dans certaines porcelaines de Chine, elles donnent du prix aux pièces qui portent alors le nom de *porcelaines truitées*.

Les principales matières qu'on fait entrer dans la composition des vernis sont le feldspath, le sel marin, les alcalis, l'acide borique, le phosphate de chaux, le sulfate de baryte, les silicates de plomb, l'acide stannique, les sulfates métalliques, les oxydes de plomb, de manganèse, de fer, de cuivre.

Les vernis transparents sont produits par des corps alcalins et vitreux, par la pégmate, le feldspath, l'oxyde de plomb. Les vernis opaques s'obtiennent au moyen de l'acide stannique, ou du phosphate de chaux. Les vernis colorés se font avec les oxydes et les sulfures métalliques.

On applique les vernis de différentes manières: lorsque les pâtes sont encore poreuses, on les vernit en les plongeant dans de l'eau qui tient en suspension la couverte réduite en poudre fine. Si la pâte a été cuite, on pose les vernis par *arrosement* ou *aspersion*.

Quelquefois on applique le vernis par la volatilisation, en dégageant dans le four une vapeur saline ou métallique, comme le sel marin, qui, s'étendant sur les pièces portées à l'incandescence, est décomposé par l'action de la silice et de la vapeur d'eau, et forme du silicate de soude qui vitrifie leur surface.

Souvent le vernis se cuit à la même température que la pâte, comme dans les poteries communes; mais souvent aussi le vernis doit être cuit à une température beaucoup plus basse que la pâte; ce qui nécessite deux cuissons successives. On commence par faire

cuire complètement la pâte, et on la transforme en ce qu'on appelle un *biscuit*; on cuit en second lieu le vernis que l'on applique sur le biscuit par arrosement ou aspersion.

Cuisson des poteries. — La cuisson des poteries a pour effet de leur donner assez de solidité pour qu'on puisse les manier sans les briser; de plus elle les rend souvent imperméables aux liquides.

La forme des fours à cuire les poteries est variable; cependant, pour les poteries fines, telles que la porcelaine, la faïence, on a généralement adopté les *fours à alandiers*, ainsi appelés du nom des foyers, ordinairement au nombre de quatre, qui sont placés à leur base.

La figure 38 représente un four à porcelaine: le premier degré

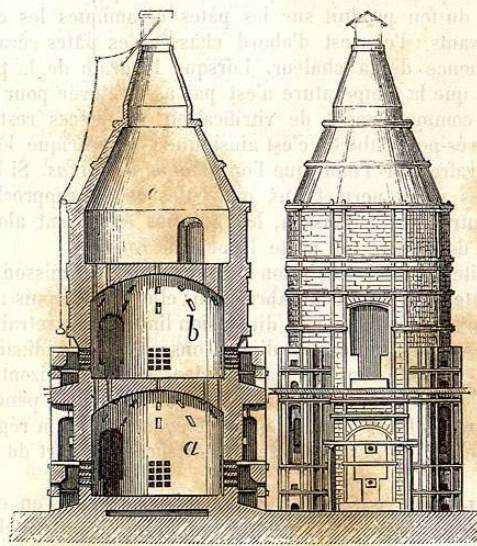


Fig. 38.

de cuisson, le *dégourdi*, se donne dans le premier étage *c*; la cuisson définitive, le *grand feu*, se donne dans les deux étages inférieurs *b*, *a*.

On donne le nom d'*encastage* à l'opération qui a pour but de mettre les pièces en état de subir, sans être déformées, l'action du feu de cuisson. Pour encaster, on place les pièces dans des supports ou étuis, nommés *cazettes* ou *gazettes*, qui sont fabriqués avec une terre réfractaire, moins fusible que la pâte céramique.

La manière d'encaster les poteries varie suivant leur espèce. Lorsque les poteries sont recouvertes d'un vernis qui doit se vitrifier par le feu, on les fait porter par les points les plus petits et les moins nombreux possible. Le fond des cazettes est toujours couvert de sable, pour que les pièces ne puissent pas y adhérer.

Les combustibles employés pour la cuisson des poteries sont les bois, la houille et la tourbe. Les combustibles destinés aux fours à poterie doivent brûler avec flamme. Le bois est le plus généralement adopté pour les poteries fines.

