

EVOLUTION DES ALCALINS DANS LES MÉLANGES VITRIFIABLES DEPUIS LE 18^E SIÈCLE

➤ EVOLUTION OF ALKALINE RAW MATERIALS USED IN GLASS BATCHES SINCE THE 18TH CENTURY



M A R I E
H É L È N E
C H O P I N E T
S A I N T - G O B A I N
R E C H E R C H E

L'ÉVOLUTION DES MATIÈRES PREMIÈRES ALCALINES DANS LES MÉLANGES VITRIFIABLES SUIT DE PRÈS L'ÉVOLUTION DE LA CHIMIE INDUSTRIELLE À PARTIR DE LA FIN DU DIX-HUITIÈME SIÈCLE. APRÈS LA PURIFICATION DE LA SOUDE NATURELLE RENDUE NÉCESSAIRE PAR LES EXIGENCES DU MARCHÉ POUR UN VERRE PLUS BLANC, LA RÉVOLUTION FRANÇAISE ET LES ÉVÉNEMENTS QUI ONT SUIVI ACCÉLÉRÈRENT LA TRANSITION VERS UN CARBONATE DE SODIUM SYNTHÉTIQUE PRODUIT PAR LE PROCÉDÉ LEBLANC DURANT LE 19^E SIÈCLE. LE COÛT DE CETTE MATIÈRE PREMIÈRE INDUSTRIELLE ENCOURAGEA LES FABRICANTS DE VERRES COLORÉS COMME LE VERRE À BOUTEILLE, À RECOURIR SOIT AUX ANCIENNES MATIÈRES PREMIÈRES IMPURES, SOIT À DES MÉLANGES DE CHLORURE DE SODIUM ET DE SULFATE DE SODIUM, LE PRÉCURSEUR DU CARBONATE DE SODIUM DANS LE PROCÉDÉ LEBLANC. LE SULFATE DE SODIUM LUI-MÊME FUT UTILISÉ LARGEMENT DANS LES USINES PRODUISANT DU VERRE PLAT DÈS QU'ON EÛT COMPRIS QUE LA COLORATION APPARAISSANT DANS LE VERRE ÉTAIT DUE AU FER PRÉSENT À L'ÉTAT D'IMPURETÉ ET QU'IL POUVAIT ÊTRE ÔTÉ PAR UN PROCÉDÉ CHIMIQUE. TOUT AUSSI IMPORTANTE FUT LA DÉCOUVERTE QUE LA RÉACTION ENTRE SULFATE DE SODIUM ET SILICE ÉTAIT POSSIBLE SI ON AJOUTAIT DU CHARBON AU MÉLANGE VITRIFIABLE. LA DÉCOUVERTE DU PROCÉDÉ SOLVAY, À LA FIN DU SIÈCLE, PERMIT LA PRODUCTION DU CARBONATE DE SODIUM À COÛT MOINDRE ET LE REMPLACEMENT DE TOUTES LES FORMES DE MATIÈRES PREMIÈRES ALCALINES PAR CE NOUVEAU PRODUIT INTERVINT AVANT LA FIN DE LA PREMIÈRE MOITIÉ DU VINGTIÈME SIÈCLE.



Découverte de la vitrification - Les arts et métiers illustrés, Jules Rouff et Cie éditeurs, Paris, 1890-1900

The evolution of the alkaline raw materials used in glass-making follows very closely the evolution of industrial chemistry since the end of the XVIIIth century. After the necessary purification of natural soda ash due to market requirements for a whiter glass, the French revolution and the following events accelerated the transition towards synthetic sodium carbonate produced by the Leblanc-process during the XIXth century. The cost of this industrial raw material induced glassmakers producing non-white glasses like bottle-glass to use either the old impure materials or mixtures of sodium chloride and sodium sulphate, precursor of sodium carbonate in the Leblanc process. Sodium sulphate itself was widely used in plate-glass factories when it was understood that the coloration it produced in glass was due to iron impurities and could be removed by a chemical process and, more important, that its reaction with silica was possible when carbon was added to the batch. The discovery of the Solvay-process at the end of the century provided a cheaper industrial sodium carbonate and the change from all the previous forms of alkaline raw material to the new one was completed before the end of the first half of the XXth century.



INTRODUCTION

«Jusqu'au commencement de ce siècle (le dix-neuvième), les moyens de fabrication se bornèrent à un nombre très restreint d'éléments. Le bois fut l'unique combustible. Les cendres de bois, la potasse, l'oxyde de plomb et la silice entrèrent presque seuls dans la composition du verre.

Mais depuis le jour où la science s'empara de cette industrie, et que les savants éminents de notre époque surent circonscrire la vitrification dans des règles immuables, elle a fait subitement des progrès si rapides que ses produits ont atteint un très haut degré de perfection.

