

*Bibliothèque numérique*

medic@

**Deloménie, H.. - Contribution à l'étude  
chimique, toxicologique et  
 métallographique des ferrosiliciums**

1933.

Cote : BIU Santé Pharmacie Prix Laroze 1933

Prix Laroze 1933

Henri DELOMENIE

Pharmacien de la Faculté de Pharmacie de Paris.

CONTRIBUTION A L'ETUDE CHIMIQUE,  
TOXICOLOGIQUE & METALLOGRAPHIQUE  
DES FERROSILICIUMS

(dm) 0 0,1 0,2 0,3 0,4 0,5

A mon Maître

Monsieur P. LEBEAU

Professeur de Pharmacie chimique  
à la Faculté de Pharmacie de Paris

Officier de la Légion d'honneur

Hommage respectueux  
& témoignage de vive reconnaissance

M E I S   E T   A M I C I S

CONTRIBUTION A L'ETUDE CHIMIQUE,  
TOXICOLOGIQUE & METALLOGRAPHIQUE DES FERROSILICIUMS

INTRODUCTION

-----

Les ferrosiliciums sont des alliages binaires qui jouent actuellement un rôle important dans la métallurgie, comme réducteurs ou pour l'apport du silicium dans les fontes et aciers.

Découverts par BERZELIUS en 1810, leur emploi dans l'industrie date de la fin du siècle dernier. On utilisa d'abord uniquement des ferrosiliciums à faible teneur de silicium (10 à 15%), fabriqués dans les hauts fourneaux, mais on ne tarda pas à appliquer à leur préparation les procédés électrométallurgiques qui permirent d'obtenir des alliages très riches en silicium, et même ce métalloïde à un titre supérieur à 98%. Ces ferrosiliciums supplantèrent rapidement sur le marché les alliages obtenus aux hauts fourneaux.

Alors que par le premier procédé on obtenait des produits complètement inoffensifs pour les ouvriers qui les manipulaient, il n'en fut plus de même pour les alliages préparés au four électrique. De nombreux accidents, qui consistent en explosions et intoxications, ont été at-

tribués au dégagement de gaz combustibles et toxiques résultant de l'action de l'humidité atmosphérique sur certaines impuretés de ces ferrosiliciums. C'est surtout durant le transport de cette matière que les accidents se produisent, transport nécessité par la nouvelle répartition des centres de production de cet alliage. En effet, la préparation des ferrosiliciums par le procédé des hauts fourneaux était à la portée de tous les pays industriels disposant de minerai de fer et de charbon, tandis que la production économique des ferrosiliciums électrométallurgiques est devenue l'apanage de certaines contrées où l'on obtient à bas prix l'énergie électrique. Au cours des transports, effectués surtout par voie fluviale et maritime et quelquefois aussi durant le stockage, se sont produites de nombreuses explosions et intoxications, souvent mortelles. Ces accidents devinrent même si fréquents vers 1908-1909 que les Compagnies de navigation refusèrent de transporter une matière aussi dangereuse, et le professeur suédois CRONQUIST, au Congrès International de Chimie appliquée à Londres en 1909, dans un compte-rendu des différents accidents attribués au ferrosilicium, put citer 19 cas bien contrôlés d'intoxication mortelle. Pour ces mêmes raisons, la Convention de Berne du 23 Octobre 1924, a rangé les ferrosiliciums parmi les marchandises admises au transport sous certaines conditions. Ces produits figurent dans cette convention à la classe IV de l'Annexe I.

des matières vénéneuses, et des mesures extrêmement rigoureuses sont spécifiées en ce qui concerne leur emballage.

Les émanations de gaz toxiques ont naturellement suscité les recherches de nombreux chimistes. La plupart se sont surtout attachés à l'analyse et au dosage des gaz que ces produits sont susceptibles de dégager sous l'influence de l'eau. Mais, si la nature de ces gaz est bien connue, les conditions mêmes dans lesquelles s'effectue leur dégagement donnent encore lieu à des interprétations, parfois incertaines.

D'autre part, plusieurs de ces alliages possèdent la propriété de se déliter spontanément à l'air, et ce phénomène n'est pas encore expliqué de façon satisfaisante.

Dans une première partie de notre travail, nous avons effectué l'analyse d'un certain nombre de ferrosiliciums industriels. Nous avons ensuite analysé et dosé les gaz que ces substances dégagent sous l'influence de l'eau. Puis, complétant par l'examen métallographique les résultats obtenus par l'analyse chimique, nous avons essayé d'apporter notre contribution à la détermination des causes de ce dégagement gazeux (deuxième et troisième parties).

Enfin, dans un dernier chapitre, nous avons recherché les raisons de la désagrégation spontanée à l'air des ferrosiliciums à 50%.

Nous donnons ci-dessous le plan de l'exposé de ces recherches:

Ière PARTIE

ANALYSE CHIMIQUE  
DES  
FERROSILICIUMS

Désignation et

- ( I.- Description sommaire des échantillons de ferrosiliciums industriels étudiés.
- ( II.- Analyse chimique et dosage des impuretés.

IIème PARTIE

DEGAGEMENT GAZEUX  
DES FERROSILICIUMS  
INDUSTRIELS  
SOUS L'INFLUENCE  
DE L'EAU

- ( I.- Historique.

II.- Analyse et dosage des gaz dégagés sous l'influence de l'eau dans le vide.

III.- Dosage des gaz toxiques dégagés sous l'action de l'eau, par les ferrosiliciums, basé sur leur action réductrice vis-à-vis de l'azotate d'argent en solution.

IV.- Influence de certaines impuretés sur la nature et l'intensité du dégagement gazeux.

V.- Caractérisation rapide des gaz toxiques dégagés par ces alliages sous l'action de l'humidité.

IIIème PARTIE

I.- Etude métallographique de quelques ferrosiliciums industriels.

II.- Etude métallographique de quelques ferrosiliciums purs.

IVème PARTIE

Influence de l'Al et du P sur la stabilité à l'humidité atmosphérique des ferrosiliciums contenant 50% de Si.

Ces recherches ont été effectuées au laboratoire de pharmacie chimique de la Faculté de Pharmacie de Paris.

Nous prions M. le Professeur P. LEBEAU d'agréer nos sentiments de respectueuse reconnaissance pour l'accueil si bienveillant qu'il nous a réservé dans son laboratoire, et pour les précieux conseils qu'il nous a constamment prodigés. Nous sommes heureux de lui témoigner notre affectueux attachement et notre infinie gratitude.

Il nous est agréable d'exprimer nos remerciements à M. G. COURTOIS, Assistant de la Chaire de Pharmacie chimique pour les encouragements et les conseils éclairés qu'il n'a cessé de nous donner au cours de notre étude.

Nous tenons également à remercier très sincèrement notre ami A. MORETTE, dont l'aide et l'expérience nous ont été si utiles pour la partie métallographique de notre travail.

## PREMIERE PARTIE

ANALYSE CHIMIQUE DES FERROSILICIUMS

## CHAPITRE I

DESIGNATION & DESCRIPTION SOMMAIRE  
DES ECHANTILLONS DE FERROSILICIUM ETUDIES

Les échantillons de ferrosilicium étudiés au cours de notre travail proviennent de différentes usines désignées sous la dénomination d'usine A, B, C, D, E, F, et les produits de même origine portent un numéro correspondant à un classement effectué d'après leur richesse en silicium. Enfin, pour fixer les idées, nous ferons toujours suivre cette dénomination conventionnelle de la teneur en métalloïde de l'échantillon.

Les alliages qui nous ont été remis se présentent, en général, en morceaux de grosseur variable, dont le poids est compris entre 0 Kg. 10 et 1 Kg. Seule l'usine D a présenté ses ferrosiliciums concassés en morceaux de la grosseur d'une petite noisette, accompagnés d'une

assez grande quantité de poussier.

Tous les échantillons, dès leur réception, ont été placés dans des bocaux à large goulot, dont on a ensuite paraffiné les bouchons. Cette précaution, surtout nécessaire pour les produits concassés, a pour but d'empêcher l'action de l'humidité atmosphérique sur les substances décomposables par l'eau que peuvent contenir ces corps.

Tous ces produits sont en général assez homogènes, sauf l'échantillon Usine D N°3 (qui, comme tous les alliages provenant de cette usine, se présente concassé en petits fragments), dans lequel il nous a été possible d'isoler par triage deux sortes de produits d'aspect différent: l'un constituant environ 97% de la masse et titrant 30,11% de silicium, le reste étant formé d'un ferrosilicium à 19,8% de Si.

Voici, en les classant d'après leur teneur croissante en silicium, les principaux caractères des alliages que nous avons eu en notre possession:

## Tableau 1.

- 11 -

Echantillons	Teneur en Si	Aspect	Structure	Dureté	Odeur dégagée
Usine D N°I	25.30	Petits morceaux gris terne	Homogène	Très dur	Inodore
Usine B N°I	26.3I	Gros morceaux d'un gris brillant avec, sur les côtés, de volumineux cristaux en tétraèdres réguliers.	Assez homogène avec de rares cavités tapissées de cristaux.	-	-
Usine C N°I	27.5I	Gros blocs d'un gris brillant	Assez homogène avec, par endroits, des cristaux plus brillants & plus réfringents que le reste de la masse.	-	-
Usine E N°I	28.I2	-	Structure légèrement fibreuse	-	-
Usine B N°2	29.97	-	Non homogène avec de nombreuses géodes remplies de cristaux	-	-
Usine D N°2	30.II	Petits morceaux d'un gris terne	Homogène	Assez dur	Légère odeur alliacée

Usine B N°3	42.80	Gros morceaux très caverneux d'un gris brillant	Légèrement lamelleuse	Friable	-
Usine A N°1	44.08	Gros morceaux d'un gris brillant	Lamelleuse	Très friable	-
Usine C N°2	44.83	Morceaux d'un gris terne	-	Friable	-
Usine D N°3	44.85	Petits morceaux d'un gris terne	Homogène	-	-
Usine C N°3	46.15	Gros morceaux et poussier d'un gris terne	Lamelleuse	Très friable	Odeur alliacée très prononcée
Usine E N°2	46.50	Morceaux volumineux légèrement caverneux d'un gris brillant	-	Assez friable	-
Usine B N°4	46.83	Morceaux assez spongieux d'un gris brillant	-	-	-
Usine A N°2	48.87	Gros morceaux gris	-	Très friable	-
Usine C N°4	65.33	Gros morceaux d'un gris terne avec de petites lamelles très brillantes de Si dispersées dans la masse	Homogène	Assez friable	Légère odeur alliacée
Usine D N°4	65.74	Petits morceaux d'un gris noirâtre noyés dans une grande quantité de poussier.	-	-	-
Usine F N°1	73.13	Morceaux d'un gris terne avec de petits cristaux brillants de Si	-	Assez dur	-
Usine C N°5	75.83	-	-	-	-
Usine A N°3	75.90	-	-	-	-
Usine F N°2	79.88	Gros morceaux à cassure graphitique brillante	-	Dur	-
Usine D N°5	81.78	Petits morceaux d'un gris terne accompagnés d'une grande quantité de poussier	-	Assez dur	-
Usine B N°5	82.00	Gros morceaux à cassure graphitique brillante	-	Dur	-
Usine F N°3	87.46	-	-	-	-
Usine B N°6	88.50	-	-	-	-
Usine C N°6	89.50	-	-	-	-
Usine D N°6	96.86	Petits morceaux d'un gris noirâtre à cassure lisse non brillante	-	-	Odeur alliacée à peine perceptible

A cette liste il convient d'ajouter deux échantillons trouvés dans les collections du laboratoire: l'un, contenant 50,4% de Si, est formé en grande partie par une poudre noirâtre dans laquelle se trouvent noyés des morceaux d'alliage de même couleur, à structure lamelleuse, friables, laissant dégager lorsqu'on les brise l'odeur facilement reconnaissable du phosphure et de l'arsénium d'hydrogène; le second, dont la teneur en Si est de 51%, se présente sous forme de grenaille grise se laissant pulvériser entre les doigts en dégageant une légère odeur alliacée. Nous avons, au sujet de ce dernier, fait une constatation assez curieuse: les fragments de ce ferrosilicium étaient enduits de paraffine. Ces deux échantillons sont désignés, au cours de notre travail, respectivement sous les dénominations d'Usine X N°1 50,4 et Usine X N°2 51.

L'examen du tableau précédent confirme que les ferrosiliciums dont la teneur en métalloïde est inférieure à 30% ou supérieure à 60% sont compacts et résistants, alors que les alliages contenant de 30 à 60% de silicium sont généralement très friables et se délitent spontanément à l'air.

## CHAPITRE II

ANALYSE CHIMIQUE DES FERROSILICIUMS

L'analyse quantitative complète des ferrosiliciums a été effectuée par un certain nombre d'auteurs, mais la plupart, tels BENNETT<sup>(1)</sup>, WATSON-GRAY<sup>(2)</sup>, SCHUT et JANSEN<sup>(3)</sup>, donnent bien la composition chimique de quelques échantillons de ces alliages, sans cependant indiquer la technique suivie. KURNAKOV & URASOV<sup>(4)</sup> dosent le phosphore, l'aluminium et le calcium en utilisant la méthode suivante:

"Cinq grammes de produit finement pulvérisés sont attaqués dans un creuset en nickel avec une quantité cinq fois plus grande de soude caustique et quelques décigrammes d'azotate de potassium. Après la fusion, le contenu du creuset est repris par de l'eau chaude, on acidifie avec l'acide chlorhydrique, et on évapore à sec au bain-

---

(1) BENNETT.- Supplement thirty Eighth annual report of the local Government Board, p.90; 1908-1909.-

(2) WATSON-GRAY.- Chemical laboratory; Liverpool; 1907.-

(3) SCHUT & JANSEN.- Bul. Soc. Chim. Néer. (Dordrecht - Hollande), t.51, p.323; 1932.-

(4) KURNAKOV & URASOV.- Zeit. anorg. allgem. chem., t.123, p.89; 1922.-

marie. Le résidu obtenu est traité par l'eau et l'acide chlorhydrique, la silice est séparée par filtration et, dans la liqueur claire, on dose le phosphore, l'aluminium et le calcium.

Le fer et l'aluminium sont précipités à l'état d'acétates basiques, et le phosphore sous forme de phosphate ferrique. La solution filtrée est additionnée d'oxalate d'ammoniaque, qui permet d'isoler le calcium. Après dissolution dans l'acide azotique des sels de fer et d'aluminium, on dose le phosphore à l'aide du molybdate d'ammonium. La liqueur filtrée est portée à l'ébullition et additionnée d'un léger excès d'ammoniaque. Dans le précipité ocreux obtenu, on sépare l'alumine de l'oxyde ferrique au moyen de la potasse caustique."

Si l'analyse complète des ferrosiliciums a été quelque peu négligée, par contre de nombreuses méthodes ont été données pour le dosage du silicium, élément dont la proportion détermine la valeur commerciale de ces alliages. Tous les procédés indiqués ont pour base la désagrégation des ferrosiliciums par un hydroxyde alcalin, le plus souvent en présence d'un oxydant, et l'insolubilisation de la silice dans le silicate ainsi formé.

NICOLARDOT & KOENIG<sup>(5)</sup> attaquent les ferrosiliciums, dans un creuset de platine, par un mélange de cinq parties de carbonate de sodium et deux parties d'azotate de potassium. PREUSS<sup>(6)</sup> utilise, soit du carbonate et du bioxyde de sodium dans un creuset de plomb, soit de la potasse seule dans un creuset de nickel. HARTMAN<sup>(7)</sup> préconise l'emploi d'un mélange de carbonate de sodium, de soude et de bioxyde de sodium, l'attaque ayant lieu dans un creuset de fer. SCHUT & JANSEN<sup>(8)</sup> opèrent dans un creuset de nickel, avec un mélange de carbonate de sodium, de carbonate de potassium et de bioxyde de sodium.

NICOLARDOT & KOENIG insistent tout particulièrement sur l'insolubilisation de la silice, qu'ils effectuent avec l'acide chlorhydrique, par évaporation à sec au bain-marie et maintien de deux heures à l'étuve à 105°-110°. Dans ces conditions, deux insolubilisations et filtrations successives sont jugées nécessaires par les auteurs pour obtenir de bons résultats.

HARTMAN précipite également la silice par l'acide chlorhydrique mais, après évaporation à sec au bain-marie, il porte le tout, durant une heure, à l'étuve à 130°-140° et, de même que NICOLARDOT & KOENIG, il effectue deux insolubilisations et filtrations successives pour

---

(5) NICOLARDOT & KOENIG.- Ann. ch. analyt., t.23, p.169; 1918.-

(6) PREUSS.- Zeit. Angew. Chem., t.23, p.201; 1910.-

(7) HARTMAN.- Zeit. Anal. Chem., t.83, p.185; 1931.-

(8) SCHUT & JANSEN.- Bul. Soc. Chem. Néer., t.51, p.321; 1932.-

recueillir toute la silice. Il estime qu'une troisième insolubilisation est superflue, puisqu'elle ne permet d'iscer que 1 ou 2 mmgr. de silice, quantité correspondant à celle introduite par les réactifs.

Enfin, il convient de mentionner les deux méthodes que SCHUT & JANSEN<sup>(8)</sup> ont données récemment pour la détermination approximative, mais rapide, du silicium dans les ferrosiliciums. L'une, basée sur la densité, nécessite l'usage d'une courbe construite par les auteurs, indiquant la variation de cette propriété en fonction de la teneur en silicium de ces alliages; l'autre utilise la radiographie en mettant à profit les différences d'aspect des roentgenogrammes obtenus avec des échantillons de richesse en silicium variable.

Dans les ferrosiliciums que nous avons examinés, l'analyse chimique nous a permis d'y déceler, en dehors du silicium et du fer, du phosphore, de l'arsenic, de l'aluminium, du cuivre, du calcium, du carbone, des traces de soufre et, dans certains échantillons, des quantités assez importantes de siliciure de carbone. Le dosage de ces corps a été effectué par les procédés décrits ci-après; toutefois, dans le cas du fer, la proportion de ce dernier élément a été déterminée, le plus souvent, par différence.

## DOSAGE DU SILICIUM

Dans un creuset d'argent d'assez grandes dimensions (100 à 150 cm<sup>3</sup>), on place six grammes de potasse et deux centimètres cubes d'eau. On chauffe doucement, et au mélange potasse et eau liquéfiée à la plus basse température possible, on ajoute par petites portions une prise d'essai de 0 gr. 50 à 0 gr. 80 (son importance est fonction de la richesse en silicium de l'échantillon, ce dont on se rend compte facilement à l'aspect) de ferrosilicium pulvérisé et passé au tamis N°80. On couvre alors le creuset en ménageant un petit orifice pour la sortie de la vapeur d'eau, et l'on chauffe très doucement de manière à avoir une attaque lente et régulière. En opérant dans ces conditions, on évite les projections que pourrait produire l'action à chaud d'une solution alcaline concentrée sur des quantités, parfois assez grandes, de silicium libre que contiennent certains alliages. Quand l'attaque est presque terminée, on ajoute un oxydant, de préférence cinquante centigrammes de persulfate de sodium dont l'action oxydante est plus douce que celle de l'azotate de potassium. On élève alors graduellement la température, et l'on poursuit l'opération jusqu'à fusion tranquille. La masse refroidie est reprise par l'eau chaude. On verse la liqueur alcaline dans une capsule de porcelaine de 150-180 cm<sup>3</sup>. On acidifie par l'acide chlorhydrique au tiers, et l'on évapore presque à sec au bain-marie. Le résidu

est repris par l'acide chlorhydrique au demi, et l'on concentre de nouveau jusqu'à obtention d'une masse pâteuse. On imprègne alors avec soin cette dernière avec de l'acide chlorhydrique concentré, et l'on évapore à sec. On répète une deuxième fois ce traitement, et l'on maintient au bain-marie jusqu'à disparition complète de l'acide chlorhydrique. On pulvérise le résidu avec une petite spatule en verre. Cette opération doit être faite avec beaucoup de soin, car c'est elle qui conditionne l'insolubilisation de la silice dans des conditions avantageuses pour le lavage, et l'élimination complète du chlorure de sodium qu'elle retient. On porte ensuite, durant trois heures, à l'étuve à 130°.

Le produit refroidi est humecté avec trois ou quatre centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré. On laisse en contact dix à quinze minutes, et l'on reprend le tout par de petites quantités d'eau bouillante, en décantant le liquide clair dans un bécher. On poursuit ainsi l'épuisement du contenu de la capsule jusqu'à dissolution complète des sels de sodium et de fer. Finalement, on fait passer le tout dans le récipient, et on laisse décanter. La silice se dépose rapidement sous forme d'une poudre très fine. On la recueille sur un filtre sans cendres; on lave d'abord avec une solution d'acide chlorhydrique à 2%, puis finalement avec l'eau chaude jusqu'à ce que

le filtrat ne précipite plus par l'azotate d'argent. La silice ainsi obtenue est pesée après calcination vers 1.000°, dans un creuset de platine. Si l'on a bien opéré, la silice, une fois calcinée, est blanche, mais, parfois, elle peut être légèrement teintée en rose, surtout si le dosage porte sur des échantillons très riches en fer. On la traite alors dans le creuset de platine par trois ou quatre centimètres cubes d'acide fluorhydrique. On chauffe sur carton d'amiante jusqu'à évaporation à sec, on calcine, on pèse l'oxyde de fer qui reste comme résidu, et on le déduit du poids de silice obtenu. Si le traitement de la silice par l'acide fluorhydrique donnait un résidu blanc, fusible au rouge, le dosage serait entaché d'erreur par excès, car, dans ce cas, la silice serait souillée de chlorure de sodium. Ce fait s'observe parfois quand on n'a pas eu soin de bien pulvériser la masse obtenue par évaporation à sec au bain-marie avant de l'introduire à l'étuve à 130°. Dans ce cas, en effet, lors de la reprise par l'acide chlorhydrique et l'eau bouillante, la silice se sépare sous une forme plus ou moins granuleuse, retenant toujours de petites quantités de chlorure qu'il est impossible d'éliminer, même par des lavages très prolongés à l'eau bouillante.

D'autre part, lors de la fusion alcaline, effectuée dans un creuset d'argent, ce dernier est très légèrement attaqué à chaque opération, et l'on pourrait

craindre qu'il en résulte une cause d'erreur pour le dosage: il n'en est rien, la quantité infime d'argent provenant de l'attaque restant en solution dans la liqueur fortement chlorhydrique.

Comme nous l'avons vu au début de ce chapitre, certains auteurs indiquent la nécessité d'effectuer deux insolubilisations et filtrations successives pour obtenir une précipitation complète de la silice. Nous avons voulu nous rendre compte si, dans les conditions décrites dans notre mode de dosage, l'insolubilisation était vraiment complète. A cet effet, la liqueur chlorhydrique, après séparation de la silice, a été évaporée à sec au bain-marie et le résidu traité comme dans le premier cas.

Dans le tableau ci-dessous, nous donnons les quantités de silice trouvées après deux insolubilisations, dans trois essais différents:

		I	II	III
		---	---	---
1ère insolubilisation	...	0.3618	0.3232	0.2403
2ème	-	0.0019	0.0018	0.0016

Ces résultats établiraient que la seconde insolubilisation ne permet d'isoler qu'une proportion de silice comprise entre un et deux milligrammes, correspondant, semble-t-il, aux ailleurs, à celle introduite par les réactifs. On a déjà signalé certains auteurs.

De ce fait, et en raison de la longueur de l'opération, ce deuxième traitement peut être considéré comme sans intérêt pratique.

#### DOSAGE DES IMPURETÉS

Les produits autres que le silicium et le fer, à savoir: cuivre, aluminium, calcium, phosphore, arsenic, carbone et siliciure de carbone, constituant les principales impuretés des ferrosiliciums, n'existent qu'en très petites quantités dans ces alliages, aussi est-il nécessaire, pour effectuer leur dosage, d'utiliser des quantités assez considérables de matière. L'attaque préalable de ces prises d'essai a été poursuivie de deux façons:

1°- par fusion alcaline en présence d'un oxydant;

2°- par l'acide fluorhydrique additionné d'acide azotique.