Pour juger de la température d'un four à poterie, on introduit dans son intérieur de petites pièces nommées *montres*, qui sont de même nature que les poteries que l'on veut cuire. On retire de temps en temps les montres qui indiquent, par les modifications qu'elles ont éprouvées, l'état de cuisson de la pâte.

L'action du feu produit sur les pâtes céramiques les changements suivants : l'eau est d'abord chassée des pâtes céramiques sous l'influence de la chaleur. Lorsque le grain de la pâte est grossier et que la température n'est pas assez élevée pour déterminer un commencement de vitrification, les pièces restent poreuses et très-perméables : c'est ainsi que l'on fabrique les vases servant à rafraîchir l'eau, que l'on nomme *alcarazas*. Si la composition des pâtes permet aux molécules de se rapprocher les unes des autres par la cuisson, les poteries éprouvent alors une diminution de volume qui porte le nom de *retraite*.

La retraite est différente selon la température de cuisson, la nature des pâtes et le mode de fabrication ; elle varie depuis un douzième jusqu'à un cinquième en dimension linéaire. La retraite n'est pas la même dans toutes les dimensions ; elle est ordinairement plus grande dans le sens vertical que dans le sens horizontal.

Le calcul de la retraite qu'une pièce doit éprouver pendant la cuisson pour qu'elle ne perde rien de l'élégance et de la régularité de sa forme, est un des points les plus délicats de l'art du potier.

Décoration des poteries. — Les matières que l'on emploie pour décorer les poteries peuvent être divisées en quatre classes :

- 1° Les couleurs vitrifiables proprement dites ;
- 2° Les engobes, qui sont des matières terreuses fixées par un fondant vitreux ;
- 3° Les métaux à l'état métallique ;
- 4° Les lustres métalliques.

Les substances vitrifiables qui servent à décorer les poteries doivent remplir plusieurs conditions indispensables. Elles doivent :

- 1° Être fusibles et inaltérables à une température rouge, ce qui exclut toute matière se volatilissant et se décomposant par la chaleur et par conséquent tous les corps organiques ;

- 2° Adhérer fortement aux corps sur lesquels on les applique ;
- 3° Conserver un aspect vitreux après la cuisson ;
- 4° Être inattaquables par l'air, l'humidité et les gaz qui peuvent exister dans l'atmosphère.
- 5° Être en rapport de dilatabilité avec les différentes poteries ;
- 6° Être plus fusibles que les poteries elles-mêmes et assez dures pour résister au frottement.

Les fondants sont des matières vitrifiables incolores qu'on ajoute aux oxydes métalliques et aux métaux pour les faire adhérer aux poteries.

Les matières qui entrent dans la composition des fondants sont : le sable, le feldspath, le borax ou bien l'acide borique, le nitre, le carbonate de potasse, le carbonate de soude, le minium, la litharge, l'oxyde ou le sous-azotate de bismuth.

Dans la décoration des poteries, on distingue d'une part la coloration de la pâte, et de l'autre l'application de couleurs vitrifiables à la surface sur le vernis.

Lorsqu'on se propose de colorer la pâte, la couleur doit résister à la température de cuisson de la poterie, sans éprouver d'altération : aussi la pâte des poteries qui se cuisent à une température très-élevée, comme la porcelaine dure, n'admet-elle qu'un nombre de couleurs très-limité.

Lorsqu'au contraire on donne de la fusibilité à la pâte par l'addition de substances vitrifiables, comme pour la porcelaine tendre et le grès cérame, la pâte peut recevoir des colorations assez variées.

Les couleurs pouvant résister sans altération à la température nécessaire pour cuire les vernis, les émaux ou couvertes de poteries se nomment *couleurs de grand feu*. Celles qui ne peuvent supporter une température aussi élevée sans s'altérer sont appelées *couleurs de moufle* ou de *réverbère*.

Les couleurs de grand feu ne sont pas nombreuses. Pour les porcelaines dures, on ne connaît que le bleu de cobalt, le vert de chrome, les bruns de fer, de manganèse et de chromate de fer, les jaunes obtenus avec l'oxyde de titane, les noirs d'urane.

Pour la porcelaine tendre, on emploie les violets, rouges et bruns de manganèse, de cuivre et de fer ; pour les faïences fines et communes, les jaunes d'antimoine, les bruns de manganèse, les bleus de cuivre et les verts de chrome.

