

en bois. Le précipité est lavé par décantation, puis jeté sur des filtres placés sur des châssis en toile. On obtient 500 à 550 kilogr. d'une pâte molle, verte, qui est un carbonate bibasique de cuivre.

L'opération suivante a pour but de mettre en liberté une certaine quantité d'oxyde de cuivre hydraté. Pour cela, on se sert d'un lait de chaux fait dans les proportions que nous avons indiquées, et d'une solution de potasse du commerce, marquant 15° Baumé. Mais il faut auparavant connaître la quantité d'eau que la pâte contient. On en prend 10 à 20 gr., on la fait sécher vers 90° ou 100°. Une pâte bien préparée ne doit pas perdre au delà de 73 à 75 pour 100 d'eau. Lorsque le résidu s'élève à 25 ou 27 pour 100, on en met 12 kilogr. dans un baquet de bois dont la capacité est de 20 litres environ, on y ajoute 1 kilogr. de bouillie de chaux, et on brasse vivement. Lorsque le mélange a une teinte uniforme, on verse 0 litre 7 de la solution de potasse et on agit de nouveau. Le mélange est porté dans un moulin à couleur et broyé vivement. Le produit est d'autant plus beau que ce broyage se fait plus rapidement. On fait couler la pâte broyée dans une tourille en grès ou une grande bouteille en verre, puis on y ajoute deux solutions formées de 500 gr. de sulfate de cuivre et 250 gr. de sel ammoniac dans 4 litres d'eau. On bouche le vase avec un bouchon de liège, on le mastique et on le secoue fortement. Au bout de quatre à cinq jours de repos, on débouche la bouteille et on verse le contenu dans un tonneau doublé de plomb et rempli aux deux tiers d'eau limpide. On brasse le tout et on laisse reposer. On soutire le liquide et on lave par décantation, jusqu'à ce que l'eau décantée ne fasse plus virer au rouge la couleur du papier de curcuma. Le précipité suffisamment lavé, et que les Anglais nomment *verditer* en pâte, est mis à égoutter sur des filtres en toile de chanvre.

La fabrication des papiers peints l'emploie en très-grande quantité dans cet état. Pour l'obtenir sec, on le fait dessécher à l'ombre et à une douce chaleur; il porte alors le nom de *centre bleu en poudre*.

Cette fabrication nécessite les plus grands soins, les plus grandes précautions, si l'on veut obtenir de beaux produits. L'atelier doit être très-bien aéré et éloigné des émanations sulfureuses.

Toutes les cendres bleues en pâte qu'on prépare en France sont destinées à la peinture du papier de tenture; en poudre, il n'y a guère que les peintres de décors qui les emploient. Elles sont à peu près inusitées dans la peinture à l'huile, car elles ne conservent pas leur teinte bleue et se délayent assez mal.

— *Bleu d'outremer*. L'outremer naturel était connu des Grecs et des Romains, qui le désignaient sous le nom de *saphir*; mais, comme couleur, il ne paraît avoir été employé que vers la fin du xve siècle.

Il existe tout formé dans le lapis-lazuli ou *lazulite bleu d'azur*, minéral appartenant aux terrains granitiques que l'on trouve en certaine quantité en Perse, en Chine et surtout dans la Grande Bucharie.

On commence par trier à la main les morceaux de lapis-lazuli en rejetant la gangue; on les introduit dans un creuset, on les chauffe jusqu'au rouge sombre, on les jette encore chauds dans du vinaigre, et on les laisse pendant plusieurs jours dans cette liqueur acide qui dissout la chaux contenue dans le lapis-lazuli; après ce traitement, le lapis-lazuli est porphyrisé et mêlé avec des corps gras, de la cire et des matières résineuses.

La pâte est ensuite lavée à 32° environ; l'eau enlève l'outremer, qui se dépose ensuite; le résidu, qui est à peine coloré en bleu, porte le nom de *cendres d'outremer*. L'outremer ainsi préparé est d'un prix très-élevé.

En 1827, M. Guimet obtint artificiellement de l'outremer d'un bleu magnifique; depuis cette époque, plusieurs chimistes, entre autres MM. Gmlin, Robiquet, Brunner, ont fait connaître les moyens d'obtenir cette substance. Le procédé publié par M. Gmlin, en 1829, consiste à chauffer au rouge sombre du sulfate de sodium (préparé en fondant deux parties de soufre et une partie de carbonate de soude anhydre), avec un mélange de silicate et d'aluminate de soude obtenus en dissolvant de l'alumine et de la silice gélatineuse dans la soude caustique et évaporant la dissolution à siccité. Ce mélange doit contenir parties égales de silice et d'alumine anhydres; la masse calcinée est reprise par l'eau, qui enlève le sulfate de sodium en excès et laisse de l'outremer d'une teinte un peu verte.