#### I°- Attaque des ferrosiliciums par fusion alcaline

Cinq grammes de ferrosilicium pulvérisé et passé au tamis N°80 sont attaqués dans un creuset d'argent de 180 cm<sup>3</sup> par trente cinq grammes de potasse anhydre (<sup>nécessaire</sup> quantité indispensable pour avoir une désagrégation complète) en présence de cinq grammes d'azotate de potassium.

Pour effectuer cette opération, la quantité de potasse nécessaire est introduite dans le creuset d'ar-

gent, et l'on chauffe jusqu'à fusion tranquille; à ce moment on a donc un hydroxyde de potassium absolument anhydre, condition indispensable pour éviter une perte de phosphore, sous forme de phosphure d'hydrogène. On ajoute alors environ dix à quinze centigrammes d'azotate de potassium, et on y laisse tomber une quantité équivalente de la prise d'essai, placée dans un petit tube de verre taré avec son contenu (P). On poursuit les additions alternatives de ferrosilicium et d'azotate de potassium. Quand la totalité du ferrosilicium est ajoutée, on pèse le tube vide (p). La différence (P - p) correspond au poids de produit entré en réaction.

En opérant très lentement, les projections sont insignifiantes, mais l'opération est assez longue. L'attaque de cinq grammes de matière demande, en effet, pour être effectuée dans des conditions convenables, d'une heure à une heure et demie.

La masse fondue est ensuite reprise par l'eau chaude, et la silice est insolubilisée par l'acide chlorhydrique, ainsi qu'il a été dit lors du dosage du silicium. Mais, dans ce cas, par suite des grandes quantités de produit mis en œuvre, on effectue deux insolubilisations successives, de manière à éliminer toute trace de silice qui pourrait fausser ultérieurement le dosage du phosphore.

On a finalement une liqueur chlorhydrique qui va être utilisée en vue du dosage des corps indiqués ci-dessus. Tout d'abord, cette solution est soumise à l'action de l'acide sulfhydrique, qui détermine la formation d'un précipité constitué de soufre, de sulfure d'arsenic, de sulfure d'argent (provenant de l'attaque du creuset), et de sulfure de cuivre. Par filtration, on sépare un insoluble sur lequel va être effectué le dosage du cuivre, et une liqueur renfermant le phosphore, le fer, l'aluminium et le calcium.

Dosage du cuivre. - Le précipité ainsi obtenu est lavé à l'eau chargée d'acide sulfhydrique, puis traité par l'acide azotique au tiers à l'ébullition. Après filtration, la liqueur azotique alcalinisée par l'ammoniaque fournit un liquide bleu qui contient la totalité du cuivre renfermé dans la prise d'essai. On évapore à sec au bain-marie, et on élimine l'azotate d'ammonium au bain de sable. Le résidu est repris par quelques gouttes d'acide sulfurique, et porté avec précaution au bain de sable, pour chasser l'excès d'acide sulfurique, en évitant de décomposer le sulfate de cuivre formé. On dissout ce dernier dans quelques centimètres cubes d'eau chaude, et l'on dose le cuivre au colorimètre Duboscq, sous forme de ferrocyanure de cuivre en suspension colloïdale, comparativement à une liqueur contenant une quantité connue de sulfate de cuivre.

Pour ce dosage<sup>(9)</sup>, la solution étalon est préparée en dissolvant 0<sup>g</sup>.792 de sulfate de cuivre cristallisé dans mille centimètres cubes d'eau. Cinq centimètres cubes de celle-ci correspondent à un milligramme de cuivre. On prend cinq centimètres cubes de ce soluté, on y ajoute deux centimètres cubes d'une solution de ferrocyanure de potassium à 7%, et l'on étend à cent centimètres cubes.

D'autre part, on prélève une quantité aliquote de la solution de sulfate de cuivre obtenue ainsi qu'il a été dit précédemment, et, après addition de deux centimètres cubes de solution de ferrocyanure de potassium, on complète à cent centimètres cubes. On compare alors au colorimètre les deux teintes obtenues; on en déduit la teneur en cuivre contenue dans la prise d'essai.

Dosage du phosphore.— La liqueur chlorhydrique résultant du traitement à l'acide sulfhydrique est soumise à l'ébullition, pour éliminer ce dernier, puis additionnée d'acide azotique en quantité nécessaire pour transformer complètement les sels ferreux en sels ferriques. On neutralise par l'ammoniaque jusqu'à formation d'un précipité persistant d'hydrate ferrique, que l'on redissout par quelques gouttes d'acide chlorhydrique. La liqueur ainsi obtenue est diluée avec l'eau, de manière à réaliser un volume final d'environ mille cinq cents à mille huit cents centimètres cubes. On ajoute alors, suivant la quantité de fer

---

(9) Trav. prat. chimie (3ème année) Fac. pharm. Paris.-

qui se trouve en solution, dix à quinze grammes d'acétate d'ammonium, et l'on porte à l'ébullition, que l'on maintient deux à trois minutes. On laisse déposer quelques instants, et l'on filtre. La totalité du calcium reste en solution dans la liqueur limpide. Le précipité ocreux renferme les acétates basiques de fer et d'aluminium, et tout le phosphore - ainsi qu'on peut le vérifier - s'y trouve à l'état de phosphate de fer insoluble. Après lavage à l'eau chaude, on le dissout dans la plus faible quantité possible d'acide azotique concentré. La solution claire est traitée par cinquante centimètres cubes de réactif molybdique de Villiers<sup>(10)</sup>, après avoir ajouté vingt centimètres cubes d'une solution à 30% d'azotate d'ammonium. On abandonne vingt-quatre heures à l'étuve à 40°. Il se dépose ainsi du phosphomolybdate d'ammonium, retenant un peu de fer qui est éliminé par le traitement suivant: après décantation sur un petit filtre de la liqueur surnageante, le précipité est lavé avec quelques centimètres cubes d'une solution<sup>(11)</sup> contenant:

Azotate de potassium	.....	50 gr.
Acide azotique	.....	40 gr.
Eau distillée	.....	Q.S.p.I litre

puis dissout dans dix centimètres cubes d'ammoniaque dilué au tiers. On fait passer la liqueur ammoniacale sur

---

(10) Réactif molybdique de Villiers:

Molybdate d'ammonium	....	75 gr.
Acide azotique de densité I,2:		500 cm <sup>3</sup>

Eau distillée .... Q.S. p. I litre

(11) TREADWELL.- Analyse quantitative; p.40Z; 1920.-

le filtre, afin de dissoudre les particules de phosphomolybdate d'ammonium entraînées lors des opérations précédentes, et on lave soigneusement le tout avec de l'eau légèrement ammoniacale.

La liqueur, additionnée de cinq centimètres cubes de réactif molybdique, est acidifiée avec un excès d'acide azotique. Après repos de douze heures à l'étuve à 40°, le précipité est recueilli sur double filtre tari, lavé avec la solution, dont la formule est indiquée plus haut, jusqu'à ce que le filtrat ne donne plus de coloration brune avec le ferrocyanure de potassium. On termine le lavage avec une solution d'acide azotique à 40 %, et l'on sèche à l'étuve à 100° jusqu'à poids constant.

Au lieu d'utiliser les doubles filtres tarés qui, lavés à l'acide azotique, sont toujours assez délicats à manier après un séjour prolongé à l'étuve, il y a intérêt à employer, pour ce genre de dosage, un creuset filtre en verre d'Iéna.

Séché à 100°, le phosphomolybdate d'ammonium répond, d'après CARNOT<sup>(12)</sup>, à la formule:  $P_2O_5 \cdot 24MoO_3 \cdot (NH_4)_6O_3 \cdot 3OH^2$ , et contient 1,628% de phosphore. Ce mode de dosage est donc particulièrement avantageux dans le cas où il n'y a à déterminer que de très petites quantités de cet élément.

(12) CARNOT.- Analyse des substances minérales, t.2, p.532  
1904.-

Dosage de l'aluminium. - La liqueur azotique, après séparation du phosphomolybdate d'ammonium, est additionnée à chaud d'ammoniaque jusqu'à réaction très légèrement alcaline au papier de tournesol. Après lavage du précipité d'hydroxydes de fer et d'aluminium, de manière à éliminer l'excès de molybdate d'ammonium provenant de l'opération précédente, on le traite à l'ébullition pendant dix minutes dans une capsule de porcelaine avec cinquante centimètres cubes d'une solution à 10% de soude pure. On ajoute à la masse cent à cent cinquante centimètres cubes d'eau distillée, et on laisse déposer. On filtre et on lave à l'eau chaude. Le résidu égoutté est de nouveau porté à l'ébullition avec vingt centimètres cubes de solution de soude. Après filtration et lavage, on réunit cette liqueur alcaline à la première. On acidifie par l'acide azotique, et l'on précipite à chaud l'alumine par l'ammoniaque. On lave soigneusement par décantation, et l'on recueille sur filtre sans cendres. On sèche et l'on calcine d'abord au bec Bunsen, puis au bec Mecker. L'aluminium est finalement pesé à l'état de  $O^3Al^2$ .

Dosage du calcium. - La liqueur acétique, après séparation de l'acide phosphorique, du fer et de l'aluminium à l'état de sels basiques insolubles, contient en solution du chlorure de calcium, du chlorure de potassium (environ

soixante à quatre-vingts grammes) et des sels ammoniacaux. On concentre jusqu'à réduction à deux cent cinquante centimètres cubes, et l'on précipite le calcium en milieu ammoniacal par l'oxalate d'ammonium. Le précipité d'oxalate de calcium est recueilli sur filtre sans cendres, lavé, séché et calciné légèrement dans un creuset en porcelaine. On le reprend alors par quelques gouttes d'acide sulfurique au tiers, on évapore sur carton d'amiante l'excès d'acide sulfurique, et l'on calcine modérément jusqu'à poids constant.

Le calcium est pesé à l'état de sulfate de calcium.

Dosage de l'arsenic. - Pour le dosage de l'arsenic, on a utilisé la méthode de CRIBIER<sup>(13)</sup>. Comme ce procédé est très sensible et ne s'applique qu'à d'infimes quantités de ce corps, il est nécessaire, lors de l'attaque des ferrosiliciums, d'employer des produits purs, exempts d'arsenic, ou, ce qui est plus pratique, de tenir compte des petites quantités de cet élément qu'ils peuvent contenir. D'où la nécessité d'opérer toujours dans les mêmes conditions, avec des proportions déterminées de réactifs.

Voici la technique que nous avons suivie pour ce dosage:

(13) CRIBIER. - Thèse de Doct. d'Univ. Paris (Pharm.); 1921

Un gramme de ferrosilicium est attaqué par dix grammes de potasse anhydre et un gramme d'azotate de potassium. On procède comme il a été indiqué antérieurement, mais on réserve environ 0 gr. 20 d'azotate de potassium que l'on ajoute en dernier lieu, lorsque la désagrégation des dernières parcelles de ferrosilicium est terminée. On est alors assuré que les arsénures sont en totalité transformés en arséniates. On laisse refroidir et l'on reprend par l'eau chaude. On acidifie par un excès d'acide azotique. On évapore à sec au bain-marie, et l'on porte trois heures à l'étuve à 130°, de manière à effectuer une insolubilisation grossière de la silice.

Nous avons été amené à insolubiliser la silice par l'acide azotique, à la suite de pertes d'arsenic qui se produisent toujours lors de l'évaporation à sec au bain-marie quand on emploie l'acide chlorhydrique, pertes qui sont dues à la formation de chlorure d'arsenic, composé très volatil.

Le résidu, au sortir de l'étuve, est humecté avec trois centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré, et repris par l'eau bouillante. On filtre pour séparer la silice, et le filtrat, maintenu à une température voisine de 50°, est soumis pendant huit heures à un courant très lent d'acide sulfhydrique. On obtient un précipité

constitué par du soufre, du sulfure d'arsenic, et par de petites quantités de sulfures d'argent et de cuivre. Après lavage à l'eau chargée d'acide sulfhydrique et légèrement acidifiée par l'acide chlorhydrique, on le traite par quatre à cinq centimètres cubes d'ammoniaque concentrée que l'on fait couler goutte à goutte sur les bords du filtre. La solution ammoniacale, recueillie dans une petite capsule, est évaporée au bain-marie, et le résidu est repris par l'acide azotique fumant. On évapore de nouveau à sec au bain-marie pour éliminer complètement l'acide azotique. L'acide arsénique ainsi obtenu est dissous dans quelques gouttes d'acide sulfurique. On dilue à cent centimètres cubes, et l'on prélève une partie aliquote (dix à vingt centimètres cubes) que l'on introduit dans l'appareil de Cribier. Ce dernier est composé essentiellement d'un flacon à large ouverture, de 120 à 150 cm<sup>3</sup> de capacité, fermé par un bouchon de liège; celui-ci est percé d'un trou à travers lequel passe, à frottement dur, un tube de verre de 5 millimètres de diamètre intérieur et de 30 centimètres de longueur. La partie inférieure de ce tube est effilée en forme de compte-gouttes, et présente, à 25 m/m. de la pointe, une petite ouverture de 3 m/m. de diamètre. À la partie inférieure du tube, on fait pénétrer un rouleau de papier filtre de dix centimètres de longueur et, à la partie supérieure, une bande de papier au chlorure mercurique.

de 5 m/m. de largeur et de 12 à 15 c/m. de longueur<sup>(14)</sup>.

Le tube étant ainsi équipé, on introduit dans le flacon, qui contient la liqueur où l'on veut doser l'arsenic, douze grammes d'acide sulfurique pur, et la quantité d'eau suffisante pour obtenir un volume de soixantequinze centimètres cubes. On ajoute alors dix grammes de zinc préalablement activé par agitation avec cinquante centimètres cubes d'eau additionnés d'une goutte de solution à 5% de sulfate de cuivre. On fixe aussitôt le bouchon muni de son tube. L'arséniure d'hydrogène provoque à la base du papier au bichlorure de mercure une tache jaune, dont la longueur est proportionnelle à la quantité d'arsenic contenue dans la solution. Si l'on trempe le papier au bichlorure dans une solution à 5% d'iodure de potassium, la teinte jaune de la tache devient rapidement d'un brun foncé plus ou moins rougeâtre, c'est-à-dire beaucoup plus visible; ce traitement lui confère en outre une stabilité remarquable. On compare ensuite la teinte obtenue avec une échelle de bandes-étalons que l'on a établie auparavant. Cette méthode permet le dosage de quantités d'arsenic comprises entre 0 mgr. 0001 et 0 mgr. 10.

Un essai à blanc, effectué dans les mêmes conditions, donne la quantité d'arsenic introduite par les réactifs.

---

(14) CRIBIER.- Thèse de Doct. d'Univ. Paris (Pharm.); 1921.  
Ces bandes sont préparées en imprégnant du papier à dessin Whatman-Impérial, grain fin, 90 livres, avec une solution aqueuse à 5% de bichlorure de mercure, et en le découplant, suivant les dimensions indiquées, après l'avoir fait sécher à l'abri d'une lumière trop vive.

III<sup>e</sup>- Attaque des ferrosiliciums par l'acide fluorhydrique  
additionné d'acide azotique

L'attaque des ferrosiliciums par la potasse et l'azotate de potassium donne de bons résultats, mais cette méthode est très longue et présente divers inconvénients; notamment lorsqu'on analyse des alliages à teneur en silicium élevée, la réaction est très brutale, et l'on est obligé d'opérer très lentement, avec beaucoup de précautions, pour éviter les déflagrations trop vives toujours accompagnées de projections. D'autre part, les deux évaporations successives au bain-marie, nécessaires pour insolubiliser complètement la silice, constituent des opérations fort longues, qui occasionnent une perte de temps assez considérable. Cette méthode présente, en outre, l'inconvénient d'introduire dans la liqueur à analyser une masse de soixante à quatre-vingts grammes de chlorure de potassium, très gênante pour certains dosages, en particulier pour celui du calcium car, par suite de la présence d'une telle quantité de ce sel, on est obligé d'effectuer la précipitation de quelques centigrammes de calcium dans une masse de deux cent cinquante à trois cents centimètres cubes de liquide. Enfin, ce procédé ne permet pas le dosage du carbone, ni du siliciure de carbone, et celui de l'arsenic ne peut être fait qu'en partant d'une

nouvelle prise d'essai.

Nous avons pensé qu'il était possible, en mettant à profit la propriété qu'a l'acide fluorhydrique d'attaquer rapidement, soit seul, les siliciures métalliques, soit, additionné d'acide azotique, le silicium libre en donnant des vapeurs de fluorure de silicium, d'obtenir directement un résidu exempt de silice où l'on pourrait doser facilement les diverses impuretés. Une objection s'opposait cependant à l'emploi de ce réactif: le phosphore et l'arsenic existent dans les ferrosiliciums à l'état de phosphures et d'arséniums métalliques et, lors du traitement de ces alliages par l'acide fluorhydrique, il y a formation de phosphure et d'arsénure d'hydrogène, et par conséquent perte de phosphore et d'arsenic. Mais les phosphures et arséniums métalliques sont des composés faciles à oxyder, et l'acide azotique fumant les transforme quantitativement en phosphates et arséniates. Aussi suffit-il de traiter préalablement par l'acide azotique fumant les ferrosiliciums finement pulvérisés, pour avoir des composés phosphorés et arseniés très stables, qui permettent d'effectuer ensuite l'attaque par l'acide fluorhydrique.

Voici l'exposé de la technique que nous avons suivie:

Cinq à dix grammes de ferrosilicium passé au tamis N°80 sont placés dans une capsule de platine et traités par quatre ou cinq centimètres cubes d'acide azotique fumant. On porte au bain-marie, et on laisse en contact trois minutes , en agitant avec une petite spatule. On ajoute alors goutte à goutte l'acide fluorhydrique. A cause du grand excès d'acide azotique, la réaction est très vive, et il se produit un abondant dégagement de vapeurs nitreuses. Quand celui-ci cesse, on verse à nouveau de l'acide azotique, et l'on continue l'adjonction d'acide fluorhydrique jusqu'à attaque complète que l'on termine au bain-marie. On évapore ensuite à sec, pour éliminer l'excès d'acides.

Le résidu se présente alors sous l'aspect d'une masse grise, parfois teintée en rose, où tous les métaux existent à l'état de fluorures et d'azotates, et le phosphore et l'arsenic à l'état de phosphate et d'arséniate; quant au silicium, il a été complètement éliminé sous forme de fluorure de silicium. Comme l'acide fluorhydrique serait gênant pour les analyses ultérieures, on ~~le soustrait en~~ le déplace par l'acide sulfurique. Dans ce but, le contenu de la capsule est traité par un excès d'acide sulfurique au demi, et l'on chauffe d'abord au bain-marie, puis sur carton d'amiante jusqu'à disparition complète de l'odeur d'acide fluorhydrique. On reprend par

l'eau distillée, la dissolution s'effectue lentement à chaud, et l'on obtient une liqueur très acide contenant en suspension des particules de carbone et, parfois, des cristaux de siliciure de carbone.

La liqueur sulfurique, après filtration et séparation du résidu insoluble, est soumise à un courant d'anhydride sulfureux jusqu'à réduction presque complète des sels ferriques en sels ferreux. Cette opération a pour objet de diminuer la production de soufre lors du traitement par l'acide sulfhydrique, et de faciliter ainsi la séparation du sulfure d'arsenic; aussi convient-il dene pas utiliser un excès de gaz sulfureux, ce qui irait à l'encontre du but poursuivi. La liqueur verte est alors traitée par l'ammoniaque jusqu'à l'apparition de flocons verts persistants; on acidifie par l'acide chlorhydrique, et l'on fait passer, durant huit heures, dans la liqueur maintenue à 25°-30°, un lent courant d'acide sulfhydrique. Le précipité formé de soufre, de sulfure d'arsenic, et de sulfure de cuivre, est recueilli sur filtre. On le lave avec de l'eau légèrement acidifiée par l'acide chlorhydrique et chargée d'acide sulfhydrique. On le traite par l'ammoniaque qui dissout le sulfure d'arsenic. Puis, après un nouveau lavage à l'eau bouillie, on verse sur le filtre de l'acide azotique au tiers porté à 80°; le cuivre passe

en solution. Les éléments: arsenic, cuivre, ainsi que ceux restés en solution dans la liqueur chlorhydrique, phosphore, aluminium, calcium, sont ensuite dosés d'après les techniques indiquées précédemment. Cependant, la liqueur acétique contenant le calcium est évaporée à sec au bain-marie, et l'on élimine les sels ammoniacaux au bain de sable. Le résidu est repris par vingt à trente centimètres cubes d'eau fortement chlorhydrique. Cette précaution est nécessaire pour être sûr de dissoudre tout le calcium, qui est alors à l'état de sulfate, corps assez peu soluble dans l'eau, mais très soluble dans l'acide chlorhydrique, et, après alcalinisation par l'ammoniaque, on précipite le calcium par l'oxalate d'ammonium.

La méthode précédente nous a donné pour le dosage des diverses impuretés les mêmes résultats que la technique utilisant la désagrégation des ferrosiliciums par la potasse et l'azotate de potassium. Elle permet même le dosage de certains éléments: cuivre, phosphore, calcium, peu abondants dans ces alliages, avec une précision plus grande, puisque dans ce cas on peut partir d'une prise d'essai plus forte (huit à dix grammes au lieu de cinq grammes). Les avantages de cette technique sont encore plus marqués pour les alliages très riches en silicium (60% de Si et au-dessus); en effet, même

avec une prise d'essai élevée (dix grammes et même plus), on obtient, après attaque, un résidu salin relativement faible, par suite de l'élimination de la totalité du silicium qui forme la partie prédominante de l'alliage. Aussi est-ce cette méthode, commode et rapide, que nous préconisons pour l'analyse des impuretés contenues dans les ferrosiliciums.

Les résultats des dosages groupés dans le tableau N°2 ont été effectués en majeure partie par attaque des ferrosiliciums par l'acide fluorhydrique additionné d'acide azotique. Ce qui frappe, lors de leur examen, c'est que la proportion de telle ou telle impureté est fonction de la nature de l'alliage. Ainsi, un ferrosilicium à teneur en fer élevée contient relativement beaucoup de phosphore, d'arsenic et de cuivre, et peu d'aluminium et de calcium. Les alliages riches en silicium, au contraire, présentent un pourcentage en aluminium et calcium assez marqué, alors que leur teneur en cuivre, phosphore et arsenic est faible. Enfin, la proportion de cuivre diminue, en général, à mesure que la richesse en silicium augmente.