Le nombre des couleurs de moufle est au contraire considérable ; on emploie à la manufacture de Sèvres plus de soixante-quinze compositions différentes. Ces couleurs sont finement broyées avec de l'essence de lavande ou de térébenthine épaissie à l'air et appliquée ensuite sur la poterie que l'on cuit au fourneau à moufle.

La peinture sur porcelaine se fait en général à deux feux : on

cuit d'abord l'ébauche; on la retouche et on la cuit de nouveau.

Nous croyons inutile de donner ici la composition de toutes les couleurs de moule; nous dirons seulement quels sont les corps qui forment la base des principales couleurs.

Bleu. — Oxyde de cobalt.

Rouge. — Protoxyde de cuivre, pourpre de Cassius, peroxyde de fer.

Vert. — Oxyde de chrome, bioxyde de cuivre, mélange d'oxyde de cobalt, d'acide antimonieux et d'oxyde de plomb.

Jaune. — Oxyde d'uranium, chromate de plomb; certaines combinaisons d'argent, sous-sulfate de fer, mélange d'antimoniate d'antimoine et d'oxyde de plomb; oxyde de titane.

Violet. — Oxyde de manganèse, pourpre de Cassius.

Noir. — Mélange d'oxyde de fer, d'oxyde de manganèse et d'oxyde de cobalt.

Blanc. — Émail ordinaire.

On dore la porcelaine en appliquant au pinceau un mélange d'or très-divisé et de sous-azotate de bismuth qui sert de fondant. L'or est obtenu en précipitant le perchlorure d'or par le sulfate de protoxyde de fer ou l'azotate de protoxyde de mercure. Les métaux passés au feu perdent une partie de leur éclat; l'or devient mat. On lui rend son poli en le frottant avec un corps dur. Cette opération porte le nom de *brunissage*. On ébauche avec un brunissoir d'agate, et l'on finit avec un brunissoir d'hématite.

MORTIERS A CHAUX NON HYDRAULIQUE OU MORTIERS ORDINAIRES.

On donne le nom de *mortiers* aux matières destinées à lier entre eux les matériaux employés dans les constructions.

Les mortiers ordinaires sont des mélanges de chaux et de sable quartzeux grossier: exposés à l'air pendant un certain temps, ils acquièrent une grande dureté.

La dureté que prennent ces mortiers ne peut être attribuée à la combinaison de la silice avec la chaux, comme on l'a cru à une certaine époque. En effet, si l'on traite par un acide un mortier qui s'est solidifié, on n'obtient jamais de silice gélatineuse, ce qui aurait lieu si la silice était entrée en combinaison avec la chaux. Ces mortiers se solidifient parce que l'eau en excès s'évapore ou est absorbée par la pierre, et parce que l'acide carbonique de l'air forme du carbonate de chaux et une combinaison d'hydrate et de carbonate de chaux.

Pour qu'un mortier agrège suffisamment les matériaux, il faut que la combinaison de la chaux et de l'acide carbonique se fasse lentement. Un mortier ne doit donc pas se dessécher trop vite;

aussi a-t-on remarqué que les mortiers employés dans l'arrière-saison sont de meilleure qualité que ceux qui sont appliqués en été.

La nature du sable qu'on emploie, et surtout la grosseur et la rugosité du grain, la quantité d'eau qu'on incorpore dans la masse, exercent une grande influence sur la solidification des mortiers ordinaires.

La masse entière du mortier que l'on emploie dans les constructions n'éprouve jamais une solidification complète. On s'est assuré que les parties du mortier qui sont placées dans l'intérieur des murs sont souvent dans l'état d'humidité où elles se trouvaient lors de leur application, les couches extérieures solides préservant les couches intérieures de la dessiccation.

Chaux et mortiers hydrauliques. — On sait qu'en soumettant à la calcination un calcaire pur, on obtient de la chaux qui, mise en contact avec l'eau, s'hydrate et foisonne considérablement. Cette chaux est appelée *chaux grasse* ou *chaux aérienne*. Les mortiers ordinaires, qui sont faits avec cette chaux se solidifient quand ils sont exposés à l'air, mais ils se désagrègent complètement lorsqu'on les met en contact avec l'eau.

Lorsque les calcaires sont mélangés à une forte proportion de magnésie, d'oxyde de fer ou de sable quartzeux, et qu'ils ne renferment que peu d'argile, ils donnent une chaux, qui produit peu de chaleur quand on la met dans l'eau, et dont le foisonnement est presque nul; on donne à cette chaux le nom de *chaux maigre non hydraulique*: elle se durcit à l'air au bout d'un certain temps.