D'une part, le développement de la théorie de la chaleur dota la verrerie de plusieurs espèces de combustible et d'un choix varié d'appareils de chauffage, d'autre part, la chimie lui créa des matières premières nouvelles, plus économiques les unes que les autres, et aida le verrier à les découvrir» écrivait P. Flamm en 1862 [1]

Parmi les nouvelles matières premières créées par la chimie industrielle durant le dix-neuvième siècle, on trouve les "alcalis", indispensables au verrier puisque le «verre est un silicate à base de potasse, de soude ou de plomb, et que la silice isolée est infusible à la plus haute température de nos fours. Cependant, elle devient fusible en la fondant mélangée à des substances qui ont beaucoup d'affinité avec elle à une haute température. Ses molécules s'ouvrent, entrent en combinaison chimique avec elle

et forment des silicates.

Les substances les plus propres et les plus usitées en verrerie sont la potasse, la soude et le plomb, à cause de la propriété qu'ils ont de fondre la silice, on les appelle en terme de verrerie "fondants".[1]

AVANT LA CHIMIE INDUSTRIELLE

Le plus ancien des fondants est le *natron*, carbonate de sodium naturel que l'on trouve dans les lacs salés du Moyen Orient. Il fut utilisé tout autour de la mer Méditerranée, le verre étant éventuellement fondu en lingots en Syrie, en Egypte ou au Liban puis importé pour être travaillé par les artisans en Europe de l'ouest [2].

Très tôt dans l'Histoire, les verriers comprirent que l'on pouvait utiliser les *cendres de végétaux* comme fondants tout comme elles l'étaient pour la lessive, au même titre que le *natron*. Le type des plantes qui étaient brûlées dépendait évidemment de la localisation de la verrerie, les plantes d'origine marine ou terrestres donnant respectivement la *soude* (*soda ash* en anglais) et la *potasse* (*potash*).

Par contre, à l'instar des autres verriers, comme le dit Turgan [3], «les premiers fondateurs de Saint-Gobain eurent presque tout à créer (...) et avaient de plus à lutter contre leur ignorance absolue en fait de chimie. Ils allaient au hasard, un peu comme les marchands de nitre de Plinie qui, traversant la Phénicie et s'étant arrêtés sur les bords du fleuve Belus, découvrirent le verre en faisant chauffer leur marmite sur des morceaux de *nitre*

(*natron*) au lie de chenets : mêlé au sable du désert, le *nitre* se fondit, fit un liquide transparent et, de là, le verre. Ils s'épuisaient en dissertations sur l'*alkali végétal* et sur l'*alkali minéral*, dont ils ne connaissaient pas la composition plus de l'un que de l'autre. Ils craignaient beaucoup le *sel de verre* qui se formait dans la fabrication. Ce sel renfermait du *sel fébrifuge de sylice* (*sic*), du *tartre vitriolé*, etc... Le mélange de sable, de soude et de manganèse avec lequel ils préparaient une première composition appelée *fritte*, était le secret de tradition de quelques vieux contremaîtres de la maison».

Potasse

«Les cendres provenant de la combustion du bois ou d'autres végétaux sont quelquefois employées directement comme fondant dans quelques verreries à bouteilles placées dans des localités où le bois est bon marché. Ces cendres sont plus ou moins riches en potasse, suivant les végétaux qui les ont produites, le sol sur lequel ils ont fait leur croissance et l'époque à laquelle ces végétaux ont été coupés» [4].

Toujours selon Bontemps [4] : «Nous donnerons ici un extrait d'un ouvrage du citoyen Perthuis, *l'Art de fabriquer le salin et la potasse*, et d'un mémoire du même auteur, ayant pour titre : *Expérience sur le moyens de multiplier la fabrication de la potasse*. (...) Il conclut :

"1° que le résidu de la combustion des arbres est d'environ 0.01 de leur poids primitif en moyenne, 2° que les cendres d'arbustes



Salicornia des marais d'Antibes - Les merveilles de l'industrie, Furne, Jouvot et Cie éditeurs, Paris, 1870-1880



Salsola soda des marais d'Antibes - Les merveilles de l'industrie, Furne, Jouvot et Cie éditeurs, Paris, 1870-1880



et de branchages sont environ les 0.03 de leur poids, 3° que les plantes donnent toujours, les unes dans les autres, plus de 0.05, 4° que les branches fournissent plus que les troncs, et les feuilles plus que les branches, 5° que les plantes brûlées à leur point de maturité produisent plus que les mêmes plantes brûlées avant ou après leur maturité, 6° que les végétaux brûlés verts produisent plus de cendres que brûlés secs après avoir été pesés verts".