- Tableau N°2 -

## Tableau II

## Composition chimique de quelques ferrosiliciums industriels

Échantillons	Si %	Fe % (par différence)	Cu %	Al %	Ca %	As %	P %	C %
Usine D w <sup>3</sup> :1	25.30	75.17	0.52	0.82	0.05	0.007	0.0887	0.1043
Usine B w <sup>3</sup> :1	26.31	72.91	0.12	0.61	Traces	0.0035	0.081	0.02
Usine C w <sup>3</sup> :1	27.51	71.83	0.09	0.43	0.02	0.002	0.062	0.1057
Usine E w <sup>3</sup> :1	28.12	71.24	0.10	0.40	0.04	0.0008	0.065	0.031
Usine B w <sup>3</sup> :2	29.97	69.23	0.12	0.55	0.026	0.0009	0.043	0.064
Usine D w <sup>3</sup> :2	30.11	69.22	0.026	0.66	0.06	0.0123	0.0408	0.071
Usine B w <sup>3</sup> :3	42.80	57.21	0.028	0.72	0.17	0.045	0.0265	0.035
Usine A w <sup>3</sup> :1	44.08	53.31	0.045	2.14	0.80	0.0088	0.032	0.083
Usine C w <sup>3</sup> :2	44.83	54.07	0.031	0.82	0.17	0.0067	0.032	0.041
Usine D w <sup>3</sup> :3	44.89	53.82	0.043	1.18	0.22	0.0098	0.0304	0.07
Usine C w <sup>3</sup> :3	46.15	51.71	0.063	1.56	0.29	0.0126	0.0493	0.1061
Usine E w <sup>3</sup> :2	46.50	52.19	0.024	1.05	0.18	0.013	0.021	0.019
Usine B w <sup>3</sup> :4	46.83	52.15	0.041	0.77	0.14	0.0034	0.03	0.031
Usine A w <sup>3</sup> :2	48.87	49	0.03	1.87	0.37	0.0031	0.0287	0.12
Usine Z w <sup>3</sup> :1	50.40	39.40	0.031	5.54	5.46	0.0024	0.024	0.10
Usine Z w <sup>3</sup> :2	51	47.40	0.027	1.21	0.13	0.0013	0.021	0.18
Usine C w <sup>3</sup> :4	65.83	32.56	0.034	1.82	0.18	0.0031	0.0265	0.041
Usine D w <sup>3</sup> :4	65.74	32.91	0.037	1.04	0.14	0.0017	0.0210	0.048
Usine F w <sup>3</sup> :1	73.13	24.40	0.016	2.27	0.10	0.0007	0.0069	0.071
Usine C w <sup>3</sup> :5	74.83	22.91	0.021	2.15	0.12	0.0034	0.02	0.065
Usine A w <sup>3</sup> :3	75.90	21.69	0.028	1.95	0.29	0.0009	0.0183	0.12
Usine F w <sup>3</sup> :2	79.88	17.45	0.015	2.30	0.15	0.0005	0.021	0.18
Usine D w <sup>3</sup> :5	81.48	15.37	0.05	2.52	0.24	0.0005	0.0172	0.03
Usine B w <sup>3</sup> :5	82	14.46	0.02	3.71	0.18	0.0017	0.0189	0.040
Usine E w <sup>3</sup> :3	87.46	11.16	0.016	2.02	0.22	0.0005	0.0083	0.171
Usine E w <sup>3</sup> :4	87.74	9.80	0.015	2.18	0.16	0.0016	0.009	0.093
Usine B w <sup>3</sup> :6	88.50	7.89	0.011	3.19	0.15	0.0005	0.0112	0.151
Usine A w <sup>3</sup> :4	88.74	8.13	0.013	2.80	0.34	0.0005	0.019	0.054
Usine C w <sup>3</sup> :6	89.50	7.65	0.017	2.43	0.18	0.0005	0.0109	0.119
Usine D w <sup>3</sup> :6	96.86	1.535	0.01	1.32	0.18	0.0005	0.0164	0.029

L'aluminium et le calcium sont introduits dans les ferrosiliciums par le quartz utilisé comme générateur de silicium et le charbon servant à sa réduction; c'est ce qui explique pourquoi ces impuretés sont surtout abondantes dans les alliages où la proportion de ce métal loide est élevée. Cependant, certains ferrosiliciums d'une teneur en silicium comprise entre 40 et 50% sont très riches en calcium. Dans les ferrosiliciums de fabrication récente que nous avons examinés, la proportion de calcium n'a pas dépassé 0,50%, et celle de l'aluminium 3,30%, alors que dans un ferrosilicium à 50% de silicium préparé vers 1908-1909, et trouvé dans les collections du laboratoire, le pourcentage en calcium atteint 5,40%, et celui de l'aluminium 5,54%.

Quant à l'arsenic et au phosphore, ils pénètrent dans l'alliage par le fer, et ce sont les ferrosiliciums riches en métal qui en renferment le plus.

La méthode d'attaque par l'acide fluorhydrique additionné d'acide azotique nous a, en outre, permis de doser le carbone, et, le cas échéant, le carbure de silicium dans les ferrosiliciums. La quantité de carbone que contiennent ces alliages est, en général, assez faible puisqu'elle oscille entre 0,02 et 0,18%. Quant au carbure de silicium, nous n'avons constaté sa présence que dans deux échantillons (Usine A N°2, 48,87 et Usine X N°1, 50,4). Ces alliages, après traitement par les aci-

des fluorhydrique et azotique, ont présenté un résidu cristallin verdâtre assez léger qui, au microscope, affiche l'apparence de cristaux triangulaires ou hexagonaux, parfois isolés, mais le plus souvent réunis en amas. Tous ces cristaux sont généralement verdâtres, mais quelques-uns, plus gros que les autres, sont presque incolores et transparents.

Des déterminations quantitatives nous ont montré que le carbure de silicium n'était pas toujours réparti régulièrement dans la masse du produit. Deux dosages, effectués sur des prises d'essai différentes d'un même échantillon, nous ont donné les résultats suivants:

Usine à N°2 48,87	(	I	-	SiC: 0.50%
	(	II	-	D° 0.16%

## DEUXIÈME PARTIE

DEGAGEMENT GÄZEUX DES FERROSILICIUMS INDUSTRIELS  
Sous l'influence de l'eau

## CHAPITRE I

HISTORIQUE

Les premiers travaux sur l'émission de gaz par les ferrosiliciums datent de 1904. À cette époque, DUPRÉ & LHOYD<sup>(15)</sup> recherchent la cause de l'explosion de trois caisses en fer contenant cet alliage. L'examen montre que ce produit fournit du phosphure d'hydrogène dès qu'il est en contact avec l'eau, mais ces deux auteurs n'essayent point de le doser; ils se bornent à constater qu'un échantillon de ferrosilicium soumis à l'action de l'eau ordinaire donne lieu à une production continue.

---

(15) DUPRÉ & LHOYD.- Journ. of the iron and steel institute, N°I, p.I; 1904.-

de gaz pendant une semaine, et que, si l'on ajoute du chlorure de sodium à l'eau, le dégagement se poursuit pendant six semaines.

En 1906, à la suite de la mort de plusieurs personnes à bord d'une péniche transportant du ferrosilicium sur le Rhin, LEHNKERING<sup>(16)</sup> montre que l'alliage incriminé, renfermant 50% de Si, émet sous l'influence de l'humidité un gaz à odeur de phosphure d'hydrogène, qui réduit une solution d'azotate d'argent en donnant aussitôt un précipité noir. Après avoir effectué une expérience quantitative avec une solution titrée d'azotate d'argent, l'auteur calcule qu'un kilogramme de ferrosilicium fournit, sous l'action de l'eau, 0 gr. 0227 de phosphure d'hydrogène. Il constate, en outre, que l'eau utilisée est devenue alcaline par la formation de chaux, et il admet que ce calcium existe dans le produit à l'état de phosphure de calcium qui, en présence d'eau, se décompose en libérant du phosphure d'hydrogène et de la chaux.

L'année suivante, en 1907, à la suite d'intoxications mortelles occasionnées, à bord d'un bateau suédois, par les émanations gazeuses de quinze tonnes de ferrosilicium emmagasinées sous le pont du navire, CRONQUIST<sup>(17)</sup> montre que ce produit dégage de l'arséniure et du phosphure d'hydrogène. Il entreprend même de doser ce

---

(16) LEHNKERING.- Z. Nehr. Genussm., t. I2, p. I32; 1906.-

(17) CRONQUIST.- Report to the Swedish foreign office,  
May 1907.-

dernier gaz. Pour cela, il recueille les gaz mélangés d'air, les oxyde et pèse le phosphore à l'état de pyrophosphate de magnésium. Il calcule ainsi qu'un kilogramme de ferrosilicium dégage 12 cm<sup>3</sup> 25 de phosphure d'hydrogène.

BRUYLANTS & DRUYTS<sup>(18)</sup> trouvent également du phosphure et de l'arsénure d'hydrogène dans les gaz émis par divers ferrosiliciums. Ils dosent approximativement le phosphure d'hydrogène par la méthode suivante: 100 gr. de ferrosilicium sont pulvérisés et traités par l'eau régale pour oxyder le phosphure de calcium et le phosphore combiné au fer. On obtient ainsi le phosphore total. Le phosphore existant à l'état de phosphures non décomposables par l'eau est évalué de la même façon, après un premier traitement de cinquante grammes de produit par l'eau, et évaporation à sec; le phosphore du phosphure de calcium s'élimine sous forme de phosphure d'hydrogène. On traite le résidu par l'eau régale, et l'on dose le phosphore fixe. L'acide phosphorique obtenu dans les deux cas est précipité par le molybdate d'ammonium et pesé à l'état de pyrophosphate de magnésium. La différence entre les deux dosages donne le phosphore qui est susceptible d'être libéré sous l'action de l'eau. L'arsenic est dosé à l'appareil de Mars - Berzélius , après avoir .....

---

(18) BRUYLANTS & DRUYTS.- Bull. Acad. Roy. Méd. de Belgique ,(4), t.23, p.26; 1909.-

fait subir aux prises d'essai les mêmes traitements. Ces chimistes calculent, en se basant sur les résultats de six expériences, que quinze tonnes de ferrosilicium peuvent dégager 2.400 litres de gaz réducteurs contenant 5% d'arséniure d'hydrogène.

Enfin, durant l'année 1909, un certain nombre de mémoires sont publiés sur cette question qui acquiert un regain d'actualité à la suite de la mort, en Décembre 1908, de cinq émigrants russes à bord de l' "Ashton", navire anglais transportant une cargaison de ferrosilicium.

SMITH<sup>(19)</sup>, qui est chargé de rechercher la cause de ces morts accidentelles, utilise l'appareil suivant, pour mettre en évidence le dégagement de l'arséniure et du phosphure d'hydrogène:

Deux cents grammes de substance sont placés dans un tube horizontal, dans lequel on fait passer un courant d'air humide durant trois heures; les gaz, à la sortie du tube, barbotent dans une solution à 10% d'azotate d'argent. Le précipité noir ainsi obtenu est placé dans un appareil dégageant de l'hydrogène pur, la flamme de ce dernier gaz prend alors une couleur verte. La présence de l'arsenic est révélée en introduisant une partie de la liqueur précédente dans un appareil de Marsh-Berzélius

---

(19) SMITH.- Journ. of the royal institute of public Health, January, p.I; 1909.-

A la suite de ces expériences, SMITH conclut que le phosphure d'hydrogène est le principal gaz dégagé, mais il n'effectue aucune détermination quantitative.

FOSTER<sup>(20)</sup> démontre également la présence du phosphure et de l'arséniure d'hydrogène dans les émanations gazeuses des ferrosiliciums provenant de l' "Ashton", mais il trouve aussi de l'acétylène et de l'acide sulfhydrique. C'est un des rares chimistes qui ait observé, dans ces conditions, la présence de ce dernier gaz.

La même année, à la demande de la Commission du ferrosilicium de la Chambre syndicale de l'Electro-métallurgie, WATSON-GRAY<sup>(21)</sup> entreprend l'analyse de six échantillons dont la teneur en silicium varie de 36 à 49%. Ce chimiste constate qu'un kilogramme de substance traité par l'eau, pendant 30 jours consécutifs, à la température ordinaire, est susceptible de fournir trente à cent vingt centimètres cubes de gaz, constitués essentiellement par de l'hydrogène accompagné d'une petite quantité de phosphure d'hydrogène et de traces d'arséniure d'hydrogène. À 100°, le volume gazeux obtenu peut devenir dix fois plus grand. L'auteur ~~ne~~<sup>peut</sup> caractérisé ni l'oxyde de carbone, ni l'acétylène, ni le siliciure d'hydrogène. Il émet l'opinion que ces six échantillons sont

(20) FOSTER.- Report by Foster, May 1909

(21) WATSON-GRAY.- Report by Watson-Gray, June 1909

Supplement annual report of the local Government Board, 1908-1909.-

tout à fait inoffensifs tant au point de vue toxique qu'explosif.

Mais les intoxications occasionnées par les ferrosiliciums ont ému l'opinion publique; les Compagnies de navigation refusent de transporter cette matière, qu'elles classent parmi les marchandises dangereuses (dangerous goods) et, de ce fait, les industriels français éprouvent les plus grandes difficultés à écouler leur production, jusqu'à cette époque achetée en grande partie par les métallurgistes anglais. C'est alors qu'à la suite de nouvelles recherches effectuées par WATSON-GRAY, la Chambre syndicale des forces hydrauliques publie, le 5 Mai 1909, un rapport sur cette question. Nous reproduisons ce rapport in extenso, car nous aurons, au cours de notre travail, l'occasion de revenir sur quelques-unes de ses conclusions.

Rapport de la Chambre syndicale des forces hydrauliques

"Les ferrosiliciums fabriqués au four électrique présentent des teneurs en silicium variables au gré du fabricant. Pour certaines teneurs, le ferrosilicium présente un état physique instable en ce qu'il se désagrège peu à peu, au bout de quelques jours ou de quelques semaines; il "tombe en poussière", selon l'expres-

"sion consacrée par l'usage. Cette instabilité est d'autant plus grande que le produit renferme plus d'impuretés  
"L'humidité accélère cette désagrégation.

"En même temps que les morceaux de ferrosilicium perdent leur compacité et se fragmentent ils laissent dégager de petites quantités de gaz très délétères, par exemple l'hydrogène phosphoré si le ferrosilicium contient comme impureté du phosphore. Quelques décigrammes de phosphore en plus ou en moins par kilogramme de ferrosilicium semblent avoir une influence très importante à cet égard. Quelques litres de ces gaz délétères, si le local où ils se dégagent n'est pas aéré, suffisent pour causer la mort des personnes qui y restent trop longtemps exposées.

"On a cherché à remédier à ces graves inconvénients, soit en employant des matières premières très pures, soit en trempant les morceaux de ferrosilicium dans de la paraffine, du pétrole ou d'autres substances analogues, qui empêchent ou retardent la pénétration de l'humidité. Mais, le premier de ces moyens est mis en défaut par l'introduction accidentelle de quelques impuretés dans les matières premières, et le second ne fait que dissimuler et retarder les risques.

"Nous proposons, en conséquence, de renoncer complètement à la fabrication des teneurs critiques, les quelles, actuellement bien connues, sont de 30 à 40% et

"de 47 à 65%. En s'écartant notablement de ces teneurs,  
"et en évitant de fabriquer des ferrosiliciums de 30 à 40%  
"et de 47 à 65%, on n'aurait plus que des ferrosiliciums  
"parfaitement compacts, aussi peu dangereux à transporter  
"et à emmagasiner que des morceaux de fonte ordinaire.

"En résumé:

"  
" 1° - Les Compagnies de chemins de fer et de navigation et tous les entreposants de ferrosilicium ne seront plus exposés à aucun danger s'ils exigent dorénavant des certificats par lesquels les fabricants déclareraient "que leurs ferrosiliciums ne sont pas compris entre 30 et 40% de Si, ni entre 47 et 65% de Si.

"2° - Les consommateurs de ferrosilicium auraient tout intérêt, en vue d'avoir un produit non majoré de frais de transport ou d'entreposé exagérés, d'adopter exclusivement les types commerciaux suivants:

"  
" 1°) en dessous de 30%  
" 2°) de 40 à 47%  
" 3°) au dessus de 65%  
"

"et de renoncer complètement à demander les teneurs comprises, d'une part, entre 30 et 40% et, d'autre part, entre 47 & 65%."

À la même époque, le Gouvernement anglais charge une Commission spéciale d'étudier cette question. Les résultats des travaux de cette Commission, présidée par le Docteur COPEMAN auquel étaient adjoints HAKE & BENNETT, ont été publiés sous la forme d'un "livre jaune"<sup>(22)</sup> par les soins du "Local Government Board". C'est le mémoire le plus complet et le plus substantiel qui soit paru sur ce sujet. Dans la première partie de l'ouvrage, le Docteur COPEMAN rapporte un grand nombre d'observations sur les différents accidents occasionnés par les ferrosiliciums; il donne également de nombreux détails sur les procédés de fabrication de ces alliages en usage dans les usines françaises. Mais les recherches de HAKE sur la composition chimique des émanations gazeuses des ferrosiliciums et sur le dosage des gaz toxiques constituent la partie la plus intéressante de cette publication.

HAKE, comme les chimistes précédents, constate que les gaz dégagés par les ferrosiliciums sous l'influence de l'humidité sont formés d'hydrogène, de phosphure et d'arséniure d'hydrogène; toutefois, il estime à priori que la proportion d'hydrogène doit toujours être faible, et il néglige le dosage de ce gaz à cause de son caractère non toxique. Il émet même l'idée que l'hydrogène est occlus

---

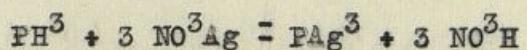
(22) Supplement thirty Eighth annual report of the local Government Board, 1908-1909.-

dans la masse de la substance, et qu'il est libéré au moment de la pulvérisation et lors du contact avec l'eau.

Pour déceler la présence du phosphure d'hydrogène, le Docteur HAKE conseille l'emploi du papier à l'azotate d'argent que des traces de ce gaz font noircir instantanément, par suite d'une rapide réduction et de la formation d'un précipité noir de phosphure d'argent. Mais, comme cet essai serait sans valeur en présence d'acide sulfhydrique, il recommande l'utilisation simultanée d'un papier imprégné d'une solution d'acétate neutre de plomb, sur lequel le phosphure d'hydrogène est sans action.

Pour le dosage, il place dans un flacon d'Errenmeyer de 100 cm<sup>3</sup> dix grammes de ferrosilicium pulvérisé, et ajoute vingt centimètres cubes d'eau. Le flacon est bouché avec un bouchon de caoutchouc traversé par un tube coudé deux fois à angle droit, à l'extrémité duquel est fixée une pipette plongeant dans une solution décinormale d'azotate d'argent. Il chauffe ensuite graduellement le flacon jusqu'à l'ébullition, qu'il maintient pendant dix à quinze minutes. Le phosphure d'hydrogène donne avec la solution argentique du phosphure d'argent. Le dosage peut être terminé par l'un ou l'autre des procédés suivants:

I°- Le précipité de phosphure d'argent est recueilli et lavé; on dose ensuite l'argent resté en solution par la méthode de Charpentier-Wolhard. Le volume de phosphure d'hydrogène correspondant est déduit de l'équation:



2°- La liqueur argentique contenant le précipité de phosphure d'argent est traité par un excès d'acide azotique, qui oxyde le phosphure et entraîne la dissolution du phosphate formé. La solution est évaporée à sec au bain-marie, on élimine l'argent par l'acide sulfhydrique, et le phosphore est dosé à l'état de pyrophosphate de magnésium.

← HAKE s'est également appliqué au dosage de l'arsénure d'hydrogène, que l'on trouve très fréquemment dans les gaz émis par les ferrosiliciums. Pour cette opération, l'auteur utilise le même dispositif que précédemment. Il reçoit les gaz réducteurs dans une solution d'azotate d'argent. Le phosphure d'hydrogène donne du phosphure d'argent insoluble, et l'arsénure d'hydrogène un précipité d'argent métallique et de l'anhydride arsénieux qui reste en solution. La liqueur est filtrée, et le filtrat introduit dans un appareil de Marsh-Berzélius. La plus grande quantité d'arsenic obtenue pour une prise d'essai de dix grammes de ferrosilicium est de 1,6 milligramme; dans quelques cas, la réaction est négative. En général, par rapport

au volume total de gaz toxiques dégagés, la proportion d'arséniure d'hydrogène varie de 0 à 13%.

Et le Docteur HAKE termine son étude en concluant que seuls les alliages d'une teneur en silicium comprise entre 3<sup>0</sup> et 60% émettent, sous l'influence de l'eau, une proportion considérable de gaz toxiques; ceux contenant moins de 30% de Si peuvent, à son avis, être regardés comme complètement inoffensifs. Quant aux ferrosiliciums d'une teneur en silicium supérieure à 60%, ils sont susceptibles, dans certains cas, de dégager des gaz réducteurs.

La même année, LEBEAU<sup>(23)</sup> fait paraître dans la Revue métallurgique un travail approfondi sur cette même question. Comme les chimistes précédents, il s'attache surtout à l'analyse et au dosage des gaz toxiques que les ferrosiliciums fournissent sous l'action de l'air humide. Mais il utilise une méthode tout à fait différente de celle de ces devanciers: alors que ces derniers effectuent ce dosage en mettant à profit les propriétés réductrices du phosphure et de l'arséniure d'hydrogène sur une solution d'azotate d'argent, LEBEAU a l'idée d'isoler ces gaz et de les mesurer. Ses essais portent sur des ferrosiliciums titrant 50, 70, 75, 80 et 90% de Si. Nous indi-

---

(23) LEBEAU.- Revue métallurgique, t.6, p.907; 1909.-

quons ci-dessous la description sommaire de l'appareil qu'il utilise pour ses expériences, description que nous avons d'ailleurs empruntée à l'auteur lui-même:

"Le ferrosilicium grossièrement pulvérisé "est placé dans un flacon de verre de 500 cm<sup>3</sup>. Sur le col "de ce flacon, est fixé par du mastic Golas un ajutage en "verre permettant de mettre le flacon en communication, "d'une part, avec un récipient contenant de l'eau bouillie, "et, d'autre part, avec une série de tubes condenseurs.

"Les deux premiers condenseurs immédiatement "reliés au flacon ont pour but de refroidir les gaz dégagés, "de manière à éviter la diffusion de la vapeur d'eau dans "le reste de l'appareil. A la suite, un robinet à trois "voies permet d'établir la communication avec un tube baro- "métrique ou avec deux nouveaux tubes condenseurs adaptés "directement sur une trompe à mercure.

"Le vide étant fait complètement dans l'appa- "reil, on tourne le robinet à trois voies, de façon que le "flacon soit seulement en communication avec le tube baromé "trique. On laisse ensuite rentrer quelques centimètres cu- "bes d'eau bouillie, et l'on abandonne le tout pendant dou- "ze heures. Après ce délai, le niveau du mercure reste sen- "siblement constant dans le tube barométrique."

"Les condenseurs placés entre ce dernier tube et le flacon étant alors maintenus à -25° par de l'acétone refroidie avec de la neige carbonique, et les deux autres plongeant dans l'air liquide, on tourne les robinets afin de pouvoir extraire les gaz non condensables au moyen de la trompe à mercure."

Le gaz recueilli au cours de cette première opération est constitué par de l'hydrogène pur; après suppression des vases Dewar à air liquide, il est formé par un mélange de phosphure et d'arséniure d'hydrogène.

LEBEAU détermine la quantité d'arséniure d'hydrogène contenue dans ce mélange par le procédé suivant: en opérant dans des conditions déterminées, il décompose à peu près complètement par la chaleur l'arséniure d'hydrogène sans altérer sensiblement le phosphure d'hydrogène. L'arséniure d'hydrogène donne de l'arsenic et une fois et demie son propre volume d'hydrogène; donc l'augmentation de volume du mélange gazeux soumis à l'action de la chaleur est égale à la moitié du volume de l'arséniure d'hydrogène.

Ce savant utilise aussi une autre méthode ne nécessitant pas l'emploi de l'air liquide. Les gaz dégagés sont recueillis en totalité; il y dose l'hydrogène arsénier en mesurant l'augmentation de volume du gaz quand on le chauffe, et l'absorption par le sulfate de cuivre effectuée sur

le gaz préalablement chauffé, donne la teneur en phosphure d'hydrogène. Les combustions eudiométriques montrent que le gaz résiduel est formé par de l'hydrogène pur, en l'absence de tout gaz carboné.