On prépare, dans une usine montée en 1841 à Nuremberg, de l'outremer artificiel par des méthodes que nous ferons connaître sommairement. On commence par purifier de l'argile, en la lavant pour la débarrasser du sable. Dans la fabrique de Nuremberg, on emploie surtout une terre sigillée blanche, qui vient du haut Palatinat. On prépare ensuite du sulfure de sodium en chauffant dans un fourneau à réverbère un mélange formé de 100 parties de sulfate de soude, calciné, 33 parties de charbon de bois pulvérisé et 10 parties de chaux éteinte à l'air. Le sulfure de sodium une fois fondu est coulé dans des moules métalliques; on le dissout dans l'eau, et on laisse reposer pour que le charbon se dépose complètement; la plus petite quantité de ce corps

s'opposerait à la production de l'outremer. On décante la liqueur claire et on la fait bouillir avec du soufre, afin de transformer le monosulfure en polysulfure. Ce polysulfure est évaporé dans des chaudières en fonte jusqu'à consistance sirupeuse; on y ajoute de l'argile lavée et du sulfate de fer. Le mélange se fait dans les proportions de 50 kilogr. de sulfure pour 12 kilogr. 5 d'argile et 150 gr. de sulfate de protoxyde de fer exempt de cuivre: il se forme aussitôt du sulfure de fer; la masse devient verte. On l'évapore à siccité, et on la réduit en une poudre aussi fine que possible. Cette poudre est introduite dans des moules d'une construction spéciale et soumise à un grillage qui dure plusieurs heures; on a soin de la remuer de temps en temps; elle devient alors successivement brune, rouge, verte et bleue. Ce grillage demande beaucoup de soin; une température trop élevée détruirait l'outremer, une température trop basse ne donnerait pas une couleur bleue à toute la masse. La poudre ainsi obtenue est traitée par l'eau, qui dissout les sels de soude solubles et le sulfure de sodium en excès; il reste une poudre insoluble d'un bleu noirâtre. Cette poudre desséchée, soumise à un second grillage, donne de l'outremer d'une teinte bleue magnifique.

On peut encore obtenir l'outremer par le procédé suivant, dont M. Brunner a donné la description. On calcine au rouge sombre, pendant une heure et demie, dans un creuset de terre surmonté de son couvercle, un mélange intime de 70 parties de sable très-fin, 240 parties d'alun calciné, 48 parties de poussière de charbon, 144 parties de soufre et 240 parties de carbonate de soude anhydre. La masse refroidie est épuisée par l'eau, et le résidu bien séché est mêlé intimement avec son poids de soufre et une partie et demie de carbonate de soude. On chauffe, et le résidu est de nouveau épuisé par l'eau; on répète cette opération encore une fois, on lave le résidu et on le tamise à travers un tissu de mousseline, après l'avoir séché. La partie tamisée est étendue sur une plaque de fer au-dessus d'une couche de soufre qu'on brûle lentement. Cette opération, répétée trois à quatre fois, donne une très-belle couleur bleue.

M. Tiremois a publié le procédé suivant: On fond 1,075 parties de carbonate de soude cristallisé, auquel on ajoute 5 parties de trisulfure d'arsenic en poudre; quand ce mélange est en partie décomposé, on introduit successivement dans la masse de l'alumine en gelée représentant 7 parties d'alumine calcinée et 100 parties d'argile de Dreux, préalablement mélangée avec 255 parties de fleur de soufre. Le mélange desséché est mis dans un creuset ouvert et chauffé graduellement jusqu'au rouge, sans toutefois fondre la matière. Après refroidissement, on chauffe le produit pour en chasser le soufre, puis la masse est broyée, délayée dans l'eau et recueillie sur un filtre. Le produit desséché, sans être lavé, est d'un vert tendre, tirant sur le bleuâtre; on le chauffe alors dans un têt couvert, en le remuant de temps en temps et en élevant la température jusqu'au rouge sombre.

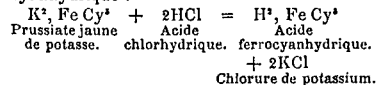
Quant à la cause de la coloration bleue de l'outremer, elle est encore inconnue. Les avis à ce sujet sont partagés.