Mais si les calcaires contiennent une certaine quantité d'argile, 20 à 25 pour 100 de leur poids, ils produisent, par la calcination, une chaux d'une tout autre nature, que l'on nomme *chaux hydraulique*. Dans cette calcination avec l'argile, la chaux acquiert une propriété nouvelle, dont l'art des constructions tire un grand parti; mise en contact avec l'eau, elle forme d'abord une pâte courte, et prend bientôt une dureté qui la rend comparable aux calcaires les plus résistants.

Les bonnes qualités d'une chaux hydraulique dépendent de la proportion d'argile que contient le calcaire qui la produit.

Les pierres à chaux *moyennement hydraulique* renferment 18 centièmes d'argile, et donnent une chaux qui se durcit après quinze ou vingt jours d'immersion.

Les calcaires à chaux *hydraulique* contiennent 26 centièmes d'argile; la chaux qu'ils produisent se prend en huit jours.

Les pierres à chaux *éminemment hydraulique* contiennent 30 centièmes d'argile; la chaux qu'elles forment se prend du troisième au quatrième jour.

Lorsque la proportion d'argile s'élève dans les calcaires jusqu'à 30 ou 40 pour 100, la chaux prend le nom de *ciment romain*. Un bon ciment romain acquiert souvent, après une immersion d'un quart d'heure, la dureté de la pierre. (Vicat.)

Théorie du durcissement de la chaux hydraulique. — La théorie du durcissement des chaux hydrauliques repose sur les considérations suivantes :

L'état de la silice que contient un calcaire exerce une grande influence sur les propriétés de la chaux que ce calcaire peut produire. En effet, la silice en gelée, calcinée avec du carbonate de chaux, donne une chaux hydraulique de bonne qualité. Le cristal de roche, au contraire, réduit en poudre et calciné avec du carbonate de chaux, produit une chaux maigre qui n'est nullement hydraulique. La silice, telle qu'elle se trouve dans l'argile, est dans un état favorable à la production des chaux hydrauliques.

La solidification d'une chaux hydraulique, d'après Vicat, doit être attribuée à la formation d'un silicate d'alumine et de chaux, ou de magnésie et de chaux, qui se combine avec l'eau et produit un hydrate excessivement dur et insoluble dans l'eau. Le durcissement de la chaux hydraulique peut donc être comparé à celui du plâtre cuit, qui se combine aussi avec l'eau pour former un hydrate solide.

On doit avoir soin, en préparant une chaux hydraulique, de ne pas calciner le calcaire à une température trop élevée; le silicate double éprouverait dans ce cas une sorte de *fritte*, ne s'hydraterait plus par l'action de l'eau et donnerait une chaux maigre non hydraulique.

Certaines matières, bien différentes des chaux hydrauliques par leur composition, se combinent lentement avec l'eau et durcissent dans les mêmes circonstances que les chaux hydrauliques. Ainsi, la dolomie (carbonate double de chaux et de magnésie), calcinée modérément, peut donner une chaux hydraulique, et le carbonate de chaux calciné incomplètement, que l'on appelle, dans la fabrication, de la chaux *incuite*, possèdent aussi les propriétés hydrauliques. (Vicat, Berthier.)

La plupart des calcaires des diverses époques géologiques contiennent de la potasse et de la soude, et les calcaires hydrauliques en contiennent une plus forte proportion que les calcaires à chaux grasse. L'effet principal de ces alcalis serait de transporter une certaine portion de la silice sur la chaux et de donner naissance à des silicates avides de prendre l'eau pour ne conserver ensuite que l'eau nécessaire à leur composition d'hydrate et se solidifier. (M. Kulmann.)

Ciment romain. — Le ciment romain s'obtient en calcinant

certaines calcaires très-argileux. Il acquiert une excessive dureté au bout de quelques minutes, quand on le gâche avec de l'eau après l'avoir pulvérisé, et cette dureté persiste à l'air ou sous l'eau. Cette propriété si remarquable suffit pour faire distinguer ce ciment des autres variétés de chaux hydraulique.

Le ciment romain a été fabriqué pour la première fois à Londres en 1796, en calcinant un calcaire qui contenait 30 pour 100 d'argile.