Voici quelques résultats obtenus par le Professeur LEBEAU:

Teneur en Si %	Numéro de l'essai	Volume gazeux par kgr. en cm <sup>3</sup>	H %	PH <sup>3</sup> %	ASH <sup>3</sup> %
-----	-----	-----	-----	-----	-----
50.	I	375.0	56.0	41.57	8.43
	2	340.0	48.6	47.80	3.60
50.	I	47.4	9.47	72.98	17.55
	2	52.0	1.00	72.90	27.10
75.	I	416.0	94.00	6.00	-
	2	260.0	95.30	4.70	-
	3	737.0	80.10	19.90	-
90.	I	80.0	92.20	7.80	-
	2	140.0	92.70	7.30	-

Dans une autre série d'expériences, LEBEAU, voulant se placer dans des conditions aussi voisines que possible de celles que l'on rencontre dans la pratique industrielle, met du ferrosilicium en fragments assez gros

sous une cloche en verre avec un petit récipient contenant de l'eau, de manière à saturer l'atmosphère d'humidité. Il laisse au repos trois jours, puis extrait les gaz à la trompe en leur faisant traverser des condenseurs refroidis dans l'air liquide, afin de retenir l'arséniure et le phosphure d'hydrogène qui sont ensuite dosés en suivant la technique indiquée. Dans ces dernières conditions expérimentales, le dégagement gazeux est quinze à vingt fois plus faible que celui observé dans le vide.

A la suite de ces recherches, l'auteur conclut que ce sont les ferrosiliciums d'une teneur en silicium voisine de 50%, possédant la propriété de se déliter à l'air, qui sont surtout dangereux. D'autre part, il attribue l'émission des gaz toxiques à des impuretés irrégulièrement préparées dans la masse, constituées en majeure partie par de l'arséniure, du phosphure et du siliciure de calcium; mais il constate aussi la présence de composés facilement attaquables renfermant du fer et de l'aluminium, et susceptibles sous l'influence de l'eau de dégager les gaz précédents.

Quelques années plus tard, en 1912, le Ministère russe du Commerce et de l'Industrie charge KURNAKOV et URASOV<sup>(24)</sup> d'étudier la nature chimique des alliages fer-silicium, et de déterminer l'influence des divers éléments étrangers (P, Al, Ca) sur leurs propriétés.

---

(24) KURNAKOV & URASOV.- Zeit. anorg. allgem. chem., t.123, p.89; 1922.-

Dans une première partie du rapport que ces auteurs ont adressé à la Société physico-chimique russe, ils examinent au point de vue métallographique le système binaire fer-silicium. Ils retrouvent l'allure générale du diagramme de solidification de GUERBIER & TAMMANN, mais ils le modifient légèrement en y remplaçant l'eutectique FeSi-Si par une nouvelle phase solide qu'ils nomment la "Lebeaute", de formule  $FeSi\ 2,42 \text{ à } 3,08$  fondant à une température sensiblement constante, et contenant de 55,8 à 61,5% de silicium. D'après ce diagramme, la lebeaute existerait en quantité plus ou moins grande dans tous les alliages renfermant plus de 33,4% de silicium.

KURNAKOV & URASOV recherchent ensuite l'influence de l'addition du calcium, du phosphore et de l'aluminium aux ferrosiliciums. Ils n'ont pas réussi à incorporer de calcium à ces alliages et, lorsque ceux-ci contiennent du phosphore, il se forme alors du phosphure de calcium qui monte à la surface du bain. Mais les ferrosiliciums sont susceptibles, d'après ces auteurs, de dissoudre une certaine quantité de phosphore ou d'aluminium par suite de la formation avec la lebeaute de solutions triples ("Fe.Si.P") et "Fe.Si.Al" qui sont stables en présence de l'eau. Par contre, si l'on introduit en même temps dans la lebeaute du phosphore et de l'aluminium, il y a formation d'une solution quadruple (Fe.Si.P.Al) qui, sous l'influence de l'eau, dégage du phosphorure d'hydrogène. D'après ces chimistes,

cette production de phosphure d'hydrogène par les alliages renfermant plus de 33,4% de Si est due à la présence simultanée de phosphore et d'aluminium dans la phase Lebeaute. Dans les ferrosiliciums, dont la teneur en silicium est inférieure à 33,4% et qui par conséquent ne contiennent pas de Lebeaute, l'aluminium et le phosphore peuvent former des solutions triples ou quadruples, mais ces solutions sont stables vis-à-vis de l'eau, et ne libèrent au contact de celle-ci que des quantités insignifiantes de phosphure d'hydrogène.

Enfin, en 1932, SCHUT & JANSEN<sup>(25)</sup> dosent les gaz toxiques émis par les ferrosiliciums en utilisant, comme HAKE & les chimistes russes, leur action réductrice sur une solution d'azotate d'argent. Dans le dispositif employé par ces auteurs, l' entraînement des gaz produits par l'action de l'eau à froid sur l'alliage finement pulvérisé est effectué à l'aide d'un courant d'air provoqué par l'aspiration d'une trompe à eau. Le phosphure et l'arseniure d'hydrogène sont fixés en laissant barboter le mélange gazeux dans une solution décinormale d'azotate d'argent. D'après ces deux chimistes, le dégagement des gaz réducteurs serait terminé, dans ces conditions, au bout de quelques heures. Le volume du phosphure d'hydrogène ainsi retenu

(25) SCHUT & JANSEN.- Bul. Soc. Chim. Néer. (Dordrecht - Hollande), t.51, p.321; 1932.-

est ensuite déterminé d'après la quantité d'argent insolubilisée, en admettant qu'une molécule de ce dernier gaz précipite six atomes d'argent. SCHUT & JANSEN ont le plus souvent négligé l'arséniure d'hydrogène dans leurs recherches. Ils indiquent néanmoins une méthode de dosage de ce gaz, qui consiste à isoler l'arsenic de la solution argentique avec l'appareil de Marsh, et à le doser ensuite par iodométrie.

## CHAPITRE II

ANALYSE & DOSAGE DES GAZ DEGAGES PAR LES FERROSILICIUMS  
SOUS L'INFLUENCE DE L'EAU DANS LE VIDE.

Pour l'étude des gaz que les ferrosiliciums sont susceptibles de dégager sous l'influence de l'eau, nous avons employé la méthode que LEBEAU a indiquée en 1909, et dont le principe est le suivant: la prise d'essai, introduite dans un dispositif où l'on fait le vide, est humectée avec quelques centimètres cubes d'eau distillée bouillie; les gaz libérés sous l'action de l'humidité sont ensuite recueillis avec la trompe à mercure.

Description de l'appareil.— L'appareil que nous avons utilisé pour nos expériences est composé d'un ballon en cristal de cent cinquante centimètres cubes de capacité, dont le col de quinze centimètres de long est surmonté d'un ajutage rodé de même nature. Cet ajutage est muni d'une ampoule à robinet, et d'une tubulure latérale en communication avec un tube condenseur, lui-même relié à une trompe à mercure.

Entre le condenseur et la trompe à mercure se trouvent en dérivation, d'abord une ampoule à anhydride phosphorique, puis un tube barométrique. Enfin, sur la tubulure latérale de l'ajutage du ballon est fixé, également en dérivation, un robinet destiné à mettre l'appareil en communication avec l'atmosphère, sans toucher aux autres parties du dispositif.

Avant chaque expérience, on sèche l'appareil. Pour cela, on fait le vide et l'on ouvre le robinet qui le met en communication avec l'ampoule à anhydride phosphorique pendant douze heures. On introduit alors le ferrosilicium convenablement pulvérisé dans le ballon, et l'on fait à nouveau le vide. Pendant cette dernière opération, on refroidit avec de la glace le récipient contenant la prise d'essai, de manière à se placer dans les mêmes conditions que lors de la récolte ultérieure des gaz qui se seront dégagés.

Quand le vide est atteint, on laisse tomber sur l'alliage pulvérisé quelques centimètres cubes d'eau distillée bonillie, de façon à bien l'humecter, et on l'abandonne au repos. On note les variations du manomètre qui donnent des indications très utiles sur l'intensité du dégagement. Lorsque celui-ci est terminé, on recueille les gaz. A cet effet, on refroidit de nouveau le ballon avec de la

glace et, pour empêcher la diffusion de l'eau dans le reste de l'appareil, on plonge le condenseur dans de l'acétone à laquelle on a ajouté une quantité de neige carbonique convenable pour obtenir une température voisine de -30°. On extrait ensuite les gaz avec la trompe à mercure. En opérant dans ces conditions, la majeure partie de l'eau distillée vient se solidifier dans le tube condenseur. Mais, si après avoir recueilli les gaz, on désire poursuivre l'étude du dégagement gazeux, il est nécessaire de faire repasser cette eau au contact du ferrosilicium. On atteint aisément ce but en remplaçant le vase de Dewar contenant le mélange acétone-neige carbonique par une capsule remplie d'eau à 40-50°, tout en ayant soin de maintenir dans la glace le ballon où se trouve l'alliage.

Analyse des gaz recueillis. - L'analyse qualitative et quantitative des mélanges gazeux ainsi obtenus a été effectuée d'après la méthode que WILMET<sup>(26)</sup> a mise au point au laboratoire du Professeur LEBEAU.

Une prise d'essai d'environ cinq centimètres cubes est d'abord soumise à l'action absorbante d'une bouillie épaisse de cristaux d'acétate de zinc; toute diminution de volume indiquerait la présence d'acide sulfhydrique, mais

---

(26) WILMET. - Thèse de Doct. ès-sciences, Paris, 1929.-

nous n'avons jamais constaté l'existence de ce gaz dans les mélanges que nous avons recueillis au cours de nos essais.

L'arséniure d'hydrogène est ensuite absorbé par une solution concentrée d'acétate de cadmium de composition suivante:

Acétate de cadmium	.....	8 gr.
Eau distillée	.....	10 gr.
Acide acétique	.....	1 goutte

Si la solution est neutre au tournesol, ou s'il reste une partie non dissoute, on y ajoute une ou deux gouttes d'acide acétique, de façon à obtenir une solution limpide et acide au tournesol.

Une telle préparation constitue un réactif très sensible de l'arséniure d'hydrogène, et un mélange gazeux contenant 1 o/o de ce gaz suffit pour faire apparaître un voile noir dans un tube à essai où se trouve une goutte de réactif, sans que les appareils de mesure permettent d'apprécier la variation de volume, tandis que la présence de quelques centièmes de centimètre cube produit un précipité noir très net d'arséniure de cadmium. D'autre part ce réactif possède un pouvoir absorbant suffisant, puisque d'après WILMET il peut se combiner à quarante fois son volume d'arséniure d'hydrogène. Il laisse passer le phosphure d'hydrogène sans altération, sous réserve qu'il soit acide au tournesol, car une solution neutre d'acétate de cadmium absorbe de très petites quantités de ce dernier gaz.

La solution acide au tournesol d'acétate de cadmium constitue donc un réactif qui permet de doser l'arsénure d'hydrogène en présence du phosphure d'hydrogène, le gaz arsenical ayant lentement mais complètement disparu après cinq minutes d'agitation.

Dans le mélange gazeux privé d'arsénure d'hydrogène, WILMET élimine le phosphure d'hydrogène au moyen d'une solution concentrée d'anhydride sélénieux préparée en dissolvant huit grammes d'anhydride sélénieux dans dix centimètres cubes d'eau. Cette solution absorbe instantanément jusqu'à cent fois son volume de phosphure d'hydrogène, en donnant un abondant précipité rouge de sélénium. Elle est sans action sur les carbures d'hydrogène et l'acétylène.

Après avoir enlevé le phosphure et l'arsénure d'hydrogène, on recherche la présence de l'acétylène avec le réactif de LEBEAU & DAMIENS, dont la formule est indiquée ci-après:

$\text{I}^{\frac{3}{2}}\text{Hg}$	....	25 gr.
$\text{IK}_2$	....	30 gr.
$\text{OH}^2$	....	100 gr.

On effectue ensuite une combustion eudiométrique sur le gaz résiduel, et il est ainsi facile de reconnaître, par la recherche de l'anhydride carbonique, s'il est formé d'hydrogène pur ou mélangé de carbures d'hydrogène

Dans les mélanges gazeux que nous avons obtenus par attaque des ferrosiliciums industriels par l'eau dans le vide, nous avons caractérisé, outre l'hydrogène, l'arséniure et le phosphure d'hydrogène, mais nous n'avons jamais constaté la présence, ni d'acide sulfhydrique, ni d'acétylène, ni d'aucun carbure d'hydrogène. L'analyse est dès lors chose facile, et le dosage des différents gaz peut être fait dans des conditions de précision tout à fait satisfaisantes.

Etude du dégagement gazeux de quelques ferrosiliciums  
sous l'action de l'eau

L'intensité du dégagement gazeux des ferrosiliciums sous l'influence de l'eau varie, et cela se conçoit très aisément, avec le degré de tenuïté de la substance mise en expérience. Les composés générateurs de phosphure et d'arséniure d'hydrogène sont en effet répartis dans la masse de l'alliage, et leur décomposition ne s'effectue que dans la mesure où ils sont en contact avec l'eau ou la vapeur d'eau. D'autre part, cette décomposition n'est pas instantanée, même si l'on opère avec des poudres très fines; le dégagement gazeux est très abondant durant les premières heures, mais il ne cesse pas brusquement au bout d'un temps donné: il diminue seulement d'intensité et peut se produire encore

pendant des semaines.

De ces deux considérations résulte donc la nécessité de fixer sous quel état de division on doit soumettre les ferrosiliciums à l'action de l'eau dans le vide, et de déterminer la durée du contact nécessaire pour recueillir la majeure partie, sinon la totalité des gaz qui sont susceptibles de se dégager dans ces conditions.

Nous avons effectué différents essais avec des ferrosiliciums réduits en poudre de grosseur variable. Ces expériences préliminaires ont été faites avec deux échantillons d'une teneur en Si voisine de 50%, et présentant l'odeur caractéristique des composés hydrogènes de l'arsenic et du phosphore. Pour chacun, on a procédé à trois séries d'essais. Dans la première, on a opéré avec du ferrosilicium concassé en petits morceaux dont on a rejeté toutes parties passant au crible N°4. Dans la seconde, l'alliage a été réduit en poudre, et l'on a utilisé la partie passant entre les tamis N°s 30 & 40. Enfin, une troisième série d'expériences a été réalisée avec de la poudre passée au tamis N°50.

Pour toutes ces opérations, cinquante à soixante grammes de ferrosilicium étaient rapidement pulvérisés dans un mortier en fer. Il importe, en effet, d'opérer rapidement de manière à diminuer le plus possible l'action de l'humidité atmosphérique sur les phosphures et les arséniures métalliques qui se trouvent alors dans

un état de division assez poussé. Nous n'avons pas fait d'expériences avec des produits réduits en poudre d'une tenuïté supérieure à celle donnée par le tamis N° 50, à cause de la trituration prolongée au mortier qu'exige l'obtention d'une certaine quantité d'une poudre aussi fine. Ces essais ont été réalisés en laissant l'action de l'eau sur le ferrosilicium pulvérisé se poursuivre durant deux semaines. Les gaz ont été recueillis à la fin des 1er, 2ème, 3ème, 6ème, 9ème, 12ème et 15ème jours. Les résultats trouvés sont mentionnés dans les tableaux III & IV.

- tableaux -

## Tableaux III et IV

## Dégagement gazeuse en fonction

de la teneur de la poudre

(Les volumes gazeux sont exprimés en  $\text{cm}^3$  par Kgr de ferrosilicium)

## I Essais effectués avec l'échantillon Usine W 3 46.2%

Nature des gaz	1 <sup>er</sup> jour	2 <sup>nd</sup> jour	3 <sup>rd</sup> jour	$H_{\text{max}} \text{ cm}^3 \text{ Kgr}$ [maxime ferrosilicium]	$H_{\text{moy}}$ cm <sup>3</sup> g gaze	1 <sup>er</sup> 8 <sup>me</sup> 12 <sup>me</sup>	1 <sup>er</sup> 11 <sup>me</sup> 12 <sup>me</sup>	1 <sup>er</sup> 12 <sup>me</sup> 13 <sup>me</sup> 15 <sup>me</sup>
Prise d'essai en morceau de la grosseur d'une petite noisette	AsH <sup>3</sup> ...	2 cm <sup>3</sup> 28	0 cm <sup>3</sup> 84	0 cm <sup>3</sup> 14	0 cm <sup>3</sup> 17	0 cm <sup>3</sup> 17	0 cm <sup>3</sup> 08	traces
	PH <sup>3</sup> ...	20 cm <sup>3</sup>	5 cm <sup>3</sup> 80	5 cm <sup>3</sup> 17	1 cm <sup>3</sup> 70	1 cm <sup>3</sup> 62	0 cm <sup>3</sup> 70	0 cm <sup>3</sup> 60
	H ...	2 cm <sup>3</sup> 56	1 cm <sup>3</sup> 22	0 cm <sup>3</sup> 69	0 cm <sup>3</sup> 47	0 cm <sup>3</sup> 51	0 cm <sup>3</sup> 42	0 cm <sup>3</sup> 42

Prise d'essai passée avec tamis 30-40	AsH <sup>3</sup> ...	16 cm <sup>3</sup> 03	1 cm <sup>3</sup> 81	0 cm <sup>3</sup> 68	0 cm <sup>3</sup> 05	traces	0	0
	PH <sup>3</sup> ...	172 cm <sup>3</sup> 65	17 cm <sup>3</sup> 27	5 cm <sup>3</sup> 86	1 cm <sup>3</sup> 66	1 cm <sup>3</sup> 08	0 cm <sup>3</sup> 61	0 cm <sup>3</sup> 27
	H ...	38 cm <sup>3</sup> 29	26 cm <sup>3</sup> 6	26 cm <sup>3</sup> 14	11 cm <sup>3</sup> 34	8 cm <sup>3</sup> 82	8 cm <sup>3</sup> 19	4 cm <sup>3</sup> 10

Prise d'essai passée au tamis 50	AsH <sup>3</sup> ...	27 cm <sup>3</sup> 60	0 cm <sup>3</sup> 77	0 cm <sup>3</sup> 34	0	0	0	0
	PH <sup>3</sup> ...	224 cm <sup>3</sup>	2 cm <sup>3</sup> 82	1 cm <sup>3</sup> 83	1 cm <sup>3</sup> 99	1 cm <sup>3</sup> 15	16 cm <sup>3</sup> 07	0 cm <sup>3</sup> 68
	H ...	26 cm <sup>3</sup> 91	13 cm <sup>3</sup> 15	6 cm <sup>3</sup> 82	7 cm <sup>3</sup> 14	8 cm <sup>3</sup>	9 cm <sup>3</sup> 22	6 cm <sup>3</sup> 41

## II Essais effectués avec l'échantillon Usine D W 3 44.2%

Prise d'essai en morceau de la grosseur d'une petite noisette (l'échantillon a été brûlé à ciel ouvert)	AsH <sup>3</sup> ...	2 cm <sup>3</sup> 80	1 cm <sup>3</sup> 10	0 cm <sup>3</sup> 46	0 cm <sup>3</sup> 07	traces	traces	traces
	PH <sup>3</sup> ...	14 cm <sup>3</sup> 20	4 cm <sup>3</sup> 40	3 cm <sup>3</sup> 20	0 cm <sup>3</sup> 83	0 cm <sup>3</sup> 47	0 cm <sup>3</sup> 47	0 cm <sup>3</sup> 33
	H ...	1 cm <sup>3</sup> 10	1 cm <sup>3</sup>	1 cm <sup>3</sup>	0 cm <sup>3</sup> 53	0 cm <sup>3</sup> 63	0 cm <sup>3</sup> 66	0 cm <sup>3</sup> 73

Prise d'essai passée au tamis 30-40	AsH <sup>3</sup> ...	10 cm <sup>3</sup> 90	1 cm <sup>3</sup> 31	0 cm <sup>3</sup> 60	0 cm <sup>3</sup> 04	0	0	0
	PH <sup>3</sup> ...	60 cm <sup>3</sup> 20	6 cm <sup>3</sup> 62	4 cm <sup>3</sup>	1 cm <sup>3</sup> 05	0 cm <sup>3</sup> 77	0 cm <sup>3</sup> 60	0 cm <sup>3</sup> 26
	H ...	10 cm <sup>3</sup> 40	4 cm <sup>3</sup> 20	8 cm <sup>3</sup> 30	1 cm <sup>3</sup> 1	1 cm <sup>3</sup>	1 cm <sup>3</sup>	0 cm <sup>3</sup> 92

Prise d'essai passée au tamis 50	AsH <sup>3</sup> ...	15 cm <sup>3</sup> 83	1 cm <sup>3</sup>	0 cm <sup>3</sup> 20	traces	0	0	0
	PH <sup>3</sup> ...	78 cm <sup>3</sup> 47	9 cm <sup>3</sup> 80	1 cm <sup>3</sup> 75	0 cm <sup>3</sup> 75	0 cm <sup>3</sup> 68	traces	0
	H ...	12 cm <sup>3</sup> 28	2 cm <sup>3</sup> 83	2 cm <sup>3</sup>	1 cm <sup>3</sup>	1 cm <sup>3</sup> 19	1 cm <sup>3</sup>	0 cm <sup>3</sup> 92

L'examen de ceux-ci nous montre que le dégagement gazeux est le plus abondant et le plus rapide avec la poudre la plus fine. Ainsi, pour l'échantillon Usine C N°3, 46,25, dans l'essai effectué avec la substance sous forme de grosse granaille, le premier jour il ne s'est dégagé que 58,8% du phosphure d'hydrogène, et 56,2% de l'arsénium d'hydrogène que l'on a recueillis pendant les quinze jours d'attaque, alors que dans l'expérience faite avec l'alliage pulvérisé et passé au tamis N°50, on a obtenu 4,7 fois plus de gaz toxiques, et, dès les premières vingt-quatre heures, il s'est dégagé 92,2% du phosphure d'hydrogène et 97,1% de l'arsénium d'hydrogène. L'expérience réalisée avec la poudre passée au tamis 30-40 établit prouver que le dégagement des gaz toxiques est inférieur d'environ 15% à celui obtenu avec la poudre passée au tamis 50, et qu'il est aussi moins rapide puisque au bout du premier jour on ne recueille que 81,9% du gaz phosphore et 85,8% de l'arsénium d'hydrogène.

On a donc, pour des essais de cette nature, avantage à utiliser la substance passée au tamis N°50. Mais la durée de chaque expérience est assez délicate à déterminer car, si le dégagement gazeux est surtout abondant durant les premières vingt-quatre heures, il n'est pas tout à fait négligeable les jours suivants; aussi, avant de la fixer définitivement pour nos recherches ultérieures, nous

avons fait, dans les mêmes conditions, de nouveaux essais avec des ferrosiliciums à teneurs en silicium les plus différentes: 25,30%, 44,08%, 48,05%, 87,78%, 96,86%. Nous indiquons dans le tableau V les résultats que nous avons trouvés au cours de ces expériences.