Hormis le fait que les plantes ne donnent pas toutes la même quantité de cendres, ces cendres ne contiennent pas toutes la même quantité de sels, la nature de ces sels variant en outre considérablement et leur action fondante également, par conséquent.

Les cendres provenant de plantes terrestres ont une teneur en phosphates et carbonates alcalino-terreux élevée. Cela explique les teneurs en Ca et P dans les verres anciens bien que ces éléments aient rarement été introduits de manière intentionnelle dans les mélanges vitrifiables d'alors. En revanche, les teneurs en carbonates alcalins, les seuls véritables « fondants » sont parfois très faibles.

«Certains verriers, brûlant encore du bois pour chauffer leur four, utilisent leurs propres cendres : leur principal but est alors de brûler son bois de manière à produire la plus haute température avec la moindre quantité de combustible, (et non de fabriquer des cendres de bonne qualité). Si c'est un verrier à bouteilles, il peut employer ces cendres en nature dans la composition

de son verre, après toutefois les avoir calcinées assez fortement et assez longuement, afin d'achever de brûler le reste de charbon qui se trouve mélangé, dans les arches du four de fusion destinées à cet usage, d'où leur est venu le nom d'*arches cendrières*. Ensuite, on les tamise pour séparer les petites pierres, les ordures et même les charbons qui n'auraient pas été brûlés et, malgré tout, il faudra encore fritter la composition qui aura été faite avec ces cendres» [4].

Les fabricants de bouteilles dans le voisinage des grandes villes emploient ou plutôt employaient les *charrées*, c'est-à-dire les cendres ayant servi aux blanchisseurs pour leurs lessives. Ces charrées naturellement ne sont pas très riches en alcali, mais elles aident encore toutefois beaucoup à la vitrification. De jour en jour, les charrées tendent à disparaître depuis que le blanchissage est sorti de son ancienne routine et emploie directement, et sans mélange de matières impures, les sels qui dans les cendres agissaient seuls utilement. Si l'on veut employer les cendres pour la fabrication d'un verre blanc, il faut les lessiver, évaporer ensuite les eaux saturées au maximum, et obtenir ainsi les sels qui, dans les pays où l'on fait cette opération, sont connus sous le nom de *salins*." [4]. Les sels recueillis sont essentiellement du carbonate de potassium.

Soudes
Carbonate de sodium

Avant la Révolution française, le carbonate de sodium, la *soude*, était le résultat de la calcination d'algues et autres

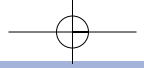
POUR 10000 EN POIDS DE	CENDRES	SELS	SELS POUR 100 DE CENDRES
TIGES DE MAÏS	886	175	19.6
GRAND SOLEIL	572	20	34.9
SARMENTS DE VIGNE	340	55	16.2
SAULE	280	28.5	7.8
ORME	235	39	10.2
CHÊNE	135	15	11.1
TREMBLE	122	7.4	6.1
HÊTRE	58	12.7	21.9
SAPIN	34	4.5	13.2
FOUGÈRE EN AOÛT	364	42.5	11.6

Tableau 1. Production en cendres et en sels de diverses plantes [4]

Fontenelle [5] donne une analyse détaillée pour la paille de blé :

CARBONATE POTASSIUM 12.5	SULFATE DE POTASSIUM 2	SILICE 61.5
PHOSPHATE POTASSIUM 5	PHOSPHATE ALCALINO-TERREUX 6.2	OXYDES MÉTALLIQUES 1
CHLORURE POTASSIUM 3	CARBONATES ALCALINO-TERREUX 1	PERTE 7.8

Tableau 2. Composition chimique des cendres de paille de blé



plantes marines contenant Na sous des formes diverses : tartrate, oxalate, chlorure... Le terme de *soude*, encore utilisé aujourd'hui fréquemment pour désigner le carbonate de sodium, provient du nom d'une famille de plantes permettant d'obtenir le produit, les *soda*. Les sodes portaient le nom de la plante dont elles étaient tirées. Par exemple, en Europe, les meilleures *sodes* provenaient d'Espagne. On les appelait *barille* car elles étaient obtenues par calcination du *kali hispanica* (ou *sal-sola soda*) appelé *barilla*. En règle générale, les *sodes* de Méditerranée avaient bien meilleure réputation que celles des côtes atlantiques faites à partir de varechs, comme le *kelp* en Angleterre dont on trouvera une analyse ci-dessous [4].