Plus tard, on démontra que des galets venant de Boulogne offraient beaucoup d'analogie avec le calcaire à ciment romain, et M. Lacordaire, ingénieur des mines, trouva en Bourgogne un ciment qui ne le cède en rien au ciment romain pour la dureté et la résistance.

Chaux hydraulique artificielle. — Vicat a été amené par ses travaux sur la chaux hydraulique à créer la fabrication de la chaux hydraulique artificielle. D'après cet habile ingénieur, des chaux hydrauliques artificielles peuvent être obtenues en calcinant ces mélanges de carbonate de chaux et d'argile.

On prépare la chaux hydraulique artificielle, dans les environs de Paris, en délayant dans de l'eau un mélange de 1 partie d'argile de Passy et de 4 parties de craie; ces matières sont mêlées par une meule verticale qui tourne dans une auge circulaire; on en forme une bouillie qu'on laisse ensuite écouler dans des bassins de maçonnerie. Il se produit bientôt un dépôt avec lequel on forme de petites briques qui sont d'abord séchées à l'air et ensuite soumises à une calcination modérée. La chaux hydraulique ainsi préparée ne foisonne que des deux tiers de son volume quand on la met en contact avec l'eau, tandis que la chaux grasse triple de volume dans les mêmes conditions; elle se dissout complètement dans les acides comme les meilleures chaux hydrauliques naturelles.

Mortiers hydrauliques. — Les mortiers hydrauliques sont des mélanges de chaux et de différentes matières qui jouissent de la propriété de se solidifier comme les chaux hydrauliques quand on les met en contact avec l'eau.

Certains corps solides, mélangés avec les chaux hydrauliques, n'exercent qu'une faible influence sur leur solidification; d'autres, au contraire, ont la propriété d'améliorer les chaux moyennement hydrauliques, et peuvent même, dans certains cas, rendre hydrauliques les chaux grasses ordinaires.

Les substances que l'on mélange aux différentes chaux dans la confection des mortiers peuvent donc être divisées en *matières inertes* et *matières énergiques*.

Les matières inertes sont les cailloux, les sables, etc. ; mélangées à la chaux grasse, elles ne modifient en rien son action sur l'eau. Cependant le sable ajouté aux chaux hydrauliques peut en augmenter la cohésion. (Vicat.)

Certaines matières énergiques peuvent donner des mortiers hydrauliques quand on les mélange avec la chaux grasse ; parmi ces matières, il faut placer en première ligne les produits volcaniques qui portent le nom de *pouzzolanes*.

Les pouzzolanes, qui furent découvertes par les Romains près du Vésuve, aux environs de Pouzzoles, possèdent la propriété de se combiner lentement sous l'influence, de l'eau, avec la chaux grasse et de former ainsi d'excellents mortiers hydrauliques. Les anciennes constructions romaines doivent leur solidité à l'emploi des mortiers formés de chaux et de pouzzolanes.

Les substances pseudo-volcaniques, telles que les matières résultant des houillères embrasées, les argiles cuites, les tripolis, les laves, se comportent en présence de la chaux grasse comme les pouzzolanes. Certains produits artificiels peuvent aussi rendre hydraulique la chaux grasse : ce sont les débris de tuiles, de briques, de poteries, de grès, etc.

Les pouzzolanes jouissent de la propriété curieuse d'absorber la chaux tenue en dissolution dans l'eau, et l'on peut dire d'une manière générale qu'une pouzzolane est d'autant plus énergique qu'elle absorbe plus de chaux. Les pouzzolanes qui conviennent le mieux à la confection des mortiers hydrauliques se laissent facilement attaquer par l'acide sulfurique.

M. Fremy, dans un travail récent, a voulu également déterminer l'état de la chaux qui convient le mieux à l'action pouzzolanique.

Ses expériences ont démontré d'abord que le composé qui se forme en hydratant la chaux avec précaution, et qui est représenté par la formule CaO, HO , est celui qui, sous l'influence de l'eau, se combine aux pouzzolanes avec le plus de facilité.

Il a constaté en outre que les véritables pouzzolanes, c'est-à-dire celles qui contractent à froid avec l'hydrate de chaux une combinaison durcissant dans l'eau, sont beaucoup plus rares qu'on ne le pense.

Les terres cuites, les substances volcaniques, les argiles plus ou moins calcinées que l'on considère généralement comme des pouzzolanes ne doivent pas être comprises dans cette classe de corps, et à quelques exceptions près ne durcissent pas dans leur contact avec l'hydrate de chaux.