Tableau V

## Tableau V

Dégagements gazeux de quelques ferrosiliciums  
en fonction du temps

(Les volumes gazeux sont exprimés en cm<sup>3</sup> par Kgr de ferrosilicium)

Echantillon(s) (les plus denses sont placés au bas)	Nature des gaz	1 <sup>er</sup> juin	2 <sup>ème</sup> juin	3 <sup>ème</sup> juin	4 <sup>ème</sup> juin	1 <sup>er</sup> juillet	7 <sup>ème</sup> juillet	10 <sup>ème</sup> /11 <sup>ème</sup>	13 <sup>ème</sup> /14 <sup>ème</sup> /15 <sup>ème</sup>
Usine D N°1 22.30	H ....	365 cm <sup>3</sup>	357 cm <sup>3</sup>	336 cm <sup>3</sup>	335 cm <sup>3</sup>	319 cm <sup>3</sup>	308 cm <sup>3</sup>	196 cm <sup>3</sup>	
Usine A N°1 44.08	AsH <sup>3</sup> ....	32 cm <sup>3</sup> 91	0 cm <sup>3</sup> 73	0 cm <sup>3</sup> 29	traces	0	0	0	
	PH <sup>3</sup> ....	132 cm <sup>3</sup> 86	9 cm <sup>3</sup> 67	1 cm <sup>3</sup> 76	1 cm <sup>3</sup> 21	0 cm <sup>3</sup> 83	traces	0	
	H ....	86 cm <sup>3</sup> 13	38 cm <sup>3</sup> 20	58 cm <sup>3</sup> 25	80 cm <sup>3</sup> 40	82 cm <sup>3</sup> 27	222 cm <sup>3</sup> 93	411 cm <sup>3</sup> 7	
Usine A N°2 48.80	AsH <sup>3</sup> ....	56 cm <sup>3</sup> 96	0 cm <sup>3</sup> 80	0 cm <sup>3</sup> 40	traces	0	0	0	
	PH <sup>3</sup> ....	129 cm <sup>3</sup> 36	8 cm <sup>3</sup> 20	1 cm <sup>3</sup> 60	1 cm <sup>3</sup> 17	0 cm <sup>3</sup> 73	0 cm <sup>3</sup> 76	0 cm <sup>3</sup> 66	
	H ....	131 cm <sup>3</sup> 68	43 cm <sup>3</sup> 40	54 cm <sup>3</sup> 40	67 cm <sup>3</sup> 16	47 cm <sup>3</sup>	37 cm <sup>3</sup> 24	29 cm <sup>3</sup>	
Usine D N°5 81.78	AsH <sup>3</sup> ....	traces	0	0	0	0	0	0	
	PH <sup>3</sup> ....	26 cm <sup>3</sup> 7	traces	0	0	0	0	0	
	H ....	604 cm <sup>3</sup> 3	247 cm <sup>3</sup>	280 cm <sup>3</sup>	214 cm <sup>3</sup> 3	166 cm <sup>3</sup> 6	137 cm <sup>3</sup> 6	130 cm <sup>3</sup> 3	
Usine D N°6 96.86	PH <sup>3</sup> ....	9 cm <sup>3</sup> 63	0	0	0	0	0	0	
	H ....	1139 cm <sup>3</sup> 37	461 cm <sup>3</sup>	459 cm <sup>3</sup>	388 cm <sup>3</sup> 6	256 cm <sup>3</sup> 3	252 cm <sup>3</sup> 3	241 cm <sup>3</sup>	

Il résulte de l'examen des volumes gazeux indiqués dans ce tableau qu'on obtient en général, durant les premières vingt-quatre heures, de 90 à 92% des gaz toxiques, et qu'après trois jours on recueille 95 à 97% du phosphure d'hydrogène et la totalité de l'arseniure d'hydrogène.

Il convient de noter que le dégagement est surtout abondant <sup>de l'adjonction de l'eau sur</sup> au moment où l'eau se trouve en contact avec la poudre; l'attaque est alors très vive, et se manifeste par un boursouflement de la masse. 75 à 80% environ des gaz toxiques sont libérés durant la première heure, et 82 à 85% au bout de six heures, puis la production des composés hydrogénés de l'arsenic et du phosphore diminue graduellement d'intensité, pour cesser après un temps variant de quelques jours à trois semaines.

Les alliages très riches en silicium se composent d'une manière particulière lors de l'attaque par l'eau. Ainsi, des ferrosiliciums contenant 81,78% et 96,86% de Si n'ont pas libéré d'arseniure d'hydrogène, et tout le phosphure d'hydrogène s'est dégagé dès le premier jour.

Désireux de recueillir pour le dosage la majeure partie des gaz toxiques, en évitant toutefois de trop prolonger l'expérience, nous avons fixé à trois jours la durée du dégagement. Dans ces conditions, comme nous l'avons déjà vu, on obtient la totalité de l'arseniure d'hydrogène, et 95 à 97% du phosphure d'hydrogène qui est susceptible de se dégager. Cette durée de trois jours n'est pas nécessaire

pour l'essai des ferrosiliciums à haute teneur en silicium, puisque pour ceux-ci la totalité des gaz toxiques se dégage dès le premier jour. Néanmoins, pour aboutir à des résultats absolument comparables entre eux, l'essai de tous les ferrosiliciums a été effectué dans les conditions suivantes: la prise d'essai pulvérisée et passée au tamis N°50 a été soumise, durant trois jours, à l'action de l'eau. Les résultats obtenus au cours de ces expériences sont mentionnés dans le tableau VI, où les ferrosiliciums sont classés d'après leur teneur croissante en silicium.

- Tableau VI -

## Tableau VI

Dégagement gazeux des ferrosiliciums sous  
l'action de l'eau dans le vide

(Les ferrosiliciums pulvrisés et passés au four à 500 °C sont soumis durant 3 jours à l'action de l'eau)

Echantillon	Pente en %	Volume gazeux total par Kg	Volume de $\text{ArH}_3$ par Kg	Volume de $\text{PH}_3$ par Kg	Volume de H par Kg	$\text{ArH}_3\%$	$\text{PH}_3\%$	H%
Usine D W:1	25,30	2098 cm <sup>3</sup>	0	0	2098 cm <sup>3</sup>	0	0	100
Usine B W:1	26,31	1502 cm <sup>3</sup>	0	0	1502 cm <sup>3</sup>	0	0	100
Usine C W:1	27,51	975 cm <sup>3</sup>	0	0	975 cm <sup>3</sup>	0	0	100
Usine E W:1	28,12	1124 cm <sup>3</sup>	0	0	1124 cm <sup>3</sup>	0	0	100
Usine B W:2	29,97	1120 cm <sup>3</sup>	0	0	1120 cm <sup>3</sup>	0	0	100
Usine D W:2	30,11	93 cm <sup>3</sup> 48	7 cm <sup>3</sup> 34	11 cm <sup>3</sup> 16	74 cm <sup>3</sup> 88	7,96	11,93	80,11
Usine B W:3	42,80	154 cm <sup>3</sup> 50	9 cm <sup>3</sup> 71	37 cm <sup>3</sup> 85	106 cm <sup>3</sup> 94	6,30	24,50	69,20
Usine A W:1	44,08	380 cm <sup>3</sup> 84	33 cm <sup>3</sup> 93	138 cm <sup>3</sup> 29	178 cm <sup>3</sup> 62	9,67	39,41	50,92
Usine C W:2	44,83	38 cm <sup>3</sup> 70	4 cm <sup>3</sup> 46	20 cm <sup>3</sup> 50	13 cm <sup>3</sup> 74	11,50	53.	35,50
Usine D W:3	44,85	319 cm <sup>3</sup> 51	18 cm <sup>3</sup> 53	83 cm <sup>3</sup> 33	17 cm <sup>3</sup> 45	15,50	69,90	14,60
Usine C W:3	46,19	315 cm <sup>3</sup> 24	38 cm <sup>3</sup> 71	229 cm <sup>3</sup> 65	46 cm <sup>3</sup> 88	12,28	73,84	12,88
Usine E W:2	46,50	104 cm <sup>3</sup> 44	19 cm <sup>3</sup>	63 cm <sup>3</sup>	22 cm <sup>3</sup> 19	18,17	60,59	21,24
Usine B W:4	46,83	31 cm <sup>3</sup> 24	6 cm <sup>3</sup> 72	28 cm <sup>3</sup> 42	15 cm <sup>3</sup> 33	13,14	56	30,86
Usine A W:2	48,88	411 cm <sup>3</sup> 8	38 cm <sup>3</sup> 16	134 cm <sup>3</sup> 16	289 cm <sup>3</sup> 48	9,24	32,57	57,17
Usine C W:4	65,33	1312 cm <sup>3</sup>	2 cm <sup>3</sup>	58 cm <sup>3</sup> 90	1251 cm <sup>3</sup> 10	0,15	4,48	95,57
Usine D W:4	65,74	491 cm <sup>3</sup>	1 cm <sup>3</sup> 03	13 cm <sup>3</sup> 55	416 cm <sup>3</sup> 42	0,20	2,75	94,05
Usine F W:1	73,13	424 cm <sup>3</sup>	traces	29 cm <sup>3</sup> 8	394 cm <sup>3</sup> 3	traces	7,02	92,98
Usine C W:5	74,88	1335 cm <sup>3</sup>	2 cm <sup>3</sup> 61	60 cm <sup>3</sup> 50	1271 cm <sup>3</sup> 50	0,15	4,53	95,32
Usine A W:3	75,90	1528 cm <sup>3</sup>	traces	40 cm <sup>3</sup> 44	1487 cm <sup>3</sup> 06	traces	2,68	97,32
Usine F W:2	79,88	1540 cm <sup>3</sup>	0	52 cm <sup>3</sup> 70	1487 cm <sup>3</sup> 30	0	3,42	96,58
Usine D W:5	81,48	1138 cm <sup>3</sup>	traces	26 cm <sup>3</sup> 30	1111 cm <sup>3</sup> 30	traces	2,25	97,75
Usine B W:5	82	1463 cm <sup>3</sup>	2 cm <sup>3</sup> 86	44 cm <sup>3</sup> 90	1415 cm <sup>3</sup> 4	0,16	3,06	96,78
Usine E W:3	87,46	2026 cm <sup>3</sup>	0	15 cm <sup>3</sup> 4	2015 cm <sup>3</sup> 06	0	0,79	99,21
Usine E W:4	87,74	322 cm <sup>3</sup>	2 cm <sup>3</sup> 73	22 cm <sup>3</sup> 75	296 cm <sup>3</sup> 52	0,84	7,06	92,80
Usine B W:6	88,50	859 cm <sup>3</sup>	0	85 cm <sup>3</sup> 28	816 cm <sup>3</sup> 15	0	4,15	95,87
Usine A W:4	89,72	1269 cm <sup>3</sup>	0	9 cm <sup>3</sup> 85	1259 cm <sup>3</sup> 15	0	0,78	99,22
Usine C W:6	89,50	840 cm <sup>3</sup>	0	28 cm <sup>3</sup>	817 cm <sup>3</sup>	0	2,73	97,27
Usine D W:6	96,86	2056 cm <sup>3</sup>	0	2 cm <sup>3</sup> 63	2053 cm <sup>3</sup> 7	0	0,12	99,88

On voit ainsi qu'il y a lieu, d'après la nature et l'importance du dégagement gazeux, de classer les ferrosiliciums industriels en trois catégories:

- I.- Ferrosiliciums contenant moins de 30% de silicium.
- II.- Ferrosiliciums dont la teneur en Si est comprise entre 30 et 60%.
- III.- Ferrosiliciums renfermant plus de 60% de silicium.

#### I.- Ferrosiliciums contenant moins de 30% de Si.-

Ces corps en contact avec l'eau ne fournissent que de l'hydrogène. Cinq échantillons, dont la teneur en Si est comprise entre 25 & 30%, ont été essayés. En trois jours, les volumes d'hydrogène recueillis ont varié de 975 cm<sup>3</sup> à 1.502 cm<sup>3</sup> par kgr. Le dégagement gazeux est sensiblement régulier durant la première semaine, mais il diminue nettement d'intensité après un temps variant du 7ème au 10ème jour; d'autre part, il est très fortement influencé par le degré de ténuité de la poudre. Ainsi, pour l'échantillon Usine D N°I, 25,30, la prise d'essai, passée au tamis N°50, dégage en trois jours 1.152 cm<sup>3</sup> d'hydrogène par kgr., alors que l'expérience effectuée dans les mêmes conditions avec une poudre passée aux tamis 20 & 30 ne donne que 137 cm<sup>3</sup> de gaz; si l'on opère avec l'alliage à l'état de grosse grenaille, on n'obtient plus que 10 cm<sup>3</sup> d'hydrogène par kgr., et le dégagement gazeux devient même sensiblement nul si l'on utilise le ferrosilicium en gros morceaux.

II.- Ferrosiliciums d'une teneur en Si comprise entre 30 et 60%.

Ces alliages en présence d'eau dégagent des quantités variables, mais parfois importantes, d'arséniure et de phosphure d'hydrogène, contenant des proportions également variables d'hydrogène. Pour les alliages de cette catégorie, la proportion de ce dernier corps, par rapport au volume gazeux total, est en effet compris entre 17 à 80%, le reste étant formé de phosphure et d'arséniure d'hydrogène. C'est le premier de ces gaz qui est de beaucoup le plus abondant, mais il n'existe pas de relation constante entre les volumes des composés hydrogénés du phosphore et de l'arsenic. Si l'on considère la somme des volumes des deux gaz réducteurs recueillis, l'arséniure d'hydrogène forme de 14,13 à 39,67% du volume gazeux ainsi obtenu. D'ailleurs, voici pour les ferrosiliciums étudiés compris dans ce groupe les diverses teneurs en arséniure d'hydrogène par rapport à la somme des deux gaz toxiques:

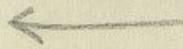
Echantillons	Teneur en Si:	ASH <sup>3</sup> %
-----	-----	-----
Usine D N°3	.....	31.11
- B N°3	.....	42.80
- A N°1	.....	44.08
- C N°2	.....	44.83
- D N°3	.....	44.85
- C N°3	.....	46.15
- E N°2	.....	46.50
- B N°4	.....	46.87
- A N°2	.....	48.87

Un kilogramme de ferrosilicium a dégagé en trois jours, dans les conditions de l'expérience, des volumes d'hydrogène variant de  $15 \text{ cm}^3$  83 à  $239 \text{ cm}^3$  48, et des quantités de phosphure d'hydrogène atteignant  $229 \text{ cm}^3$  65, alors que les volumes d'arséniure d'hydrogène recueillis n'ont pas dépassé  $38 \text{ cm}^3$  16.

### III.- Ferrosiliciums renfermant plus de 60% de Si.-

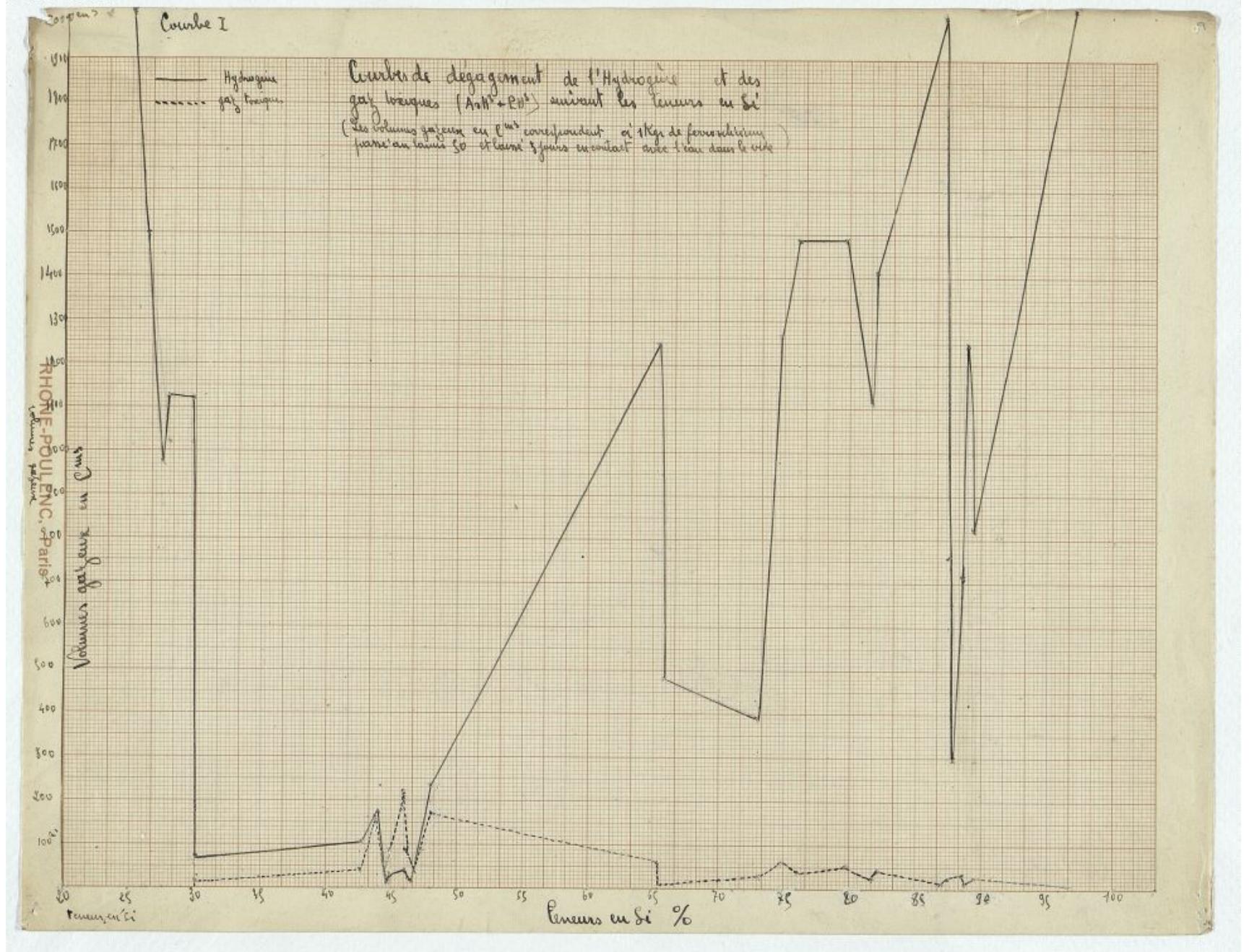
Ces derniers au contact de l'eau libèrent d'abondantes quantités d'hydrogène et des volumes variables, mais parfois assez importants, de phosphure d'hydrogène. Quant à l'arséniure d'hydrogène, on en trouve quelquefois de très petites proportions, très souvent il n'existe qu'à l'état de traces, et fréquemment il manque totalement.

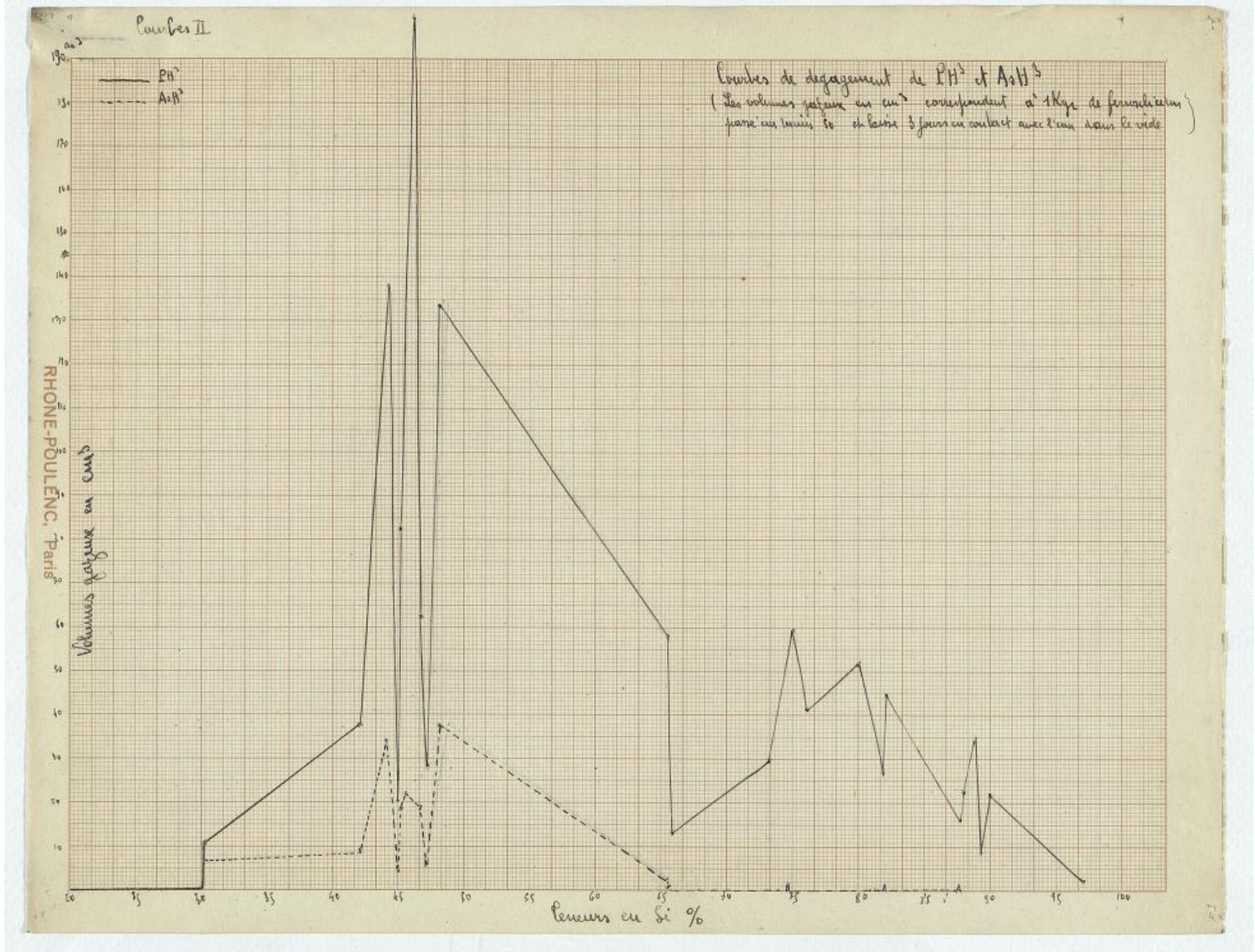
Dans ce dernier groupe, le dégagement de phosphure d'hydrogène n'a jamais dépassé  $60 \text{ cm}^3$  par kgr., et celui d'arséniure d'hydrogène  $3 \text{ cm}^3$ , alors que le volume d'hydrogène correspondant a atteint  $2.056 \text{ cm}^3$ .



Pour mettre en évidence les variations du dégagement de tel ou tel gaz en fonction de la teneur en silicium de l'alliage, nous avons construit les courbes I & II en portant en abscisses les teneurs en silicium et en ordonnées les volumes gazeux recueillis. Un simple examen de ces graphiques permet de se rendre compte rapidement de l'importance et de la nature du dégagement gazeux pour un alliage dont on connaît la richesse en silicium.

Courbes I & II





Enfin, plusieurs essais effectués sur un même échantillon de ferrosilicium ont conduit à des résultats différents, nous montrent ainsi que les impuretés génératrices des gaz ne sont pas réparties régulièrement dans la masse. Ainsi, pour l'alliage Usine C N°3, 46,15, trois expériences faites dans les conditions indiquées ont donné les résultats suivants:

Essais	PH <sup>3</sup>	ASH <sup>3</sup>	H
----	-----	-----	-----
	cm <sup>3</sup>	cm <sup>3</sup>	cm <sup>3</sup>
I ....	197.5	22.38	112.50
II ....	229.6	38.71	46.88
III ....	205.	28.40	80.20

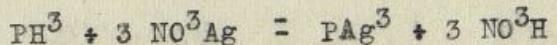
Aussi, pour chaque échantillon nous avons choisi un morceau de ferrosilicium qui nous paraissait très homogène, et c'est sur cette même prise d'essai que nous avons effectué l'analyse du produit et les déterminations gazeuses

← Les résultats que nous avons obtenus, au cours de ces recherches, nous montrent donc que ce sont les ferrosiliciums dont la teneur en Si est comprise entre 30 et 60% qui dégagent le plus de gaz toxiques lors de l'attaque par l'eau, et l'exception faite dans le Rapport de la Chambre Syndicale des forces hydrauliques pour les alliages contenant de 40 à 47% de silicium ne nous paraît nullement fondée

## CHAPITRE III

DOSAGE DES GAZ TOXIQUES DÉGAGÉS PAR LES FERROSILICIUMS  
SOUΣ L'INFLUENCE DE L'EAU,  
BASE SUR LEUR ACTION REDUCTRICE  
VIS-A-VIS DE L'AZOTATE D'ARGENT EN SOLUTION

HAKE<sup>(22)</sup>, en 1909, a préconisé une méthode de dosage de phosphure d'hydrogène dégagé par les ferrosiliciums, basée sur l'action réductrice de ce gaz sur une solution décinormale d'azotate d'argent. L'appareil dont il s'est servi a été décrit dans la partie bibliographique de notre travail. Cet auteur, ainsi que les autres chimistes qui ont utilisé sa méthode, admet qu'une molécule de phosphure d'hydrogène précipite trois atomes d'argent d'après la réaction:



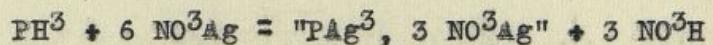
Et, de la quantité de métal insolubilisé, il déduit le volume de phosphure d'hydrogène fixé. Mais, ni HAKE, ni KURNAKOV & URASOV ne tiennent compte de l'action réductrice de l'arséniure d'hydrogène qui existe en quantité importante dans certains ferrosiliciums, et qui réduit également une solution diluée d'azo-

tate d'argent en libérant de l'argent à l'état métallique.