carbonate de sodium était évidemment très fluctuante. L'analyse étant impossible, le verrier avait en général une recette pour juger de la qualité du produit. «A ces moyens (la couleur) de juger les *sodes* à l'inspection, on joint le secours de l'odorat et du goût : il faut que, mises sur la langue, elles soient lixiviées sans être salées. On recherche une causticité franche et piquante sans amertume. Enfin on met un peu de salive sur un morceau de soude pour juger s'il ne se développe pas d'odeur hépatique qui dénote des sulfures, signes d'une soude de mauvaise qualité»[4]. Quand les verriers voulaient fabriquer du verre blanc, il leur fallait extraire le carbonate des cendres par lessivage. «Les cendres de plan-



Incinération des varechs sur les côtes de Bretagne - Les merveilles de l'industrie, Furne, Jouvet et Cie éditeurs, Paris, 1870-1880

CARBONATE DE SODIUM 4	SULFATE DE CALCIUM 3	SULFATE DE POTASSIUM 14
CHARBON 2	CARBONATE CALCIUM 23	EAU 3
SILICE 1	CHLORURE SODIUM 3	

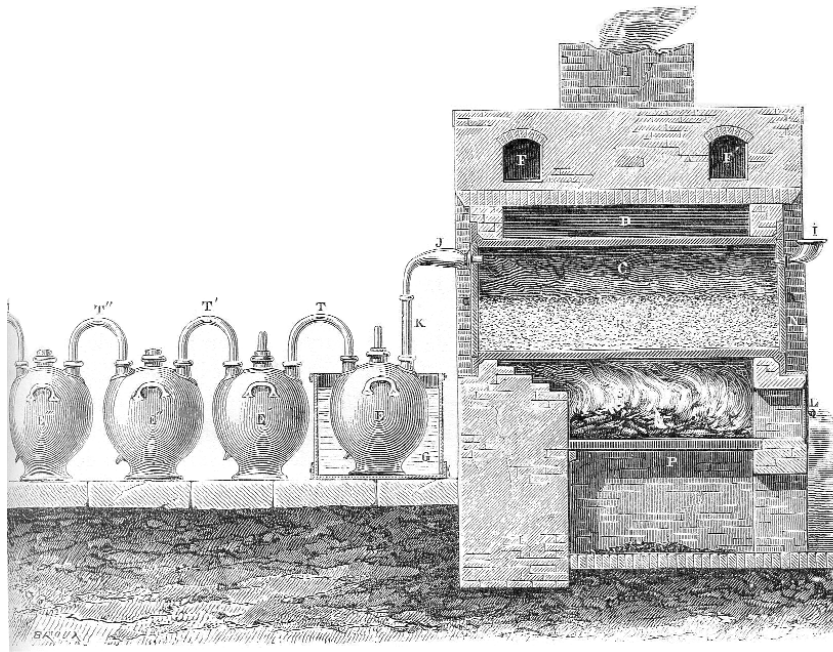
Tableau 3 – Composition chimique du *kelp* anglais

«On comprend, au point de vue chimique, ce qui se passe pendant la combustion des plantes qui contiennent de la soude. Cet alcali se trouve, dans le tissu végétal, à l'état d'acétate, d'oxalate, de tartrate, etc. La chaleur décompose ces sels, comme elle décompose tout ce qui est de nature organique. L'acide carbonique est le produit principal de cette décomposition. Cet acide carbonique se combine avec la soude, devenue libre par la destruction des acides organiques, et ainsi se forme le carbonate de sodium»[6]. La teneur de ces *sodes* en

tes marines contiennent donc, à l'état de carbonate, toute la soude qui existait dans ces plantes, et pour retirer ce sel des cendres dans lesquelles il existe mêlé à d'autres substances insolubles à l'eau, il suffit de traiter ces cendres par l'eau qui dissout le carbonate de sodium et d'évaporer cette dissolution» [6]. Après lixiviation, la meilleure soude espagnole donnait environ 40 % de sels de sodium, un mélange de 60 % de carbonate de sodium, de 30 à 35 % de sulfate de sodium, de 10 % de chlorure de sodium et 3 à 4 % d'eau.[4]

Difficultés liées à l'utilisation de ces sodes ou potasses naturelles
Selon A. Allut (vers 1790) [7] : «Il est plus naturel d'attendre l'égalité des fondants, en employant l'*alkali minéral*, qu'en se servant d'*alkali végétal*. Le premier se tire de la soude ou barille, et celle-ci n'est que le produit de la combustion d'une même plante (*kali majus cochleato semine* ou *salsola soda*) cultivée et soigneusement traitée; l'*alkali végétal*, communément appelé *salin*, est extrait de cendres de toutes sortes de végétaux. On les prend dans les foyers, ou dans les ateliers de divers