Les substances réellement actives, les véritables pouzzolanes, sont les silicates de chaux simples ou multiples qui ne contiennent que 30 ou 40 pour 100 de silice, et qui sont assez basiques pour faire gelée avec les acides.

Comme les bons ciments hydrauliques contiennent précisément des silicates simples ou multiples excessivement basiques et faisant gelée avec les acides, l'auteur a donc été conduit à admettre que le rôle de ces corps dans la prise des ciments était d'agir comme pouzzolanes et de se combiner, sous l'influence de l'eau, à la chaux libre qui existe dans les ciments.

Ces observations sont complètement d'accord avec celles de M. Chevreul, dans lesquelles il a démontré que les pouzzolanes s'unissent à la chaux en raison d'un phénomène d'affinité capillaire.

Dans un travail important publié il y a quelques années par MM. Rivot et Chatoney, on trouve les observations suivantes sur quelques propriétés nouvelles des chaux et des ciments hydrauliques.

1° En calcinant au rouge sombre avec de la chaux de la silice qui se trouve même sous la modification qui constitue le quartz, on obtient un silicate de chaux ayant pour formule $\text{SiO}_2, 3\text{CaO}$ qui se solidifie dans l'eau en produisant l'hydrate $\text{SiO}_2, 3\text{CaO}, 6\text{HO}$.

2° L'alumine calcinée avec de la chaux donne un aluminat $\text{Al}_2\text{O}_3, 3\text{CaO}$ qui forme aussi dans son contact avec l'eau un hydrate représenté par la formule $\text{Al}_2\text{O}_3, 3\text{CaO}, 6\text{HO}$.

3° La solidification des chaux hydrauliques est due non-seulement à l'hydratation du silicate double de chaux et d'alumine, mais encore à la combinaison de l'eau avec le silicate et l'aluminat de chaux.

4° La magnésie calcinée avec la silice et l'alumine forme des silicates et des aluminates de magnésie qui se solidifient dans l'eau, comme les chaux hydrauliques ordinaires.

5° Le silex fonctionne comme une très-bonne pouzzolane lorsqu'on le mélange avec de la chaux grasse ; il se forme à froid un silicate de chaux $\text{SiO}_2, 3\text{CaO}$ qui s'hydrate très-régulièrement.

6° Comme la prise d'une pouzzolane est due en général à l'hydratation d'un composé salin se formant à froid, qui peut être du silicate de chaux ou un silicate double de chaux et d'alumine, MM. Rivot et Chatoney conseillent, avant d'employer une pouzzolane, de la faire toujours digérer pendant deux ou trois mois avec de la chaux grasse humide, et de n'employer le mélange que lorsque la combinaison saline est opérée : on évitera ainsi les mouvements qui résultent des combinaisons chimiques et qui s'opposent à la prise régulière du ciment.

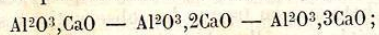
M. Fremy, de son côté, est arrivé aux conclusions qui suivent sur l'hydraulicité des ciments.

Il n'admet pas, comme on le croit encore généralement, que la prise des ciments hydrauliques soit due à l'hydratation du silicate de chaux ou à celle du silicate double d'alumine et de

chaux; ces sels ne contractent pas de combinaison avec l'eau.

Pour lui, la prise d'un ciment hydraulique est le résultat de deux actions chimiques différentes : 1^o de l'hydratation des aluminates de chaux; 2^o de la réaction de l'hydrate de chaux sur le silicate de chaux et sur le silicate d'alumine et de chaux qui existent dans tous les ciments et agissent dans ce cas comme pouzzolanes.

La calcination d'un calcaire argileux ne donne lieu à un bon ciment hydraulique que quand les proportions d'argile et de chaux sont telles, qu'il puisse se former en premier lieu un aluminat de chaux représenté par une des formules suivantes :



en second lieu un silicate de chaux simple ou multiple très-basique, faisant gelée avec les acides, se rapprochant des formules suivantes :



et en troisième lieu de la chaux libre pouvant agir sur les silicates pouzzolaniques précédents.

Dans un grand nombre de cas la composition chimique du calcaire argileux n'est pas la seule condition qui détermine la qualité du ciment, il faut encore que la réaction de la chaux sur l'argile s'opère aux températures les plus élevées. C'est en effet cette excessive chaleur qui produit les éléments hydrauliques du ciment dans les conditions de basicité qu'exige la prise dans l'eau et qui, en faisant fondre l'aluminat de chaux, lui donne toute son activité.