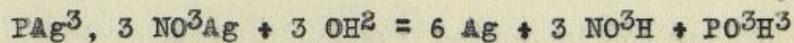
Il y a là une première erreur dans leurs résultats, puisque les chiffres qu'ils fournissent n'indiquent pas seulement le volume de phosphure d'hydrogène dégagé, mais la somme des volumes du gaz phosphoré et du gaz arsenical.

Ensuite, pour la plupart des auteurs, l'action du phosphure d'hydrogène sur une solution d'azotate d'argent est plus complexe que ne le laisse supposer la formule de réaction donnée plus haut.

POLECK & THUMMEL<sup>(27)</sup> d'une part, VITALI<sup>(28)</sup> d'autre part, ont décrit un composé de formule (P<sup>3+</sup>Ag<sup>3+</sup>, 3 NO<sup>3-</sup>Ag) qui se formerait par action d'un courant de phosphure d'hydrogène sur une solution concentrée d'azotate d'argent, d'après l'équation:



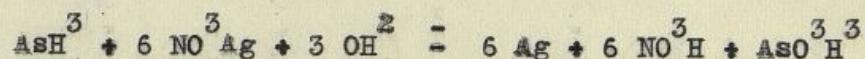
Ce corps, jaune, très instable, noircit immédiatement, et POLECK & THUMMEL expliquent cette décomposition par une réaction d'hydrolyse:



(27) POLECK & THUMMEL.- Berichte, t.16, p.2435; 1883.-

(28) VITALI.- Orosi, t.15, p.397; 1892.-

D'après ces auteurs, l'arséniure d'hydrogène réagissant sur une solution concentrée d'azotate d'argent, se comporte de la même manière que le phosphure d'hydrogène. Il y a d'abord formation d'un composé jaune, très instable, de formule  $(\text{AsAg}^3, 3 \text{NO}_3^{\text{Ag}})$  qui s'hydrolyse immédiatement en donnant de l'argent métallique et de l'acide arsénieux; lorsqu'on fait réagir de l'arséniure d'hydrogène sur une solution diluée d'azotate d'argent, la réaction est donc la suivante:



BECKLEBEN<sup>(29)</sup> et, plus récemment, SCHUT & JANSEN<sup>(30)</sup> indiquent la même formule.

Tous ces chimistes sont donc d'accord pour admettre qu'une molécule de phosphure ou d'arséniure d'hydrogène précipite, non pas trois, mais six atomes d'argent.

Il nous a paru intéressant de nous rendre compte si vraiment l'action réductrice des composés hydrogénés du phosphore et de l'arsenic sur une solution d'azotate d'argent est susceptible d'être utilisée pour effectuer un dosage volumétrique de ces gaz, dans le cas particulier où ils sont produits par l'action de l'eau sur les ferrosiliciums.

(29) BECKLEBEN, LOEKEMAN & ECKARD.- Zeit. anal. chem., t.46, p.671; 1907.-

(30) SCHUT & JANSEN.- Bul. Soc. chim. Néer., t.51, p.321; 1932

Après quelques essais avec l'appareil de HAKE, nous avons constaté que celui-ci ne se prêtait pas à des dosages précis. En effet, en opérant comme le conseille ce chimiste, aucune indication, si ce n'est l'odorat, ne permet de contrôler si l'absorption des gaz est complète. D'autre part, faire dégager à chaud le phosphure et l'arséniure d'hydrogène dans un flacon plein d'air constitue une méthode de dosage de ces gaz fort défective, étant donnée leur facile oxydabilité dans une telle atmosphère saturée d'humidité. Le procédé employé par SCHUT ne nous semble pas meilleur.

Nous avons pensé qu'il y aurait avantage à faire dégager l'arséniure et le phosphure d'hydrogène dans un courant de gaz inerte, l'azote par exemple, qui, en même temps, faciliterait leur entraînement.

Voici la description de l'appareil dont nous nous sommes servi pour nos expériences:

La prise d'essai est placée dans un matras d'Erlenmeyer de 150 cm<sup>3</sup>, muni d'un bouchon en caoutchouc à trois trous par l'un de ces orifices passe un tube de verre plongeant presque jusqu'au fond du matras: c'est par ce premier tube que l'on fait arriver le courant d'azote, dont on règle le débit à l'aide d'une pince à vis et d'un barboteur à huile de vaseline. Sur le second orifice, on fixe une petite ampoule à robinet. Enfin, par le troisième passe un tube à dégagement deux fois recourbé de 5 m/m. de diamètre, dont la branche ascendante a environ 40 c/m. de long. Cette partie du tube joue le rôle de réfrigé-

rant et empêche la distillation d'une trop grande quantité d'eau. La branche descendante de ce tube pénètre jusqu'au fond d'un petit flacon d'Erlenmeyer de 120 cm<sup>3</sup>, contenant une solution décinormale d'azotate d'argent. Ce flacon, muni d'un bouchon de caoutchouc à deux ouvertures, est relié à une deuxième fiole d'Erlenmeyer de même capacité, dans laquelle se trouve également une solution décinormale d'azotate d'argent. Ce dernier flacon permet de vérifier si l'absorption est complète dans le premier barboteur et, le cas échéant, de fixer les gaz non absorbés.

Pour effectuer un dosage, on introduit 20 à 30 gr. de ferrosilicium passé au tamis N°50 dans le premier flacon d'Erlenmeyer. On fait passer ensuite, pendant vingt minutes, un courant d'azote de manière à purger d'air l'appareil. On laisse alors tomber sur le ferrosilicium, à l'aide de l'ampoule à robinet, 25 cm<sup>3</sup> d'eau distillée bouillie, et l'on chauffe graduellement au bain de sable jusqu'à ébullition modérée. On maintient celle-ci pendant trois quarts d'heure - une heure, tout en continuant à faire passer le courant d'azote. Le dégagement des gaz réducteurs est alors complètement terminé, ainsi qu'on peut le vérifier avec un papier à azotate d'argent.

Pour que l'absorption soit complète dans le premier flacon, il est nécessaire que celui-ci renferme un grand excès de sel d'argent (environ 3 ou 4 fois la quantité d'azotate d'argent correspondant à la fixation de la totalité des gaz réducteurs). Ces derniers, entraînés par le courant

d'azote, produisent, dès leur arrivée dans la solution argenteuse, un précipité noir très dense.

Avant d'effectuer des déterminations quantitatives, nous avons d'abord recherché sous quelle forme se trouvaient fixés les éléments Arsenic et Phosphore.

L'arséniure d'hydrogène, dans les conditions de l'expérience (solution décinormale d'azotate d'argent), donne un précipité noir d'argent, et l'arsenic reste en solution à l'état d'acide arsénieux. Dans le cas du phosphure d'hydrogène, une partie du phosphore se trouve dans le précipité noir, et l'autre partie reste en solution à l'état d'acide phosphorique. Nous avons observé que ce dernier était d'autant plus abondant que la solution d'azotate d'argent était plus diluée. En aucun cas, nous n'avons trouvé dans la liqueur d'acide phosphoreux, ainsi que l'indiquent POLECK & THUMMEL.

Dans une première série d'expériences, nous avons déterminé le volume total des gaz réducteurs, par dosage de l'argent précipité, en admettant provisoirement la formule de VITALI, POLECK & THUMMEL, d'après laquelle, comme nous l'avons vu, une molécule de phosphure et d'arséniure d'hydrogène précipite six atomes d'argent.

Puis, dans une seconde série d'essais, nous avons dosé le phosphore et l'arsenic (et par suite les composés hydrogénés correspondants) fixés par la solution d'azotate d'argent, après avoir fait passer, à l'aide de l'acide azotique, respectivement à l'état d'acide phosphorique et d'acide arsénique.

Dosage volumétrique des gaz réducteurs

On fait barboter le courant d'azote chargé de l'arséniure et du phosphure d'hydrogène, dégagés par les ferrosiliciums sous l'action de l'eau à l'ébullition, dans 40 cm<sup>3</sup> d'une solution décinormale d'azotate d'argent. Quand le dégagement est terminé, on dilue la liqueur argentique à 110 cm<sup>3</sup>. On filtre. On recueille 100 cm<sup>3</sup>. On dose dans cette solution l'argent par le procédé Charpentier-Wolhard. Le résultat obtenu multiplié par  $\frac{11}{10}$  permet de calculer rapidement l'argent

précipité au cours de l'expérience et, connaissant ce dernier, il est facile d'en déduire le volume des gaz réducteurs correspondant à la prise d'essai.

6 atomes d'Ag sont précipités par 1 molécule de ASH<sup>3</sup> ou PH<sup>3</sup>, soit 22.410 cm<sup>3</sup>  
 $\frac{N}{10}$  de sol de NO<sup>3</sup>Ag correspond donc à  $\frac{2,241}{6} \text{ cm}^3$

Si l'on exprime par x le nombre de centimètres cubes de solution d'azotate d'argent réduits par les gaz dégagés par un poids y de ferrosilicium, le volume des gaz toxiques libérés par un kilogramme de produit est donné par la formule:

$$\frac{2,241 \times x \times 1000 \text{ cm}^3}{6 \times y}$$

Dosage de l'arsenic et du phosphorefixés par la solution d'azotate d'argent

On fait dégager, comme précédemment, les gaz dans 40 cm<sup>3</sup> de solution décinormale d'azotate d'argent. L'arsenic et une petite quantité du phosphore se trouvent dans la solution, alors que la majeure partie de ce dernier élément est fixée sur l'argent qui précipite, d'où la nécessité pour le dosage de traiter la totalité de la solution et du précipité.

On ajoute à la liqueur argentique, partiellement réduite, 30 cm<sup>3</sup> d'acide azotique concentré, et l'on chauffe légèrement. La dissolution du précipité noir est presque instantanée. On verse la solution dans une capsule, on évapore presque à sec au bain-marie. On reprend par l'eau. On vérifie que la liqueur est bien acide et on l'introduit dans un flacon de 110 cm<sup>3</sup>. On additionne 5 cm<sup>3</sup> d'une solution à 10% de chlorure de sodium. On complète à 110 cm<sup>3</sup>. On laisse déposer. On filtre et l'on recueille 100 cm<sup>3</sup>. On évapore à sec au bain-marie, et l'on reprend par 20 à 30 cm<sup>3</sup> d'eau légèrement acidifiée par l'acide chlorhydrique.

Dosage de l'arsenic. - La liqueur chlorhydrique précédente est soumise, durant huit heures, à un lent courant d'acide sulfhydrique. On recueille le précipité de sulfure d'arsenic

qui est parfois très abondant, puisque l'on est parti de 15 à 20 gr. de ferrosilicium. On le lave à l'eau chlorhydrique chargée d'acide sulfhydrique. On le dissout dans l'ammoniaque, et l'on termine le dosage de l'arsenic par la méthode de CRI-BIER.

Dosage du phosphore.— La liqueur chlorhydrique, après séparation du sulfure d'arsenic, est évaporée à sec au bain-marie. Le dosage du phosphore à l'état de phosphomolybdate d'ammoniaque exigeant l'absence de chlorures, on élimine ces derniers en reprenant le résidu par l'acide azotique, et en évaporant de nouveau à sec au bain-marie. En renouvelant ainsi deux ou trois fois ce traitement, on arrive à chasser complètement le chlore. On termine ensuite le dosage du phosphore en suivant la technique décrite pour le dosage de cet élément dans la première partie de notre travail.

Les résultats obtenus, tant en phosphore qu'en arsenic, doivent être multipliés par  $\frac{11}{10}$ , puisque sur 110 cm<sup>3</sup> de liqueur correspondant à la prise d'essai on n'en a prélevé que 100 cm<sup>3</sup>.

Connaissant les poids de phosphore et d'arsenic fixés par la solution d'azotate d'argent, il est très facile de déterminer les volumes de phosphure et d'arseniure d'hydrogène auxquels ils correspondent. En effet:

$$\begin{array}{l} \text{g} \\ 74.96 \text{ d'As} \end{array} \text{ correspondent à } 22.410 \text{ cm}^3 \text{ de AsH}_3$$

31.04 de P	-	22.410 cm <sup>3</sup> de PH <sup>3</sup>
------------	---	---

Les résultats que nous avons trouvés à la suite d'essais effectués sur huit échantillons différents de ferrosilicium sont groupés dans le tableau VII.

Tableau

Tableau VII

Dosage des gaz toxiques dégagés par les ferrosiliciums, en utilisant leur action réductrice sur une solution d'ionate d'argent.

(Les volumes gazeux sont exprimés en cm<sup>3</sup> par Kg de ferrosilicium)

Échantillons	Péncr en %	Volumes totaux de gaz réducteurs trouvés avec l'ionate d'Arg réducteur de N <sup>o</sup> Ag réduit	Volumes de P <sub>2</sub> S trouvés en dessous le p <sub>2</sub> s ferre pour la solution de N <sup>o</sup> Ag	Volumes de AsH <sub>3</sub> trouvés en dessous l' <sup>3</sup> As ferre pour la solution de N <sup>o</sup> Ag	Volumes totaux de gaz réducteurs aussi obtenu	Volumes totaux de gaz réducteurs dégagés sous l'action de l'eau dans le vase	P <sub>H3</sub> dégagé sous l'action de l'eau dans le vase	AsH <sub>3</sub> dégagé sous l'action de l'eau dans le vase
Usine C N°1	27.51	0	0	0	0	0	0	0
Usine D N°2	30.11	24 cm <sup>3</sup> 50	14 cm <sup>3</sup> 87	7 cm <sup>3</sup> 31	22 cm <sup>3</sup> 18	18 cm <sup>3</sup> 50	11 cm <sup>3</sup> 6	7 cm <sup>3</sup> 34
Usine D N°3	44.88	105 cm <sup>3</sup> 40	88 cm <sup>3</sup>	141 cm <sup>3</sup> 25	102 cm <sup>3</sup> 25	101 cm <sup>3</sup> 06	88 cm <sup>3</sup> 53	18 cm <sup>3</sup> 33
Usine C N°3	46.28	283 cm <sup>3</sup> 90	268 cm <sup>3</sup> 4	28 cm <sup>3</sup> 9	297 cm <sup>3</sup> 30	281 cm <sup>3</sup> 82	240 cm <sup>3</sup> 20	38 cm <sup>3</sup> 16
Usine A N°2	48.05	164 cm <sup>3</sup> 60	144 cm <sup>3</sup> 8	22 cm <sup>3</sup> 5	166 cm <sup>3</sup> 70	182 cm <sup>3</sup> 28	144 cm <sup>3</sup> 12	38 cm <sup>3</sup> 16
Usine C N°4	65.33	89 cm <sup>3</sup> 8	81 cm <sup>3</sup> 7	1 cm <sup>3</sup> 18	85 cm <sup>3</sup> 88	60 cm <sup>3</sup> 90	58 cm <sup>3</sup> 90	2 cm <sup>3</sup>
Usine C N°5	74.83	65 cm <sup>3</sup> 34	60 cm <sup>3</sup> 10	1 cm <sup>3</sup> 10	61 cm <sup>3</sup> 80	62 cm <sup>3</sup> 51	60 cm <sup>3</sup> 50	2 cm <sup>3</sup> 01
Usine F N°2	79.88	63 cm <sup>3</sup> 83	55 cm <sup>3</sup> 70	0	55 cm <sup>3</sup> 70	52 cm <sup>3</sup> 70	52 cm <sup>3</sup> 70	0

Il apparaît nettement que la réduction de la solution d'azotate d'argent par les composés hydrogènes de l'arsenic et du phosphore se fait suivant la formule donnée par VITALI, POLECK & THUMMEL, d'après laquelle une molécule de  $\text{PH}_3$  ou  $\text{AsH}_3$  précipite six atomes d'argent. Les différences, parfois assez sensibles que l'on observe entre les deux modes de dosage, doivent surtout être attribuées à la difficulté d'opérer sur des prises d'essai identiques avec des échantillons où les impuretés sont réparties très irrégulièrement.

La comparaison de ces résultats avec ceux que nous avons obtenus par attaque de ces mêmes ferrosiliciums par l'eau à froid dans le vide montre que la quantité de phosphure d'hydrogène est toujours plus élevée lors de l'attaque par l'eau à l'ébullition, alors que les volumes d'arsénure d'hydrogène sont toujours plus faibles. Aussi, nous nous sommes demandé si, au moment de sa production, une partie de l'arsénure d'hydrogène n'est pas détruite par la chaleur, ce qui est à craindre étant donnée la faible résistance de ce gaz aux températures un peu élevées, principalement en présence d'humidité. L'expérience terminée, on a recueilli et filtré l'eau provenant de l'attaque du ferrosilicium, et l'on a constaté, après l'avoir introduite dans l'appareil de CRIBIER, qu'elle contenait d'assez grandes quantités d'arsenic. Dans les mêmes conditions, quand l'appareil est bien purgé d'air par un courant prolongé d'azote, le phosphure d'hydrogène n'est pas décomposé.

Il ressort donc des expériences précédentes que cette méthode, qui donne des résultats satisfaisants pour le dosage du phosphure d'hydrogène, ne saurait être retenue pour celui de l'arseniure d'hydrogène. Néanmoins, elle est susceptible de rendre des services pour la détermination des gaz toxiques dégagés par les ferrosiliciums, à cause de sa rapide exécution et de la simplicité du matériel qu'elle nécessite.

## CHAPITRE IV

INFLUENCE DE CERTAINES IMPURETÉS  
& DE LA TENEUR EN SILICIUM DES ALLIAGES  
SUR LA NATURE & L'INTENSITÉ DU DÉGAGEMENT GAZEUX

L'analyse chimique élémentaire des ferrosiliciums que nous avons effectuée dans la première partie de notre travail va nous permettre d'essayer de donner quelques explications sur l'origine du dégagement gazeux, dont nous avons étudié la nature et l'intensité dans les chapitres précédents.

Les gaz résultant de l'action de l'eau sur les ferrosiliciums sont, nous le rappelons, au nombre de trois: l'hydrogène, le phosphure et l'arsénure d'hydrogène. Voyons maintenant, pour chacun d'eux, les circonstances qui semblent influer sur leur libération. *fumature*.

I.- Dégagement de l'hydrogène.

Tous les ferrosiliciums, quelle que soit leur teneur en silicium, fournissent de l'hydrogène au contact de l'eau, lorsqu'ils sont finement pulvérisés. Mais l'importance, et même l'origine de ce dégagement varient avec la

nature de l'alliage. Aussi, d'après les résultats obtenus, pouvons-nous classer les ferrosiliciums étudiés en trois catégories:

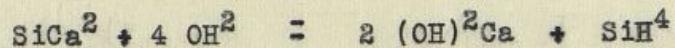
a) Ferrosiliciums d'une teneur en silicium comprise entre 25 et 30%.-

Ces alliages finement pulvérisés donnent au contact de l'eau, dans le vide, des quantités importantes d'hydrogène, alors que si l'on opère avec des prises d'essai constituées par de gros morceaux, cette production est, comme nous l'avons vu, pour ainsi dire nulle. Ces échantillons ne contiennent comme impuretés que des traces de calcium et d'arsenic, de petites quantités d'aluminium et de phosphore, et une proportion de cuivre voisine en général de 0,12% (0,52 dans un seul cas). Aussi est-il difficile, en se basant sur la composition, de donner une explication certaine de ce dégagement. On peut penser toutefois qu'il peut être dû à la formation de couples électriques qui décomposeraient l'eau. En effet, la production gazeuse est d'autant plus abondante que la poudre est plus fine; elle est assez lente à s'amorcer, reste régulière pendant un temps relativement long (6 à 8 jours), puis diminue graduellement. Elle est aussi variable avec la température. Le même échantillon qui, au mois de Juillet (24°) avait fourni 2.098 cm<sup>3</sup> par kgr., n'en a plus libéré, les autres conditions restant les mêmes, que 1.052 cm<sup>3</sup> au mois de Février (16°).

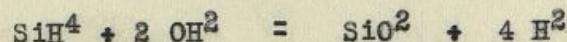
Enfin, l'analyse de l'eau d'attaque ne permet de déceler que des traces infimes de calcium passé en solution.

b) Ferrosiliciums d'une teneur en silicium comprise entre 30 & 60%.-

Les ferrosiliciums de cette catégorie ne dégagent que de très faibles quantités d'hydrogène. L'examen de la courbe I est frappant à ce sujet. Cette petite quantité d'hydrogène paraît cependant avoir plusieurs origines: une partie est due à l'action de l'eau sur le siliciure de calcium que contiennent ces alliages. En effet, ce dérivé se décompose lentement au contact de l'eau, d'après la réaction suivante:



Mais le siliciure d'hydrogène ainsi formé est instable en présence d'eau très faiblement alcaline, et donne, dans ces conditions, de l'hydrogène & de la silice:



La présence du siliciure de calcium est facile à constater dans les alliages riches en calcium; il suffit de traiter dans un tube à essai de petites quantités de substance par l'acide chlorhydrique; il se produit du siliciure d'hydrogène spontanément inflammable, qui détonne au contact de l'air, avec formation de flocons de silice se déposant sur les parois du tube. L'échantillon Usine X N°I - 50,4, qui contient 5,4% de calcium, est tout à fait caractéristique à ce sujet.

Par ailleurs, une très faible partie de l'hydrogène peut provenir de la décomposition de l'arseniure d'hydrogène. Ce dernier gaz est en effet très instable, et l'action combinée de la lumière et de l'humidité suffit pour le dissocier.

Il convient cependant de noter qu'un échantillon Usine A N°I - 44,08 a fourni, au cours de deux expériences, des quantités importantes d'hydrogène qui n'ont cessé de croître dès le 2ème jour, pour atteindre durant les 13ème, 14ème et 15ème jours d'attaque une moyenne journalière de 411 cm<sup>3</sup> par kgr., sans qu'il soit possible d'expliquer ce dégagement. Deux essais identiques, effectués sur ce même ferrosilicium, n'ont pas donné lieu à une production aussi marquée d'hydrogène.

c) Ferrosiliciums contenant plus de 60% de silicium.

Ces alliages, au contact de l'eau, libèrent des proportions élevées d'hydrogène. Ce gaz provient en partie du siliciure de calcium que ces produits renferment en quantités variables et parfois importantes, mais surtout de la présence de silicium libre qui réagit sur l'eau rendue légèrement alcaline, du fait de la décomposition du siliciure et du phosphure de calcium.

III.- Dégagement du phosphure d'hydrogène.

Les alliages renfermant plus de 30% de silicium fournissent tous au contact de l'eau des proportions variables de phosphure d'hydrogène; ce dégagement étant surtout abondant pour les ferrosiliciums d'une teneur en métalloïde voisine de 50%. La formation de phosphure d'hydrogène est évidemment liée à la présence de phosphures facilement altérables par l'eau. C'est ainsi, par exemple, que les ferrosiliciums titrant moins de 30% de silicium sont parmi les plus riches en phosphore, et cependant ils ne donnent pas de phosphure d'hydrogène sous l'influence de l'eau. Le phosphore y existe pourtant à l'état de phosphure (phosphure de fer probablement), mais ce dernier ne produit du phosphure d'hydrogène que sous l'action d'acide chlorhydrique dilué.