Préparation du sulfate de soude et de l'acide chlorhydrique par la méthode des cylindres - Les merveilles de l'industrie, Furne, Jouvet et Cie éditeurs, Paris, 1870-1880

artistes. Par conséquent, soit accidentellement, soit par leur propre essence, ces cendres doivent varier à l'infini dans leur qualité. Les cendres des végétaux rendent ordinairement assez peu d'*alkali*, de 5 à 10 pour 100; lorsqu'on veut faire une grande provision de salin, il faut donc rassembler beaucoup de cendres, ou recourir à un grand nombre de fabricants de diverses contrées. La différence, tant des lumières que de la bonne foi de ceux-ci, peut apporter dans la qualité du fondant beaucoup d'incertitudes et d'inégalité. La soude, au contraire, rend environ 40 à 50 pour 100 d'*alkali*; on la trouve en grande partie, soit dans les lieux où on la cultive, soit dans nos ports : il est donc infiniment plus aisé de se procurer des approvisionnements abondants, uniformes en qualité, et on peut compléter la sûreté, en confiant l'extraction de l'*alkali* à une seule personne». Ces considérations traduisent bien les difficultés des verriers à trouver un produit conforme à leurs exigences en un temps où les moyens de vérification et d'analyse étaient inexistantes.

Vers 1784 – 1787, A. Allut [7]

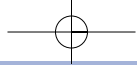
dit : «La soude du royaume de Valence, désignée sous le nom de *barille*, est la meilleure, celle qui produit le moins de sel de verre, et par conséquent celle qu'on peut regarder comme la plus pure : on distingue surtout celle d'Alicante et de Cathagène. Les cendres de Sicile, dont les plus parfaites se recueillent à Scoglietti, tiennent le second rang. On emploie avantageusement la soude de Languedoc, connue sous le nom de *salicor* ou *salicorne*. On fabrique ce salicorne aux îles Saintes, situées vers l'embouchure du Rhône, et dans le diocèse de Narbonne. Celui des Saintes est préféré, mais la quantité en est si peu considérable, qu'il est presque entièrement consommé par les verriers les plus voisins. Il est sans doute à regretter qu'on ne s'occupe pas plus efficacement dans ces contrées d'une culture qui y réussit et qui, si elle était plus étendue, en diminuant les dépenses de consommateurs, retiendrait dans le royaume un numéraire que nous sommes obligés de compter aux Espagnols et aux Siciliens. Les vœux des bons citoyens, à cet égard, sont d'autant mieux fondés,

que les côtes de presque toutes les provinces maritimes présentent des landes qui ne demanderaient qu'un travail intelligent pour dédommager avec usure des frais et des peines qu'exigerait la culture».

En fait, dès 1775, l'Institut de France propose un prix pour récompenser celui qui arriverait à transformer le sel marin en carbonate de soude sans que ce prix puisse être remis faute d'inventeur. Le problème posé par l'approvisionnement en «fondants» se trouvait donc posé depuis de nombreuses années, depuis toujours peut-être, pour des raisons techniques et économiques, la qualité des produits du marché, leur prix.

ACCÉLÉRATION VERS LA CHIMIE INDUSTRIELLE GRÂCE AUX ÉVÉNEMENTS HISTORIQUES ?

«Après comme avant (les prix proposés par l'Académie des Sciences de Paris), la France donna chaque année à l'Espagne 20 à 30 millions de francs pour la soude que celle-ci lui fournissait. Après le début des guerres révolutionnaires, 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 imposa en 1793 que les indications les plus exactes lui soient communi-



quées sur toutes les fabriques de soude[8].

Selon P. Flamm «La science, autrefois le nourrisson de l'empyrisme (sic), devenue majeure, paya largement ses dettes, car l'appel fait aux savants n'a pas été stérile. La chimie avait reconnu que le sel marin, si répandu à la surface du globe, était un composé de deux corps simples, du *chlore* uni à la *soude*. Il était donc naturel que les recherches se portassent vers ce sel si abondant dans la nature, afin de trouver un procédé économique qui permit d'en isoler la soude» [1].

Nicolas Leblanc (1753 – 1806), soutenu par le duc d'Orléans avait mis au point dès 1791 un procédé de fabrication de la *soude artificielle* et l'usine de Saint-Denis marcha sans interruption jusqu'en novembre 1793, date à laquelle le duc d'Orléans périt sur l'échafaud. Ses biens furent mis sous séquestre et l'usine dans laquelle il avait la plus grande part de propriété se trouva comprise dans le séquestre, la fabrication arrêtée, l'usine et le matériel vendus. Lors de l'annonce de l'appel du Comité de Salut Public, Leblanc autorisa la publication de son procédé, jusqu'à tenu secret. La seule rétribution de Leblanc et de ses associés fut la restitution de l'usine de Saint-Denis mais sans aucun moyen financier pour remonter la fabrication. Fatigué de ses tentatives pour obtenir justice, dans la misère, Leblanc finit par se suicider le 16 janvier 1806. [6] Le *procédé Leblanc* fut presque exclusivement employé jusqu'à la mise au point du *procédé Solvay* à l'ammoniaque.