L'outremer est d'un usage journalier pour l'azurage du papier, des tissus, des bougies, du savon, de l'amidon, du sucre; il sert dans l'impression sur étoffes et sur papier. Enfin, il est employé pour la peinture à l'huile et pour l'aquarelle. L'outremer du commerce est souvent falsifié, soit avec des cendres bleues, soit avec de l'amidon. Les cendres bleues se reconnaissent au moyen de l'ammoniaque, qu'elles colorent en bleu intense. L'outremer pur, au contact de ce réactif, ne fournit rien de semblable. La féculose se déceale au moyen de la teinture d'iode, qui la colore en bleu. En 1828, l'outremer naturel valait 200 fr. les 30 gr.; aujourd'hui, le commerce en possède depuis 2 fr. jusqu'à 50 fr. le kilogr.

— *Bleu de Prusse*. La découverte du bleu de Prusse est le résultat du hasard. En 1710, Diesbach, fabricant de couleurs à Berlin, préparait des laques de cochenille, en précipitant avec de la potasse une décoction de cochenille, additionnée d'alun et de sulfate de fer. Manquant un jour d'alcali, il en demanda au pharmacien Dippel, qui lui envoya du carbonate de potasse dont il s'était servi pour rectifier de l'huile animale. En faisant usage de ce sel, Diesbach, au lieu d'un précipité rouge comme d'habitude, obtint un magnifique précipité bleu. Dippel, ayant eu connaissance de ce phénomène, soupçonna que la formation du précipité bleu était due à l'action de sa potasse altérée sur l'alun et le sulfate de fer, et les expériences auxquelles il se livra montrèrent qu'il avait deviné juste. La fabrication du bleu de Prusse fut dès lors assurée; mais Dippel la tint secrète, ce qui lui valut une grande fortune. Cependant, les chimistes de toutes les parties de l'Europe se mirent à chercher le moyen de produire la nouvelle couleur. Enfin, en 1724, l'Anglais Woodward parvint à résoudre le problème, et il s'empessa de publier le procédé qu'il avait trouvé. Ce procédé est encore, sauf quelques modifications de détail, celui que l'on suit dans les fabriques de produits chimiques.

Les améliorations introduites sont dues aux recherches de MM. Hoffmann, Græger, Kamrodt, etc., etc. Dans toutes les manières de procéder, on cherche à décomposer, en pré-

sence de corps alcalins, les matières animales en cyanogène et en cyanure, qu'on transforme ensuite en cyanoferrure au moyen d'un sel de fer. Nous commencerons par donner la théorie de la formation du bleu de Prusse, et, pour cela, il nous faut connaître les prussiates de potasse. Le prussiate jaune de potasse peut être considéré comme un cyanure double de fer et de potassium, ainsi que le fait voir la décomposition de sa formule brute $K^2 Fe Cy^2$ en $2KCy$, $FeCy$. Suivant Liebig et d'autres chimistes, on devrait le considérer comme la combinaison d'un radical $FeCy^2$, le ferrocyanogène, avec le potassium, ce qui lui ferait donner le nom de *ferrocyanure de potassium*. Les probabilités sont pour cette dernière hypothèse. Ce qui doit faire rejeter la première, c'est que les alcalis ou les sulfhydrates alcalins ne précipitent pas le fer du prussiate jaune à l'état de cyanures. Dans la seconde hypothèse, on explique les précipités par la formation de ferrocyanures métalliques insolubles, dont la formule générale serait $M^2 Fe Cy^2$, M représentant le métal. De plus, par l'action de l'acide sulfhydrique, on a obtenu une substance acide soluble, cristallisable, qui se comporte comme un hydracide, l'acide ferrocyanhydrique:



On prépare le prussiate jaune de potasse en calcinant, dans des vases de fer placés dans des fourneaux à réverbère, un mélange de matières azotées, corne, débris de peaux, sang desséché, etc., etc., et de carbonate de potasse. Souvent, en France, on se procure un charbon azoté par la calcination des matières précédemment citées, et on le projette dans le carbonate de potasse en fusion. Il se forme dans les deux cas du cyanure de potassium.