Au-delà d'une teneur en silicium supérieure à 30%, il apparaît dans les ferrosiliciums l'existence de certains phosphures métalliques susceptibles d'être décomposés par l'eau en fournissant du phosphure d'hydrogène. Nous avons constaté que cette production gazeuse était toujours accompagnée d'une libération de chaux, que nous avons dosée par le procédé suivant:

Le dégagement gazeux sous l'action de l'eau, dans le vide, étant terminé, la prise d'essai est entraînée rapidement dans un flacon de 750 cm<sup>3</sup> par une quantité déterminée (600 à 700 cm<sup>3</sup>) d'eau distillée bouillie. On soumet le tout, pendant trois heures, à l'agitateur mécanique de manière à dissoudre la totalité de la chaux libérée. On laisse décanter douze heures, en maintenant le flacon soigneusement bouché. On filtre rapidement, et l'on recueille une partie aliquote de la liqueur. Si l'on opère avec des ferrosiliciums contenant moins de 60% de silicium, le filtrat est en général limpide, mais si la teneur en métalloïde est plus élevée, il est trouble par suite de la présence de petites particules de silicium qui passent à travers le filtre. Dans ce dernier cas, on verse la liqueur filtrée dans une capsule, on ajoute quelques gouttes d'acide chlorhydrique jusqu'à réaction nettement acide au papier de tournesol, pour empêcher la précipitation du calcium en solution, et on laisse au repos durant un temps variant de vingt-quatre à quarante-huit heures. Les impuretés en

suspension se déposent sur les parois de la capsule et y adhèrent. On décante le liquide clair, on évapore à feu nu d'abord, puis au bain-marie, on porte le résidu sec à l'étuve à 130° pour insolubiliser la silice restée en solution colloïdale. On reprend par l'eau chlorhydrique, on sépare la silice, on neutralise par l'ammoniaque, on filtre si la liqueur est trouble, et l'on précipite le calcium par l'oxalate d'ammonium.

Cette méthode très simple nous a permis de doser, dans des conditions satisfaisantes, la chaux libérée lors de l'action de l'eau sur les ferrosiliciums. Des résultats sensiblement concordants ont été obtenus en remplaçant l'eau distillée bouillie par une solution à 5% de saccharose

Nous avons mentionné dans le tableau VIII quelques-unes des teneurs en chaux ainsi trouvées.

#### Tableau

## Tableau VIII

Chaux libérée lors de l'attaque des ferrosiliciums  
par l'eau dans le vide

Echantillons	Teneur en Si %	O <sub>Ca</sub> libéré par Kg	O <sub>Ca</sub> que l'on devrait trouver si le P <sub>H<sub>3</sub></sub> et l'A <sub>SiH<sub>3</sub></sub> provoquaient entièrement la décomposition des ferrosiliciums et consommaient de calcium par l'eau	Pourcentage de chaux trouvée par rapport à celle nécessaire pour donner ces wages
Nomme B W <sub>0</sub> 3	42.80	0 <sup>a</sup> 059	0 <sup>a</sup> 178	33.2 %
Nomme D W <sub>0</sub> 3	44.85	0 <sup>a</sup> 171	0 <sup>a</sup> 382	44.7 %
Nomme A W <sub>0</sub> 2	48.05	0 <sup>a</sup> 331	0 <sup>a</sup> 647	51 %
Nomme C W <sub>0</sub> 4	65.33	0 <sup>a</sup> 105	0 <sup>a</sup> 228	46 %
Nomme F W <sub>0</sub> 1	73.13	0 <sup>a</sup> 101	0 <sup>a</sup> 11	92 %
Nomme E W <sub>0</sub> 5	74.83	0 <sup>a</sup> 149	0 <sup>a</sup> 284	63.7 %
Nomme D W <sub>0</sub> 5	81.78	0 <sup>a</sup> 078	0 <sup>a</sup> 099	78.7 %
Nomme F W <sub>0</sub> 4	87.74	0 <sup>a</sup> 127	0 <sup>a</sup> 095	133 %
Nomme A W <sub>0</sub> 4	88.74	0 <sup>a</sup> 204	0 <sup>a</sup> 0369	552 %

L'examen de ces chiffres montre que la quantité de chaux libérée est généralement d'autant plus abondante que le dégagement en phosphure et arsénure d'hydrogène est plus important. Pour les ferrosiliciums dont la teneur en métalloïde est comprise entre 40 & 50%, en admettant même que la totalité de la chaux provienne uniquement de la décomposition des phosphure et arsénure de calcium (ce qui n'est pas le cas, étant donné qu'une partie résulte de l'action de l'eau sur le siliciure de calcium), on ne pourrait expliquer ainsi que la formation de 30 à 50% des gaz toxiques recueillis. Tout en admettant qu'une certaine partie du phosphure d'hydrogène dégagé provient de la décomposition du phosphure de calcium au contact de l'eau, il y a lieu d'envisager pour la majeure partie de ce gaz une autre origine.

Si l'on considère attentivement les résultats mentionnés au tableau IX, on observe (et ceci est surtout particulièrement net pour les échantillons titrant de 40 à 75% de silicium) que pour deux ferrosiliciums de teneur en métalloïde voisine, les volumes de gaz réducteurs dégagés sont d'autant plus importants que la proportion d'aluminium qu'ils contiennent est plus élevée. C'est ainsi, par exemple, que les produits Usine C N°4 - 65,33 et Usine D N°4 - 65,74 fournissent respectivement 61 cm<sup>3</sup> et 13 cm<sup>3</sup> de gaz réducteurs, la teneur en aluminium du premier étant de 1,82% et celle du second 1,04%. On pourrait multiplier les remarques analogues. Nous avons d'ailleurs mis ces faits en évidence

à l'aide de graphiques dans lesquels les dégagements gazeux en phosphure et arsénure d'hydrogène, ainsi que les pourcentages en aluminium et calcium portés en ordonnées sont représentés en fonction des teneurs en silicium des échantillons indiquées en abscisses.

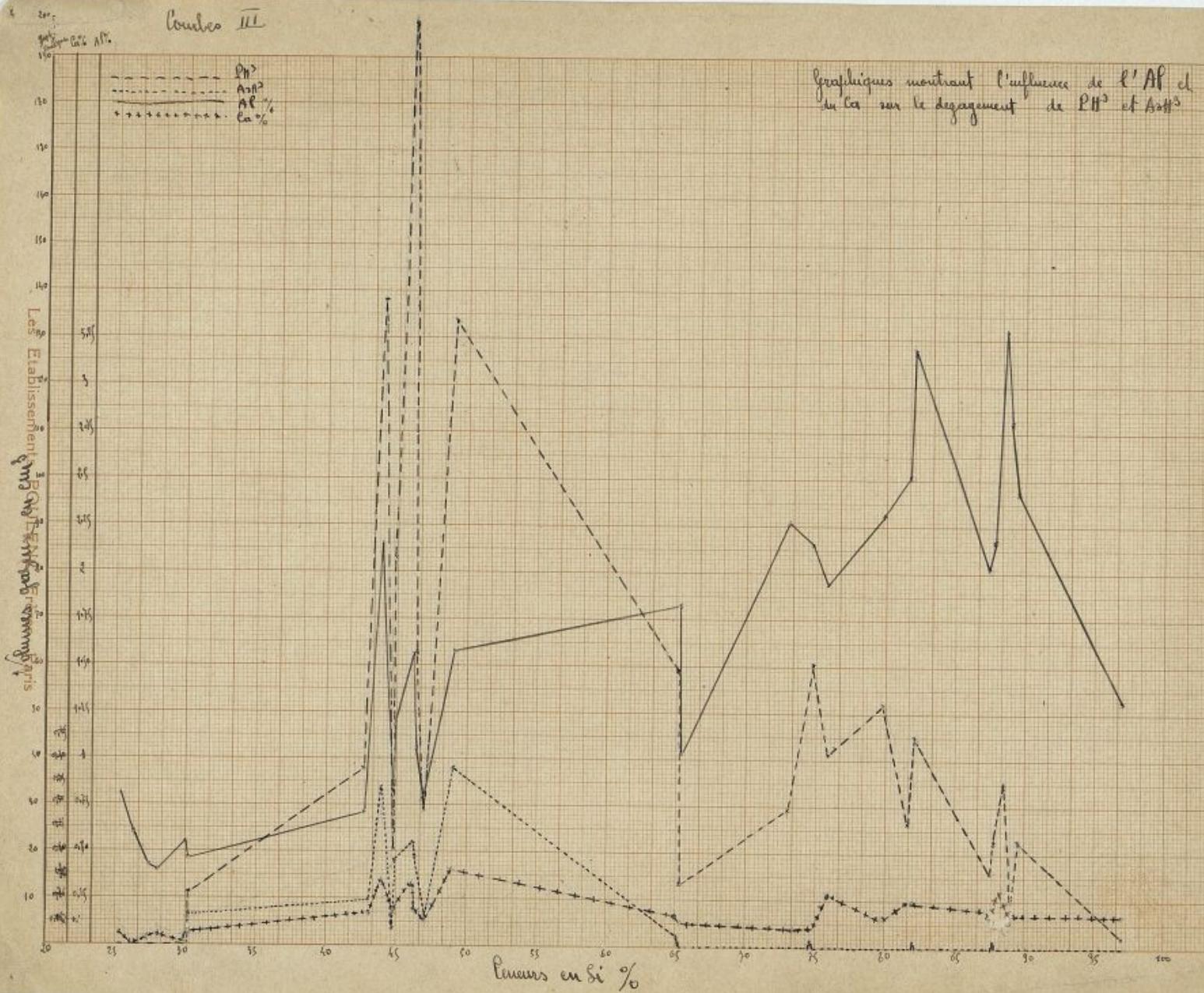
- Tableau IX -

Courbe III

# Tableau IX

Tableau IX montrant l'influence de l'aluminium et du calcium sur l'intensité du dégagement de  $\text{AsH}_3$  et  $\text{PH}_3$

Echantillons	Teneur en Si %	Al %	Ca %	Volume gazeux total par kg	Composition estimée des gaz		
					$\text{AsH}_3$ %	$\text{PH}_3$ %	H %
Usine D	W:1	28.30	0.82	0.05	8098 $\text{cm}^3$	0	0
Usine B	W:1	26.31	0.61	traces	1502 $\text{cm}^3$	0	0
Usine C	W:1	27.51	0.43	0.02	975 $\text{cm}^3$	0	0
Usine E	W:1	28.12	0.40	0.04	1124 $\text{cm}^3$	0	0
Usine B	W:2	29.97	0.55	0.026	1120 $\text{cm}^3$	0	0
Usine D	W:2	30.11	0.66	0.06	93248	7.96	11.93
Usine B	W:3	42.80	0.72	0.17	154 $\text{cm}^3$ 50	6.30	24.50
Usine A	W:1	44.08	2.12	0.30	350 $\text{cm}^3$ 84	9.67	39.41
Usine C	W:2	44.83	0.82	0.17	38 $\text{cm}^3$ 70	11.50	35.50
Usine D	W:3	44.85	1.18	0.22	119 $\text{cm}^3$ 51	15.50	69.90
Usine C	W:3	46.25	1.56	0.29	315 $\text{cm}^3$ 26	12.28	42.84
Usine E	W:2	46.50	1.05	0.18	104 $\text{cm}^3$ 51	18.17	60.89
Usine B	W:4	46.83	0.74	0.14	51 $\text{cm}^3$ 27	13.14	56
Usine A	W:2	48.87	1.87	0.37	411 $\text{cm}^3$ 8	9.24	32.17
Usine C	W:4	65.53	1.82	0.18	1312 $\text{cm}^3$	0.15	41.48
Usine D	W:4	65.74	1.04	0.14	491 $\text{cm}^3$	0.20	2.75
Usine F	W:1	73.13	2.27	0.10	424 $\text{cm}^3$	traces	7.02
Usine C	W:5	74.83	2.15	0.12	1335 $\text{cm}^3$	0.15	4.53
Usine A	W:3	75.90	1.95	0.29	1528 $\text{cm}^3$	traces	2.68
Usine F	W:2	79.88	2.30	0.15	1840 $\text{cm}^3$	0	3.42
Usine D	W:5	81.78	2.52	0.24	1138 $\text{cm}^3$	traces	2.25
Usine B	W:5	82	2.21	0.25	1463 $\text{cm}^3$	0.16	3.06
Usine E	W:3	87.46	2.02	0.22	2026 $\text{cm}^3$	0	0.79
Usine B	W:4	87.74	2.18	0.16	322 $\text{cm}^3$	0.84	7.06
Usine B	W:6	88.50	2.29	0.15	832 $\text{cm}^3$	0	4.13
Usine A	W:4	88.74	2.20	0.34	1269 $\text{cm}^3$	0	0.78
Usine C	W:6	89.50	2.43	0.18	840 $\text{cm}^3$	0	2.73
Usine D	W:6	96.86	1.52	0.18	2056 $\text{cm}^3$	0	0.12



L'examen de ces courbes fait ressortir nettement l'influence de ces divers éléments sur le dégagement des gaz toxiques.

On est donc conduit à admettre que la majeure partie du phosphore générateur du phosphure d'hydrogène sous l'action de l'humidité existe dans le produit combiné à l'aluminium à l'état de phosphure d'aluminium.

Enfin, nous nous sommes demandé si, dans les conditions où nous avons opéré, la totalité du phosphore contenu dans le ferrosilicium se dégageait à l'état de phosphure d'hydrogène. Les résultats, qui se trouvent groupés dans le tableau X, montrent que la proportion de phosphore ainsi dégagé, rapportée à la teneur totale dans les échantillons, varie dans d'importantes limites. Alors qu'elle est nulle pour les ferrosiliciums à faible teneur en métalloïde, elle oscille pour les autres entre 2,22 et 62%.

Là encore, on peut constater que le pourcentage de phosphore dégagé sous l'action de l'eau est fonction pour une grande part, de la richesse en aluminium des échantillons.

#### Tableau X

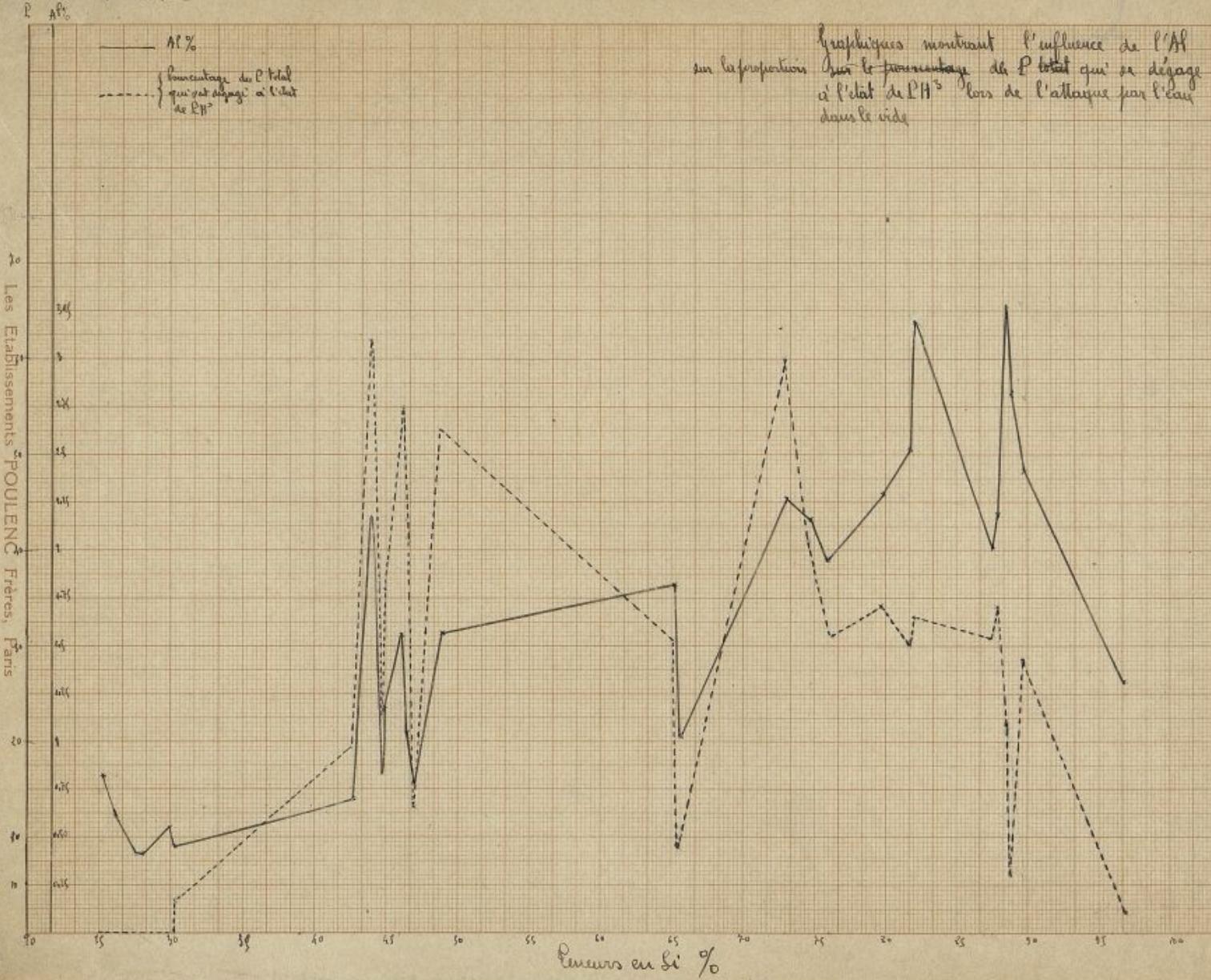
#### Courbe IV

Tableau X

Influence de l'aluminium sur la proportion de phosphure qui se dégage sous forme de  $\text{PH}_3$  lors de l'attaque par l'eau dans le vide.

Echantillons	Pourcent en P %	P (total) %	P % dégagé sous forme de $\text{PH}_3$	Pourcentage du P dégagé en l'état de $\text{PH}_3$	AP %
Usine D a <sup>2</sup> :1	29,30	0,0887	0	0	0,82
Usine B a <sup>2</sup> :1	26,31	0,054	0	0	0,61
Usine C a <sup>2</sup> :1	27,81	0,062	0	0	0,48
Usine E a <sup>2</sup> :1	28,12	0,065	0	0	0,40
Usine B a <sup>2</sup> :2	29,97	0,043	0	0	0,55
Usine D a <sup>2</sup> :2	30,11	0,0408	0,0015	3,67	0,66
Usine B a <sup>2</sup> :3	42,80	0,0265	0,0052	19,62	0,72
Usine A a <sup>2</sup> :1	44,08	0,032	0,0199	62,18	2,14
Usine C a <sup>2</sup> :2	44,83	0,032	0,0072	22,10	0,82
Usine D a <sup>2</sup> :3	44,85	0,030	0,0115	37,82	1,18
Usine C a <sup>2</sup> :3	46,95	0,0493	0,0273	55,37	1,86
Usine E a <sup>2</sup> :2	46,50	0,021	0,0087	41,82	1,05
Usine B a <sup>2</sup> :4	46,83	0,030	0,00396	13,20	0,77
Usine A a <sup>2</sup> :2	48,97	0,0352	0,0185	32,55	1,65
Usine C a <sup>2</sup> :4	65,33	0,0267	0,00815	30,52	1,82
Usine D a <sup>2</sup> :4	65,74	0,0210	0,00187	8,90	1,04
Usine F a <sup>2</sup> :1	73,13	0,0069	0,00412	60	2,27
Usine C a <sup>2</sup> :5	74,83	0,02	0,0083	41,80	2,15
Usine A a <sup>2</sup> :3	75,90	0,0183	0,0056	30,60	1,95
Usine F a <sup>2</sup> :2	79,88	0,021	0,0072	34,95	2,30
Usine D a <sup>2</sup> :5	81,78	0,0122	0,0037	30,32	2,52
Usine B a <sup>2</sup> :5	82	0,0189	0,0063	33,33	3,21
Usine E a <sup>2</sup> :3	87,46	0,0083	0,0026	31,52	2,02
Usine E a <sup>2</sup> :4	87,74	0,009	0,0031	34,44	2,18
Usine B a <sup>2</sup> :6	89,50	0,022	0,0048	21,80	3,29
Usine A a <sup>2</sup> :4	88,74	0,019	0,0013	6,84	2,80
Usine C a <sup>2</sup> :6	89,50	0,0109	0,0051	28,44	2,43
Usine D a <sup>2</sup> :6	96,86	0,0164	0,00026	2,18	1,34

Courbe IV



III.- Dégagement de l'arséniure d'hydrogène.

Le dégagement de l'arséniure d'hydrogène donne lieu aux mêmes constatations que celles faites antérieurement à propos du phosphure d'hydrogène. Aussi nous bornerons-nous à rappeler que ce gaz, comme le précédent, semble provenir de la décomposition par l'eau des arsénures de calcium et d'aluminium.

En résumé, le dégagement gazeux des ferrosiliciums est dû partiellement à l'action de l'eau sur les silicie, phosphure et arséniure de calcium que contiennent ces composés. L'hydrogène, pour les alliages riches en fer, aurait surtout une origine électrolytique, alors que pour les échantillons à teneur en silicium élevée, il paraît dû à la décomposition de l'eau par ce métalloïde. Quant aux phosphure et arséniure d'hydrogène, ils semblent résulter en majeure partie de l'action de l'eau sur les phosphure et arséniure d'aluminium, dont la formation n'a lieu que dans les alliages contenant plus de 30% de silicium, et est d'autant plus abondante que le ferrosilicium est plus riche en aluminium, et que la teneur en silicium de l'alliage est plus voisine de 50%.

## CHAPITRE V

CARACTÉRISATION RAPIDE DES GAZ TOXIQUESDEGAGES PAR LES FERROSILICIUMSSOUZ L'ACTION DE L'HUMIDITE

Dans les chapitres précédents, nous avons caractérisé et dosé le phosphure et l'arséniure d'hydrogène dans des conditions spéciales, où leur dégagement s'effectuait dans des dispositifs appropriés pour ce genre de détermination. Il serait intéressant d'avoir un procédé simple qui permette de déceler rapidement et sûrement ces gaz dans des locaux industriels, chambres de dépôts ou même cales de navire, par exemple, où l'on a entassé de grandes quantités de ces alliages.

A cet effet, HAKE<sup>(31)</sup> propose le papier à l'azotate d'argent qui, ainsi que l'a montré WILMET<sup>(32)</sup>, est très sensible à l'action du phosphure et de l'arséniure d'hydrogène. Mais ce réactif n'est pas spécifique et manque de stabilité. Ce fait nécessite de le préparer au

(31) HAKE.- Supplement thirty Eighth annual report of the local Government Board, p.80; 1908-1909.-

(32) WILMET.- Thèse de Doct. ès-sciences, Paris, p.46; 1929

moment même de l'emploi.

MAYENCON & BERGERET<sup>(33)</sup>, dès 1874, ont préconisé la détection du phosphure et de l'arsénure d'hydrogène au moyen d'un papier imprégné d'une solution de chlorure mercurique, qui prend une teinte jaune sous l'action de ces gaz. CRIBIER<sup>(34)</sup> a également utilisé ce mode de caractérisation, qu'il a rendu beaucoup plus sensible, grâce à la technique suivante:

Le papier, après avoir subi l'action des gaz, est plongé dans une solution d'iodure de potassium, puis lavé à l'eau; la teinte jaune, déterminée par les composés hydrogénés de l'arsenic ou du phosphore, vire à l'orange ou au brun-rougeâtre, et devient plus visible.

Avec ce mode opératoire, le papier au chlorure mercurique présente une sensibilité très marquée, puisqu'il donne encore, ainsi que l'a établi WILMET, une réaction positive dans une atmosphère contenant en volume 1/1.000.000 de ces gaz, alors que l'odorat ne perçoit plus rien à la concentration de 1 pour 50.000.