«Les sodes artificielles sont composées de soude caustique, de carbonate de soude, de sel marin, de sulfure de chaux avec excès de base, ou plutôt de sulfure de calcium uni à la chaux et au carbone. Elles s'obtiennent en calcinant ensemble une certaine quantité de sulfate de soude, de charbon et de craie ; (...) On en fait un mélange exact ; on le jette dans un four à réverbère, dont la forme est elliptique et dont la température est un peu plus élevée que le rouge cerise, et on brasse ce mélange de quart d'heure en quart d'heure. Au bout d'un certain temps, la matière devient pâteuse; alors on la pétrit bien avec un ringard en fer, puis on la retire et on la reçoit dans une chaudière. Cette matière est la soude artificielle» [1].

La *soude artificielle brute*, plus riche en carbonate de sodium que les diverses sodes d'origine naturelle mais contenant des impuretés gênantes, fut d'abord utilisée seulement en verre à bouteilles et en verre à vitre. Cependant, les producteurs en arrivèrent très vite à la purifier et obtinrent un produit contenant d'abord 70 à 75 % de carbonate de sodium, puis jusqu'à 95 à 97 % en 1868[4].

En 1810, la fabrication de la soude artificielle suffisait à tous les besoins de l'industrie française : un décret en date du 11 juillet prohiba l'entrée des sodes étrangères en France.

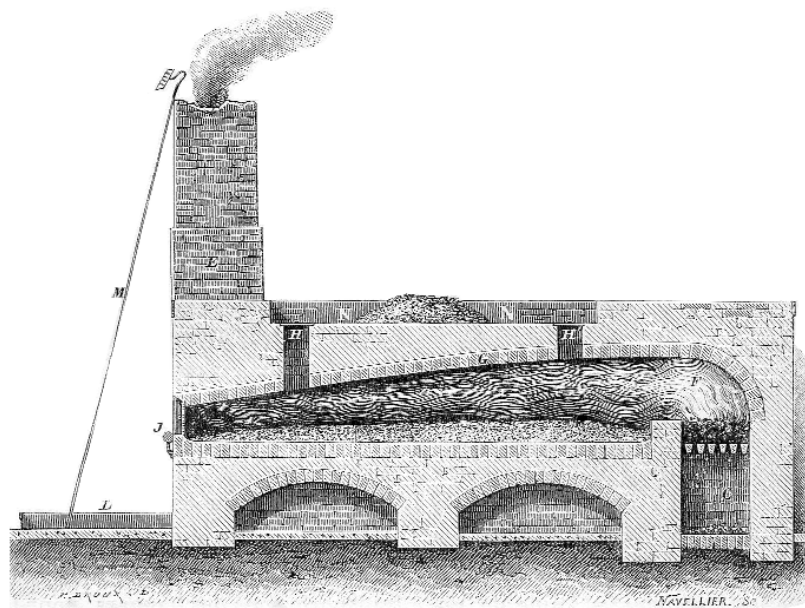
Selon Louis Figuier [6] "Pendant les guerres de notre première Révolution, l'industrie française était paralysée par l'absence des *sodes d'Espagne*. La fabrication des

savons, celle du *verre* et toutes les branches secondaires qui se rattachent à ces deux troncs industriels, étaient suspendues ou anéanties; les pertes subies par le commerce français étaient énormes. Un chimiste parut, et créa en France l'admirable industrie de la *soude factice*. Il serait presque impossible d'évaluer exactement les sommes immenses dont l'industrie a bénéficié par la découverte de Nicolas Leblanc, qui a permis d'extraire manufacturièrement la *soude* du chlorure de sodium contenu dans les eaux de la mer. D'où Nicolas Leblanc avait-il fait sortir les incalculables richesses dont il dota l'Europe ? De l'application d'un fait de chimie dont l'annonce n'aurait pas tenu quatre lignes dans un journal scientifique du temps, à savoir : la décomposition du sel marin par la craie, à une température élevée».

Pourquoi pas le sulfate de sodium ou bien même, le chlorure de sodium ?