La masse, ainsi fondue, est remuée avec des ringards en fer, dissoute dans de l'eau et chauffée avec du fer très-divisé, la plupart du temps à l'état de carbonate natif (fer spathique). Quelquefois, le fer des chaudières et des ringards suffit, et il n'y a pas besoin d'en ajouter. Dans tous les cas, le cyanure de potassium absorbe l'oxygène de l'air en présence du fer, auquel il cède une partie de son cyanogène. Il y a formation de potasse et de cyanure de fer qui, avec le cyanure de potassium, fournit la combinaison cherchée. On évapore la dissolution, et il se dépose des prismes octaédriques de prussiate jaune de potasse, soluble dans quatre fois son poids d'eau froide et deux fois son poids d'eau bouillante.

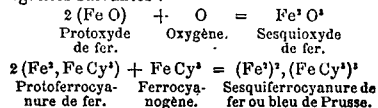
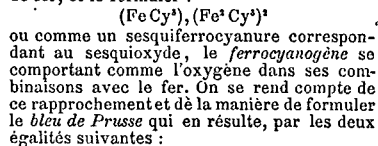
Le prussiate rouge de potasse peut être nommé, pour les mêmes raisons que nous venons d'exposer, cyanure double de fer et de potassium, ou, suivant Liebig, *ferrocyanure de potassium*, en admettant l'existence du radical $Fe^2 Cy^2$, le ferrocyanogène engendrant l'acide ferrocyanhydrique et les ferrocyanures $M^2 Fe^2 Cy^2$. On lui donne aussi, pour la même raison, le nom de *ferri-cyanide de potassium*.

Entre ces diverses appellations, *cyanure double*, *cyanoferrure*, *ferrocyanure*, *ferri-cyanure*, *ferrocyanide*, il y a un peu de confusion; mais, les explications précédentes bien comprises, il n'y a plus moyen de se tromper.

On obtient le prussiate rouge en faisant passer un courant de chlore dans une dissolution aqueuse de prussiate jaune. Le chlore s'empare d'une partie du potassium: il se forme du chlore et du ferrocyanure de potassium. On arrête l'opération quand les sels de sesquioxyle de fer ne donnent plus de précipité dans la liqueur. On évapore, et on obtient de beaux prismes rhomboïdaux rouge jaunâtre de prussiate rouge, solubles dans l'eau, dont la formule chimique est $K^2 Fe^2 Cy^2$. Ajoutons que les deux prussiates de potasse fournissent, avec la plupart des dissolutions métalliques, des précipités de couleur caractéristique, ce qui leur donne une très-grande importance parmi les réactifs de l'analyse qualitative.

Occupons-nous maintenant du bleu de Prusse. On désigne sous ce nom plusieurs matières bleues à base de cyanogène et de fer. Plus on ira, plus on augmentera les procédés de fabrication, plus la confusion sera grande; car, suivant les matières premières employées industriellement et la manière de procéder, on arrive nécessairement à des différences de composition, et aussi à l'introduction de substances étrangères, quand les matières employées sont impures.

Théoriquement, le vrai bleu de Prusse serait celui qu'on préparerait en versant une dissolution de prussiate jaune de potasse dans une dissolution d'un sel de peroxyde de fer. On peut le considérer comme une double cyanure de fer, et le formuler:



Pour l'école unitaire fondée par Gherardt

et Laurent, la notation du bleu de Prusse est encore plus simple; mais il faut admettre que, dans sa combinaison avec le ferrocyanogène, le fer se trouve à un état particulier, tel que son équivalent soit seulement les deux tiers de son équivalent ordinaire. Si, comme l'a fait Laurent, nous formulons par Fe^2 cet état particulier où le fer se trouverait, désigné par lui sous le nom de *ferricum*, la formule du bleu de Prusse devient: $(Fe^2)^2 (Fe Cy^2)^2$, ce qui s'accorde parfaitement avec la biatomicité précédemment reconnue du ferrocyanogène. Remarquons qu'alors l'analogie la plus complète de composition existe entre le bleu de Prusse et les cyanures dont nous nous sommes précédemment occupé. On les formule en effet: Acide ferrocyanhydrique: $H^2 Fe Cy^2$; cyanoferrure de potassium: $K^2 Fe Cy^2$; bleu de Prusse: $(Fe^2)^2 Fe Cy^2$.