Béton. — On donne le nom de *béton* à des mélanges de mortier hydraulique et de petites pierres. Le béton, si utilement employé dans les constructions hydrauliques, permet d'entreprendre des travaux qui étaient considérés autrefois comme impraticables, et de produire dans certains cas un sol artificiel propre aux constructions. La composition du béton est ordinairement formée par 1 volume de mortier et 2 volumes de pierres; sa composition varie suivant les usages auxquels on le destine.

Analyse des calcaires.

Nous avons dit précédemment que l'hydraulicité de la chaux dépend de la composition des calcaires que l'on emploie. Il est donc important de déterminer par l'analyse la composition des calcaires qu'on destine à la fabrication de la chaux hydraulique.

Pour analyser un calcaire, on en pèse environ 2 ou 3 grammes, que l'on dissout dans de l'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau; la chaux, la magnésie, l'oxyde de fer, entrent

en dissolution, tandis que l'argile et les substances siliceuses restent à l'état insoluble; on jette ce résidu sur un filtre, on le lave et on le pèse. Cet essai bien simple suffit dans la plupart des cas, et indique la quantité d'argile que contient un calcaire. On peut aussi prévoir jusqu'à un certain point, quelles seront les propriétés de la chaux hydraulique qu'il donnera par la calcination.

Si l'on veut doser les autres corps contenus dans le calcaire, on ajoute dans la dissolution acide un excès d'ammoniaque qui précipite le peroxyde de fer dont on peut facilement déterminer le poids. La liqueur est mêlée à un grand excès de chlorhydrate d'ammoniaque, et traitée ensuite par l'oxalate d'ammoniaque, qui précipite la chaux à l'état d'oxalate de chaux; ce sel est lavé et calciné avec un excès d'acide sulfurique; le poids du sulfate de chaux donne la quantité de chaux contenue dans le calcaire. Enfin, pour doser la magnésie, on fait bouillir la liqueur avec du carbonate de potasse jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'ammoniaque; la magnésie se précipite à l'état de carbonate; ce sel est lavé et pesé après calcination; le résidu de cette calcination est de la magnésie pure.

MANGANÈSE. Mn.

Équiv. = 27,57.

En 1774, Scheele entrevit ce métal dans certains minéraux manganifères. Quelque temps après, Gahn isola ce métal en réduisant par le charbon l'oxyde de manganèse. Tel est encore aujourd'hui le procédé que l'on suit pour sa préparation.

Propriétés. — Le manganèse est un métal d'un gris blanchâtre, peu brillant, dur et cassant; sa densité est environ 7,2. Il est presque aussi infusible que le platine. Il s'oxyde facilement lorsqu'on le chauffe au contact de l'air; il décompose l'eau à 100°, en dégageant de l'hydrogène et en se délitant en une poudre noire verdâtre, qui est un mélange d'oxyde et de métal non altéré.

Préparation. — Pour obtenir le manganèse pur, M. H. Sainte-Claire Deville décompose le carbonate de manganèse par le charbon dans un creuset de chaux, entouré de chaux vive; et contenu dans un autre creuset très-réfractaire.

Il faut avoir soin de n'employer qu'une quantité de charbon un peu inférieure à celle que nécessiterait la réduction totale de l'oxyde. De cette façon, le métal obtenu ne contient pas de carbone; il ne peut pas non plus renfermer d'oxyde, car la chaux enlève l'excès d'oxyde en formant du manganate de chaux.

On doit soumettre le creuset à un violent feu de forge, car la fusion du manganèse n'a lieu qu'à la température du rouge blanc.

COMBINAISONS DU MANGANÈSE AVEC L'OXYGÈNE

Les combinaisons du manganèse avec l'oxygène sont nombreuses; on les représente par les formules suivantes :

Protoxyde	MnO;
Sesquioxyde	Mn ² O ³
Oxyde rouge ou oxyde salin...	Mn ³ O ⁴ = MnO, Mn ² O ³
Bioxyde ou peroxyde	MnO ² ;
Acide manganique	MnO ³ ;
Acide permanganique	Mn ² O ⁷ .

Protoxyde de manganèse. MnO.

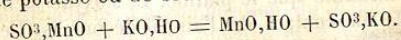
Équiv. = 35,57.