Un des inconvénients du procédé Leblanc est son coût. L'utilisation de la soude artificielle très pure fut donc restreinte à des productions particulières, le verre à glace par exemple. Les autres verriers envisagèrent l'utilisation des précurseurs du carbonate de sodium, le sulfate de sodium et même, pourquoi pas, le chlorure de sodium. Mais, le sulfate de sodium n'est pas un bon fondant : il ne se combine pas avec la silice, contrairement au carbonate de sodium, il flotte sur le bain de verre fondu et devait être retiré des pots soit par pochage soit par volatilisation, ce qui prenait





Four en usage à Marseille pour la transformation du sulfate de soude en carbonate de soude - Les merveilles de l'industrie, Furne, Jouvet et Cie éditeurs, Paris, 1870-1880

du temps. Donc, à la fin du dix-huitième siècle les verriers ne savaient pas utiliser ce produit. En outre, les fabricants n'avaient pas le droit de le vendre, au moins en France : le gouvernement craignait que l'on ne puisse en refaire du chlorure de sodium (le *sel*) qui était fortement taxé.

En 1813, le chimiste allemand Gehlen découvrit comment utiliser le sulfate directement dans les fours en le mélangeant avec du calcaire et du charbon et le sable : «pour 100 de silice, on emploie généralement de 33 à 40 de sulfate de soude, de 20 à 40 de carbonate de chaux ou la quantité de chaux équivalente, de 1.65 à 2 d'antracite pilé, ou de 2.30 à 2.80 de braise de bois» [4].

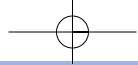
«La preuve ayant été rendue bien évidente que le sel marin produit avec du *sulfate de soude* serait bien plus dispendieux que le sel marin frappé alors d'un droit élevé, le gouvernement se décida enfin, en 1824, à lever les entraves qu'il avait mises à la vente du sulfate de soude qui, sur les indications données par M. Clément Desormes, fut d'abord employé à la fabrication de verre à vitre de Prémontré (Aisne), et toutefois, on commença par fritter le mélange que l'on fai-

sait de sable, sulfate, craie et charbon. Son emploi ne tarda pas à s'introduire dans toutes les autres fabriques de verre à vitre, et même de verre demi-blanc pour gobeletterie» [4].

L'application au verre à glace fut plus longue. En effet, «quoique théoriquement on dût penser que le sulfate de soude décomposé par la craie et le charbon dans le creuset devait produire un verre aussi blanc que le carbonate de soude, tel n'était pourtant pas le résultat pratique obtenu, et les chimistes s'imaginaient que la légère teinte vert-bleuâtre du verre composé avec le sulfate pouvait être attribuée à une réaction d'une partie du charbon sur la soude. M. Gay-Lussac lui-même, qui présida longtemps le Conseil de la manufacture de Saint-Gobain, était persuadé que pour cette raison on ne pourrait pas substituer le sulfate au carbonate dans la fabrication des glaces. C'est à M. Pelouze que revient l'honneur d'avoir détruit cette erreur. Partant de cette conviction profonde que de la silice, du sulfate de soude, de la chaux et du charbon, tous chimiquement purs, devaient produire un verre blanc, il reconnut bientôt que la coloration vert-bleuâtre constamment

obtenue n'était due qu'à la présence de l'oxyde de fer, dont une infime proportion produit ce résultat, et comme le sable, la chaux employés à Saint-Gobain sont exempts de fer, c'est vers le sulfate de soude qu'il dut porter ses recherches. Et c'est là, en effet, qu'il découvrit la proportion d'oxyde de fer qui suffisait pour produire la coloration que l'on ne pouvait, jusqu'à lui, éviter qu'en employant le carbonate de soude. Le sulfate de soude contient généralement un léger excès d'acide sulfurique qui agit sur l'argile du creuset. Cette argile contient de l'oxyde de fer : voilà une cause de coloration, quoique sans doute très légère, mais c'est surtout de la sole en fonte du four dans lequel on décompose le sel marin par l'acide sulfurique que provient l'oxyde de fer dont le sulfate de soude contient toujours une proportion plus ou moins notable. M. Pelouze, ayant par une opération subséquente amené le sulfate à un très grand état de pureté, l'a entièrement substitué au carbonate de soude dans la fabrication des glaces de Saint-Gobain. Il a, par ce fait, apporté une très importante économie qui a permis de baisser beaucoup le prix des glaces» (2.06 F contre 4.63 F/m² pour les matières premières en 1868, le carbonate de sodium coûtant 5 fois plus cher que le sulfate) [4].

Durant la Révolution française, le *sel marin* n'étant plus taxé, les fabricants de bouteilles, toujours à la recherche d'économies de matières premières, en utilisèrent avec du sulfate de sodium. Le procédé incluait un chauffage préliminaire (la



fritte) de tout ou partie du mélange et il semble que l'eau incorporée était suffisante pour provoquer la réaction entre chlorure de sodium et silice, qui est difficile à haute température.

Quand le sel marin fut de nouveau taxé, «les fabricants de bouteilles ont obtenu de l'Etat qu'on fit pour eux un sel *demi-décomposé*, c'est-à-dire contenant environ moitié sulfate, moitié chlorure de sodium, qui leur est ainsi livré à bien meilleur marché que le sulfate pur et s'emploie avec avantage dans la fabrication des bouteilles» [4].