Le bleu de Prusse se présente dans le commerce tantôt en pâte, tantôt en tablettes d'un beau bleu, variable suivant les procédés de préparation et les impuretés qu'ils ont introduites. Il est insoluble dans l'eau et l'alcool. Inattaquable par les acides étendus, il se combine avec l'acide sulfurique concentré; les alcalis le décomposent, en s'emparant du ferrocyanogène et en isolant le sesquioxyle de fer. Ce résultat du traitement par les bases solubles doit être une considération pour regarder le bleu de Prusse comme un sesquiferricyanure de fer. Ajoutons que le bleu de Prusse s'allume au contact de la flamme, et qu'il continue à brûler doucement en donnant encore du sesquioxyle de fer comme résidu. Il se décompose par la chaleur en carbure de fer, vapeur d'eau, cyanhydrate et carbonate d'ammoniaque. L'acide sulfurique concentré se combine avec lui en formant une masse blanche; mais la régénération du bleu de Prusse a lieu par une simple addition d'eau. L'acide chlorhydrique le dissout. Après un lavage ménagé par l'hypochlorite de chaux, l'acide chlorhydrique, puis l'eau, il devient soluble dans un sixième de son poids d'acide oxalique, et sert à constituer l'encre bleue.

Nous avons dit que les bleus de Prusse du commerce n'étaient pour ainsi dire jamais identiques à eux-mêmes, et que cela tenait aux procédés de préparation. C'est ainsi qu'à Berlin le carbonate de potasse du cyanoferrure employé est neutralisé par l'alun, et non par un acide comme en France: de là l'introduction de l'alumine dans le produit, qui s'en trouve un peu blanchi. Indépendamment de ces variations, qu'on peut regarder comme des impuretés, les ferrocyanures forment d'autres composés bleus auxquels on applique souvent, mais improprement, le nom de *bleu de Prusse*. L'un de ces composés, quelquefois désigné sous le nom de *bleu de Prusse basique*, est celui qu'on obtient par l'action du prussiate jaune sur une dissolution d'un sel de protoxyde de fer. Ce composé bleu, soluble dans l'eau, se précipite de sa dissolution par l'addition de sulfate de potasse. On peut le considérer comme une combinaison de bleu de Prusse avec le sesquioxyle de fer, ainsi que l'indique sa formule: $(Fe^2)^2 (Fe Cy^2)^2 Fe^2 O^2$.

Un second bleu de Prusse, que sa formule chimique

$(Fe^2)^2 (Fe Cy^2)^2 K^2 Fe Cy^2$ peut faire considérer comme une combinaison du bleu de Prusse avec le cyanoferrure de potassium ou prussiate jaune de potasse, se produit toujours pendant la formation du bleu de Prusse par l'action du ferrocyanure de potassium sur les sels de sesquioxyle de fer, quand le sel de potassium est en excès. Ces deux bleus solubles ne se forment jamais en présence des acides qui, s'emparant du sesquioxyle de fer dans le premier cas, du potassium à l'état de potasse dans le second, laissent le bleu de Prusse seul se précipiter. On devra tenir compte de cette observation, nous l'avons déjà fait pressentir, dans la fabrication du bleu de Prusse qui, employé en teinture, doit être insoluble dans l'eau. Une dernière espèce de bleu de Prusse se produit par l'action des sels de protoxyde de fer sur le prussiate rouge de potasse. C'est ce qui constitue le bleu *Turnbull*, et on peut le formuler:

$(Fe^2)^2 (Fe Cy^2)^2 (Fe^2 Fe Cy^2)$. Pour fabriquer le bleu de Prusse, on opère comme nous l'avons indiqué pour la préparation du prussiate jaune de potasse. Dans des creusets en fer, disposés dans un four à réverbère, on chauffe une partie de potasse avec une et demie environ de charbon animal et une petite quantité de limaille de fer. On maintient le tout au rouge pendant six heures, et on continue à chauffer pendant deux heures: on brasse la masse avec des ringards en fer. Pendant la calcination, il se dégage des gaz combustibles, et la fin de la production de ces gaz indique à peu près le terme de l'opération. Autrefois, et on agit encore ainsi quelquefois, on n'ajoutait pas de fer. Dans ce cas, c'est le creuset ou la canne qui le fournissent: ils ne tardent pas à être hors de service, ce qui augmente la dépense.

Autrefois surtout, au lieu de fabriquer d'abord le charbon animal, on mélangeait la potasse à des matières animales telles que les vieux cuirs, les débris de corne, etc., etc., ou, mieux, comme le faisait Woodward, avec le sang desséché. Il vaut mieux produire d'abord le charbon, parce qu'on peut alors recueillir le carbonate d'ammoniaque qui se dégage en grande quantité. La préparation du bleu de Prusse devient ainsi, dans beau-