Le protoxyde de manganèse est la base des principaux sels de manganèse. Lorsqu'il est anhydre, c'est une poudre verdâtre; cet oxyde est indécomposable par la chaleur. Son affinité pour l'oxygène varie avec sa cohésion; quand il a été fortement calciné, il peut être conservé à l'air pendant longtemps sans s'oxyder.

Chauffé dans l'oxygène ou dans l'air, il se change en oxyde rouge de manganèse; il se dissout dans l'acide chlorhydrique sans dégager de chlore: $MnO + ClH = ClMn + HO$.

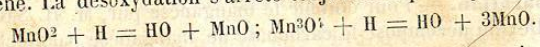
À l'état d'hydrate, il est blanc et se transforme rapidement à l'air en sesquioxyde de manganèse, même à la température ordinaire; les corps oxydants, tels que le chlore, opèrent immédiatement cette transformation, et peuvent même faire passer le protoxyde à l'état de peroxyde. (Berthier.)

Préparation. — Pour préparer l'hydrate de protoxyde de manganèse, on décompose un sel de manganèse soluble par une dissolution de potasse ou de soude :



Le protoxyde de manganèse anhydre s'obtient :

1° En réduisant un oxyde quelconque de manganèse par l'hydrogène. La désoxydation s'arrête toujours au protoxyde :



2° En calcinant du carbonate ou de l'oxalate de manganèse dans une atmosphère d'hydrogène.

Sésquioxyde de manganèse. Mn²O³.

Équiv. = 79,14.

Cet oxyde se trouve dans la nature; les minéralogistes le désignent sous le nom de *braunite* quand il est anhydre, et d'*acer-*

dèse quand il est hydraté : sa formule est alors : Mn^2O^3, HO . On le trouve souvent mélangé avec le peroxyde de manganèse.

Il est d'un brun noirâtre; il se dissout dans quelques acides sans s'altérer et forme de véritables sels, mais très-peu stables. Ainsi, traité par de l'acide chlorhydrique refroidi, il se dissout en donnant du sesquichlorure de manganèse Mn^2Cl^3 , mais ce dernier composé est détruit en dégagant du chlore par la plus faible élévation de température : $3ClH + Mn^2O^3 = 2ClMn + 3HO + Cl$.

L'équation précédente démontre que cet oxyde pourrait servir à la préparation du chlore.

Préparation. — On obtient le sesquioxyde de manganèse en laissant le protoxyde de manganèse hydraté s'oxygéner à l'air ou en soumettant l'azotate de protoxyde de manganèse à une calcination ménagée : $2(AzO^3, MnO) = Mn^2O^3 + 2AzO^4 + O$.

Le sesquioxyde de manganèse prend encore naissance par l'action du manganate et du permanganate de potasse sur une dissolution d'un sel de protoxyde de manganèse. On peut aussi le préparer en faisant passer du chlore sur du protoxyde ou du carbonate de manganèse en excès, tenu en suspension dans de l'eau, et en traitant le produit par de l'acide sulfurique faible, qui dissout l'excès de protoxyde ou de carbonate de manganèse et laisse le sesquioxyde pur.

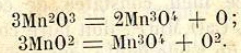
La difficulté que l'on éprouve à combiner le sesquioxyde de manganèse avec les acides a conduit certains chimistes à considérer ce corps comme un oxyde salin, résultant de la combinaison du protoxyde de manganèse avec le bioxyde : $Mn^2O^3 = MnO^2, MnO$.

Oxyde salin de manganèse. Mn³O⁴.

Équiv. = 114,71.

Cet oxyde existe dans la nature; on lui donne le nom d'*hausmanite*.

L'oxyde salin de manganèse est rouge-brun, de là le nom d'oxyde rouge sous lequel on le désigne souvent. C'est le composé le plus fixe que le manganèse puisse former avec l'oxygène; aussi l'obtient-on, soit en chauffant à l'air le protoxyde de manganèse, soit en calcinant les oxydes plus oxygénés que lui :



L'oxyde rouge de manganèse, n'étant pas altéré par la chaleur, sert toujours à doser le manganèse dans les analyses chimiques.

Cet oxyde ne se combine pas avec les acides; il peut être considéré comme une combinaison de protoxyde et de sesquioxyde de manganèse, ou encore comme une combinaison de protoxyde et de bioxyde : $Mn^3O^4 = MnO^2, 2MnO$.