Ce produit fut utilisé jusqu'à la nouvelle génération de fours, les fours à bassin et régénérateurs Siemens qui étaient trop rapidement corrodés par les chlorures. Donc, vers 1870, les fabricants de bouteilles durent revenir eux aussi à l'utilisation du sulfate de sodium.

UNE NOUVELLE ET DERNIÈRE ÉVOLUTION : LE PROCÉDÉ SOLVAY

Le *procédé Leblanc* fournissait du carbonate de sodium à un prix relativement élevé, de sorte que les chimistes poursuivirent leurs efforts pour trouver un nouveau procédé plus économique. Le *procédé à l'ammoniaque* était théoriquement connu depuis 1811 mais la mise au point d'une installation industrielle économique se révéla ardue. Il fut utilisé pour la première fois industriellement en 1865 par E. Solvay, à Couillet en Belgique. Dans ce procédé le sel marin est traité par l'ammoniaque puis par CO₂, produit par décarbonatation du calcaire, pour former du bicarbonate de sodium et du

chlorure d'ammonium. Par chauffage le bicarbonate donne du carbonate de sodium. Un des avantages de ce procédé comparé au précédent réside dans le recyclage de l'ammoniaque produit, par réaction du chlorure d'ammonium avec du calcaire.

Bien que ce nouveau procédé ait fourni du carbonate de sodium bien meilleur marché que l'ancien procédé Leblanc, la substitution du sulfate de sodium par le carbonate fut très longue en verrerie : elle commença vers 1917 mais en 1922 encore, par exemple, la *Society of Glass Technology* connut d'âpres discussions sur les avantages et inconvénients de l'utilisation comparée du sulfate et du carbonate de sodium en tant que constituant des mélanges vitrifiables. [9] «Le verre à vitre fabriqué avec du carbonate de sodium est-il inférieur à celui qui est fait au sulfate ou bien moins facile à prélever ? » « Le mélange contenant au moins une part de sulfate de sodium est préférable, simplement parce que

le verre, bien qu'étant légèrement moins fluide, a apparemment un palier de travail légèrement plus long».

Un des membres dit très justement qu'il pensait que «la *tendresse* du verre était étroitement liée à son homogénéité. On pouvait donc obtenir un plus haut degré d'homogénéité avec le sulfate de sodium qu'avec le carbonate de sodium. Un verre vraiment homogène pouvait être soufflé plus facilement et pour cette raison on le disait *tendre*» .

Malgré tous ces aléas, en 1927, W.E.S. Turner [10] pouvait dire que la tirée des fours avait fortement augmenté, d'un facteur 3 pour certains depuis 1916, et que c'était en partie dû à la substitution du sulfate de sodium par du carbonate et à l'accélération de la fusion de 40 %.

Cela n'échappa pas aux verriers : le résultat fut le mélange vitrifiable au carbonate de sodium, additionné de sulfate de sodium afin d'améliorer l'homogénéisation du verre, que nous utilisons encore aujourd'hui ■

REFERENCES

[1] PIERRE FLAMM – LE VERRIER DU XIXÈME SIÈCLE – 1862

[2] DANIELLE FOY

[3] TURGAN – LES GRANDES USINES – PARIS – 1863

[4] G. BONTEMPS – GUIDE DU VERRIER – PARIS – LIBRAIRIE DU DICTIONNAIRE DES ARTS ET MANUFACTURES – 1868

[5] J. DE FONTENELLE, - NOUVEAU MANUEL COMPLET DU VERRIER (1829 – REFONDU EN 1900 PAR H. BERTRAN)

[6] LOUIS FIGUIER – LES MERVEILLES DE L'INDUSTRIE – PARIS – 1870 - 1880

[7] EXTRAIT DE LA RÉFÉRENCE [3] –

ENCYCLOPÉDIE MÉTHODIQUE OU PAR ORDRE DE MATIÈRES – PARIS – PANCKOUCKE ET PLOMTEUX – 1784 – 1789 – VOLUME 8 P 414

[8] R. WAGNER – TRAITÉ DE CHIMIE INDUSTRIELLE – 3ÈME ÉDITION - TRADUIT PAR L. GAUTIER –

[9] GENERAL DISCUSSION OF THE SOCIETY OF GLASS TECHNOLOGY, JOURNAL OF THE SOCIETY OF GLASS TECHNOLOGY 5, P. 151 (1922)

[10] W.E.S. TURNER - JOURNAL OF THE SOCIETY OF GLASS TECHNOLOGY 11, P. 313 (1927)