Il permet, en outre, d'effectuer instantanément des déterminations quantitatives de phosphure d'hydrogène dans l'atmosphère d'un local. En effet, la rapidité

---

(33) MAYENCON & BERGERET.- C.R., t.79, p.118; 1874.-

(34) CRIBIER.- Thèse de Doct. d'Univ. Paris (Pharm.); 1921

de l'apparition de la teinte est fonction de la teneur en gaz phosphoré du mélange gazeux. Voici, d'après WILMET, les temps d'immersion minima nécessaires pour obtenir une coloration du papier au chlorure sensibilisé:

15 à 20 minutes pour une concentration de I/I.000.000 de PH <sup>3</sup>			
8 à 10 minutes	-	I/500.000	-
1 minute	-	I/100.000	-

La respiration, pendant six heures, d'air contenant I/I50.000 de phosphure d'hydrogène étant suffisante, ainsi que l'a signalé le Docteur H. WEBER<sup>(34bis)</sup>, pour entraîner des accidents mortels, toute coloration du papier au chlorure mercurique sensibilisé, en un temps inférieur à une minute, devra faire considérer une telle atmosphère comme dangereuse.

Par ailleurs, ce réactif est d'une conservation facile. Préparé par imprégner de bon papier à dessin watman avec une solution aqueuse à 5% de chlorure mercurique, puis séché, il ne perd rien de son efficacité, même après plusieurs mois, si l'on prend soin de le maintenir à l'abri de la lumière et de l'humidité.

On peut lui faire, il est vrai, le reproche de donner une réaction positive avec l'arsénure d'hydrogène et l'acide sulfhydrique.

---

(34bis) H. WEBER. - Bulletin mensuel de l'Office international d'Hygiène publique, t.25, fasc.3; 1933.-

L'arséniure d'hydrogène, qui accompagne très souvent le phosphure d'hydrogène dans les gaz émis par les ferrosiliciums, a en effet, sur le papier au chlorure mercurique, une action analogue à celle du gaz phosphoré; les teintes produites sont les mêmes, et voici, d'après WILMET, les temps d'immersion minima nécessaires pour obtenir avec ce gaz une coloration de ce papier:

2 à 3 minutes pour une concentration de I/I.000.000 de ASH <sup>3</sup>			
I minute	-	I/500.000	-
10 à 15 secondes	-	I/100.000	-

Si l'on compare les sensibilités respectives du papier au chlorure mercurique vis-à-vis des phosphure et arséniure d'hydrogène, on s'aperçoit que ce réactif est environ cinq fois plus sensible au gaz arsénier qu'au gaz phosphoré. Or, ce coefficient cinq peut être considéré comme représentant également le rapport de la toxicité entre ces deux gaz. Si l'on se trouve donc en présence d'un mélange de phosphure et d'arséniure d'hydrogène, les indications du papier au chlorure mercurique ne seront donc, au point de vue toxicologique, nullement faussées.

L'acide sulfhydrique réagit également sur ce même réactif, mais ce dernier gaz est loin d'être inoffensif pour l'homme. Il en résulte que toute coloration du papier au chlorure mercurique indique l'existence de gaz

toxiques dans l'atmosphère du local envisagé. De ce fait, celle-ci doit être considérée comme suspecte, et mérite un examen plus approfondi. Si l'on soupçonne l'existence d'acide sulfhydrique, on peut adjoindre au papier au chlорure mercurique un papier à l'acétate de plomb, sur qui le phosphure et l'arséniure d'hydrogène sont sans action. D'ailleurs, ainsi que nous l'avons déjà mentionné, nous n'avons jamais, au cours de nos essais, rencontré d'acide sulfhydrique dans le dégagement gazeux des ferrosiliums sous l'influence de l'eau. Enfin, si ces alliages, comme certains auteurs l'ont signalé, libéraient parfois de très petites quantités de ce gaz, il est à présumer que l'acide sulfhydrique ainsi formé disparaîtrait très vivement, par suite de son oxydation extrêmement rapide au sein de l'air humide.

Comme réactif spécifique du phosphure d'hydrogène,  
<sup>(34<sup>o</sup>)</sup> le Docteur WEBER préconise un papier imprégné d'une solution à 5% d'iodure de mercure et de cadmium, séché à 80°, et humecté avant l'emploi avec une goutte d'anhydride acétique. Un tel papier, d'après l'auteur, permettrait de déceler très nettement jusqu'à 0 m/mgr. 01 de phosphure d'hydrogène par litre, et serait pratiquement insensible à l'acide sulfhydrique quand la concentration de ce gaz est inférieure à 0 m/mgr. 10 par litre.

Limité par le temps, nous n'avons pu nous faire une opinion sur la valeur de ce réactif; il est à craindre cependant que la présence d'arséniure d'hydrogène (qui accompagne très souvent le phosphure d'hydrogène dans les gaz émis par les ferrosiliciums) en fausse sensiblement les indications pour des concentrations élevées. En effet, l'hydrogène arsenié réduit très facilement les sels de cadmium, en donnant un précipité noir d'arséniure de cadmium, propriété mise à profit, par WILMET, pour doser volumétriquement ce gaz en présence de phosphure d'hydrogène.

## TROISIÈME PARTIE

ETUDE MÉTALLOGRAPHIQUEDE QUELQUES FERROSILICIUMS

Avant d'aborder l'étude métallographique proprement dite des ferrosiliciums, il est nécessaire, pour la compréhension du sujet, de donner quelques indications sur les composés dont on s'accorde à reconnaître l'existence dans ces alliages.

Le fer et le silicium en se combinant peuvent, d'après LEBEAU<sup>(35)</sup>, fournir trois composés définis:  $\text{SiFe}^2$ ,  $\text{SiFe}$  et  $\text{Si}^2\text{Fe}$ . La préparation et les propriétés de ces siliciures de fer ont été étudiées avec beaucoup de soin par ce savant, et ce sont les seules combinaisons que cet auteur ait pu mettre en évidence. Cependant, NASKE<sup>(36)</sup> et FRILLEY<sup>(37)</sup> admettent, en outre, l'existence des composés  $\text{Si}^2\text{Fe}^3$  et  $\text{Si}^3\text{Fe}$ .

(35) LEBEAU.- C.R., t.131, p.583; 1900 - t.133, p.1008; 1901 - Bull. Soc. Chim. (4), t.5, p.89; 1909.-

(36) NASKE.- Chem. Zeit., t.27, p.481; 1903.-

(37) FRILLEY.- Rev. métall., t.8, p.492; 1911.-

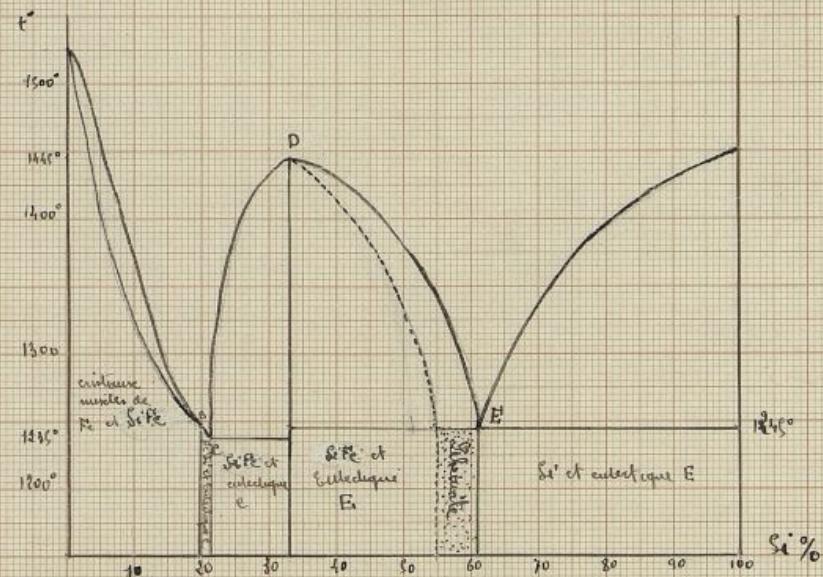
GUEHTBIER & TAMMAN<sup>(38)</sup>, à la suite de recherches thermiques sur les alliages de fer et de silicium, ont trouvé que le diagramme de fusibilité se compose de quatre branches distinctes, et dénote l'existence de deux combinaisons définies:  $\text{SiFe}^2$  et  $\text{SiFe}$ . La courbe V représente leurs résultats:

- Courbe V -

---

(38) GUEHTBIER & TAMMAN.- Zeit. anorg. chem., t.47, p.163;  
1905.-

Courbe V



Courbe de solidification des ferrosiliciums de Guertler et Kannmann  
(avec en pointille la ligne eutectique de Kurnakov et Brasov)

RHONE-POULENC, Paris

Elle montre que, pour des teneurs en silicium comprises:

1°- de 0 à 20%, l'alliage est formé par des cristaux mixtes de fer et de siliciure de fer,  $\text{SiFe}^2$

2°- de 20 à 21,6%, on trouve des cristaux de siliciure  $\text{SiFe}^2$ , avec l'eutectique C

3°- de 21,6 à 33,33%, les cristaux sont constitués par le siliciure  $\text{SiFe}$  et l'eutectique C

4°- de 33,3 à 60,7%, la masse cristalline est formée de siliciure  $\text{SiFe}$ , accompagné de l'eutectique E

5°- Enfin, pour les teneurs supérieures à 60%, c'est le silicium qui serait noyé dans ce même eutectique E, et formerait la partie cristalline de l'alliage.

KURNAKOV & URASCV<sup>(39)</sup> ont retrouvé l'allure générale du diagramme de GUERTBIER & TAMMAN, mais ils l'ont légèrement modifié en remplaçant l'eutectique E ( $\text{SiFe} - \text{Si}$ ) par une nouvelle phase solide: la "Lebeauite", fondant à une température sensiblement constante ( $1245^\circ$ ) et contenant de 55.18 à 61.5% de silicium.

---

(39) KURNAKOV & URASCV.- Zeit. anorg. allgem. chem., t. 129, p. 89; 1922.-

Des examens métallographiques, effectués par WREAKS & BENNETT<sup>(40)</sup> d'une part, et KURNAKOV & URASOV<sup>(41)</sup> d'autre part, conduisent ces chimistes à des données sensiblement identiques à celles obtenues par l'étude thermique.

D'après ces résultats, les ferrosiliciums d'une teneur en silicium comprise entre 33,3 et 61% seraient donc formés, soit d'un mélange de siliciure SiFe et d'eutectique à 60,7% de silicium, soit de SiFe et de la phase solide: la "Lebeauite", selon que l'on se rapporte au diagramme de fusibilité de GUERTBIER & TAMMAN, ou à celui de KURNAKOV & URASOV.

PHRAGMEN<sup>(41)</sup>, en utilisant les roentgenogrammes, a montré l'existence des siliciures  $Si^2Fe^3$ , SiFe et  $Si^2Fe$ ; toutefois, il n'a pu reconnaître ce dernier composé, de façon nette, dans l'examen métallographique des ferrosiliciums. Il a, cependant, constaté la présence d'une certaine quantité de silicium libre dans un échantillon contenant 54,9% de cet élément. Pour lui, la phase solide "Lebeauite" aurait une teneur en sili-

(40) WREAKS & BENNETT.- Supplement thirty Eighth annual report of the local Government Board, p.93; 1908-1909.

(41) PHRAGMEN.- Journ. of the iron and steel institute, t.II4, p.396; 1932.-

cium variable est comprise entre les limites extrêmes 50,4 & 55%.

Enfin, tout récemment, BEDEL<sup>(42)</sup> a pu caractériser l'existence du siliciure Si<sup>2</sup>Fe dans les ferrosiliciums à 50%, par des déterminations de susceptibilités magnétiques.

Nous avons jugé nécessaire, pour compléter notre étude des ferrosiliciums industriels, de reprendre, après ces divers auteurs, l'examen métallographique des alliages précités, et, au besoin, de préciser certains points avec des produits de laboratoire obtenus à partir des constituants purs.

---

(42) BEDEL.- C.R., t.196, p.262; 1933.-

## CHAPITRE I

ÉTUDE MÉTALLOGRAPHIQUE  
DE QUELQUES FERROSILICIUMS INDUSTRIELS

Les échantillons, dégrossis à la meule émeri, sont polis d'abord sur des papiers émeri de plus en plus fins, le finissage étant ensuite effectué sur des disques rotatifs garnis de drap, en employant l'alumine comme abrasif.

Les surfaces polies sont alors attaquées, soit au bain-marie par l'acide chlorhydrique, soit à froid par l'acide fluorhydrique à  $17;5^{\circ}\text{Bé}$ , soit, enfin, à l'ébullition, par une solution alcoolique de potasse, solution ayant une composition semblable à celle utilisée par BEDEL dans son étude des ferrosiliciums:

KOH	.....	I gr.
$\text{OH}^2$	.....	9 gr.
Alcool à 95°	...	10 gr.

La durée de l'immersion, dans chacun de ces réactifs, varie en général de trois à cinq minutes.

Dans les ferrosiliciums, dont la teneur en métalloïde est inférieure à 49%, l'attaque par les acides fluorhydrique et chlorhydrique, mais surtout par l'acide

fluorhydrique, décèle très nettement la présence du siliciure  $\text{SiFe}$ , qui se trouve aggloméré en grosses masses cristallines, comme le montrent la photographie I.

Un alliage contenant 48,87% de silicium présente des traînées formées de petits cristaux tétraédriques très nets de  $\text{SiFe}$  (photographies 2 & 3). Ceux-ci, en effet, ne sont pas attaqués par une solution étendue de potasse, mais, au contraire, ils disparaissent rapidement au contact de l'acide fluorhydrique; l'acide chlorhydrique les attaque également, mais très lentement. Enfin, l'alliage Usine x N°I - 50,4, renfermant 5,54% d'aluminium et 5,4% de calcium, a révélé, après le polissage, une texture assez curieuse (photographie 4). Après attaque par l'acide chlorhydrique à 10%, on constate que le constituant principal inaltéré, et de beaucoup le plus abondant, forme des cristaux, ou des grains très volumineux, entre lesquels des fragments identiques, plus petits, se trouvent répartis dans une sorte de ciment beaucoup plus attaquable, contenant de l'aluminium et du calcium qui s'éliminent facilement dans cette action de l'acide chlorhydrique à 10%. La présence, en quantité assez notable, d'aluminium et de calcium dans ces ferrosiliciums industriels, semble favoriser la séparation du siliciure  $\text{Si}_2\text{Fe}$ .

Dans les alliages, dont la teneur en silicium est supérieure à 60%, l'attaque par la potasse décèle de grosses masses cristallines de silicium libre.

La présence d'une très faible quantité de cristaux de siliciure SiFe dans un alliage industriel à 48,87% de silicium, alors que le composé Si<sup>2</sup>Fe en contient 50,14%, permet de supposer l'existence d'un état homogène pour une teneur en métalloïde voisine de celle de cette dernière combinaison. La vérification de cette assertion nous a conduit à effectuer l'étude métallographique des ferrosiliciums renfermant de 45 à 60% de silicium, préparés au laboratoire avec des produits purs.

Page de photographies I

I

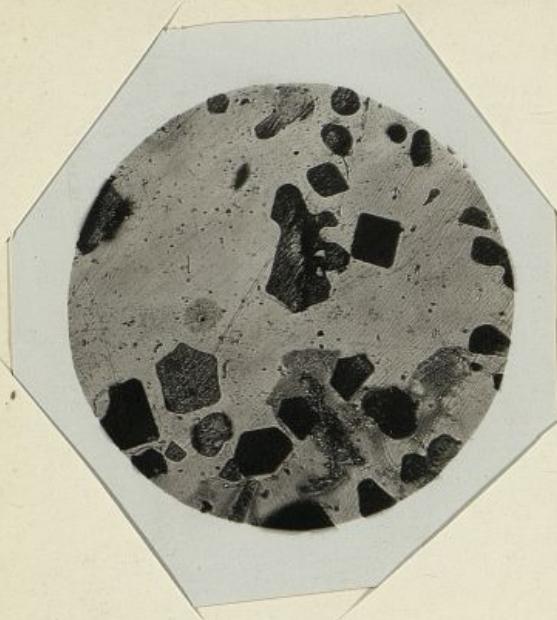


Fig I  
Usine B N° 4 Si : 46.83  
attaqué par HF  
 $b = 85\text{d}$

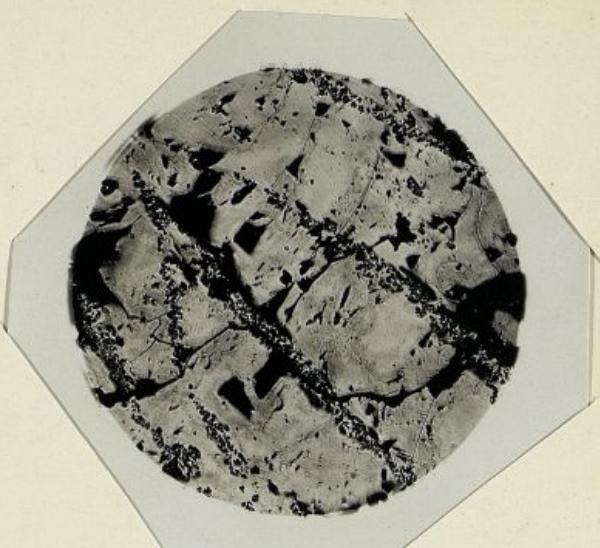


Fig II  
Usine A N° 1 Si : 48.87 %  
Surface polie non attaquée  
 $b = 85\text{d}$

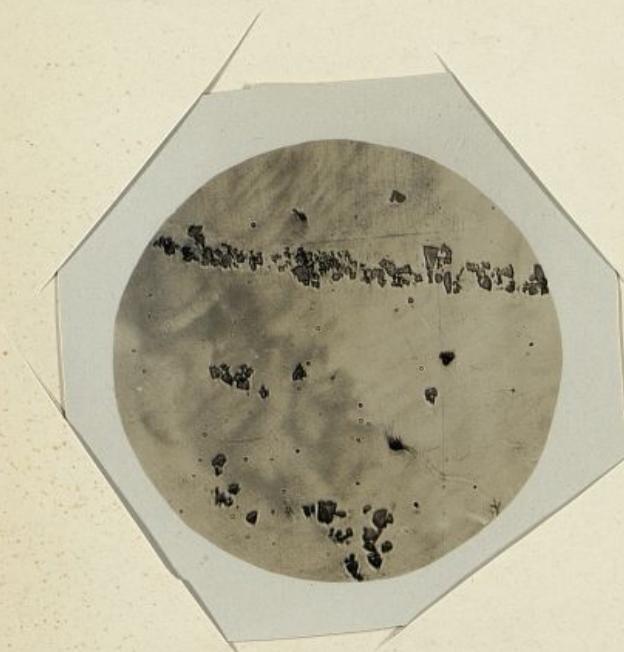


Fig III  
Usine A N° 1 Si : 48.87 %  
Surface polie non attaquée  
 $b = 375\text{d}$



Fig IV  
Usine A N° 1 Si : 48.87 %  
attaqué par HCl à 10 %  
 $b = 200\text{d}$

## CHAPITRE II

ETUDE METALLOGRAPHIQUE  
DE QUELQUES FERROSILICIUMS PURS

La préparation de ces ferrosiliciums a été effectuée par fusion de fer et de silicium au four électrique Chaudron à vide à résistance de carbone. L'usage de ce four nous a permis d'obtenir des alliages sans employer de fondant.

Nous avons utilisé comme matières premières:  
1°- un fer de Suède à peu près exempt de carbone, à 0,01% de phosphore, et contenant en outre des traces de silicium.

2°- un fer électrolytique, dont la proportion de phosphore était comprise entre 0,001 & 0,002%, et renfermant environ 0,02% de carbone.

Le silicium que nous avons utilisé provenait de la purification, au moyen de traitements répétés et successifs par les acides fluorhydrique, sulfurique et chlorhydrique, d'un produit industriel à 98,7% de silicium.

cium<sup>(\*)</sup>. Après purification, la teneur en fer était inférieure de 0,20 à 0,30%. Il se dissolvait complètement dans le mélange azotique-fluorhydrique, et était, par suite, exempt de carborundum.

Nous avons d'abord pensé effectuer les fusions dans des creusets de magnésie, mais un premier essai nous a permis, comme l'a déjà indiqué MATIGNON<sup>(43)</sup>, de constater la réduction de cette substance par le silicium, avec distillation du magnésium qui se dépose, cristallisé, sur les parois froides du four.

<sup>alors</sup>  
Nous avons substitué à ces derniers des creusets en zircone préalablement maintenus pendant trente à quarante cinq minutes, à 1.700°-1.750°, dans le vide du four Chaudron. Cette chauffe préalable permettait d'augmenter leur résistance mécanique et, en même temps, d'éliminer la petite quantité d'acide phosphorique qui, souvent, est utilisée par les fabricants pour faciliter l'agglomération de la substance réfractaire à la faveur de la formation d'acide silicophosphorique à la cuisson. Au cours de la chauffe, vers 1.500°, on constate que la pompe à vide de Gaiffe, reliée au four, entraîne des vapeurs de phosphore résultant de la réduction de l'acide phosphorique par le graphite de la spirale constituant la

---

(\*) Ce produit a été mis à notre disposition par la Société d'Electro-chimie, d'Electro-Métallurgie et des Acierries électriques d'Ugine.

<sup>(43)</sup>

résistance du four. La cuisson est prolongée à haute température, en faisant fonctionner continuellement la pompe à vide jusqu'à élimination complète du phosphore. On obtient ainsi un creuset permettant de réaliser une fusion dans des conditions convenables.

Les matières premières étant introduites en quantités connues dans le récipient, la température est élevée progressivement jusqu'à ce que la combinaison du fer et du silicium s'effectue. On poursuit la chauffe jusqu'à vers  $1.550^{\circ}$ , afin de fluidifier parfaitement la masse, ce que l'on peut remarquer aisément en suivant la fusion à travers une glace transparente, située à la partie supérieure du four, qui permet en outre la détermination facile de la température à l'aide d'un pyromètre optique. Si, après cette première opération, le produit n'est pas homogène, on le concasse et on le fond à nouveau. Le plus souvent cette seconde manipulation est inutile.

Nous avons ainsi préparé des ferrosiliciums dont la teneur en métalloïde varie de 45 à 67%. Ces alliages sont très résistants et très compacts jusqu'à une teneur de 51% de silicium. De 51 à 55%, ils possèdent une texture cristalline, qui rend très délicat leur polissage à la meule émeri. En outre, ces ferrosiliciums, surtout ceux titrant de 52 à 54% de silicium, sont très tendres et se rayent facilement; le finissage des surfaces polies est, par conséquent, très long.

Au-dessus de 55% de silicium, ils prennent l'aspect gris que le silicium libre donne à ces produits. Tous ces ferrosiliciums, quelle que soit leur teneur en métalloïde, sont très stables, et ne s'effritent pas spontanément, même durant un séjour prolongé, à l'humidité atmosphérique.

L'examen métallographique de ces alliages nous a permis de constater que le siliciure SiFe, assez abondant dans les produits à 45-47% de silicium, est beaucoup plus disséminé que dans les ferrosiliciums industriels (photographies 5 & 6). Cette particularité est sans doute due au fait que dans les produits industriels préparés en grande quantité, le composé SiFe s'agglomère beaucoup plus, par suite de la lenteur du refroidissement.

Quand la teneur en silicium s'élève et se rapproche de 50%, le siliciure SiFe devient de plus en plus rare; ainsi, un alliage de 49,52% de silicium n'en contient plus que de très faibles proportions (photographie 7) et les ferrosiliciums à 50% en sont à peu près complètement exempts (photos 8, 9 & 10). Mais dans ces alliages lorsque le siliciure SiFe disparaît, l'eutectique SiFe - Si<sub>2</sub>Fe devient plus visible; les photographies 7, 8, 9 et 10 sont tout à fait caractéristiques à ce sujet. Cet eutectique, qui affecte la forme de tirets ou de points, s'accumule parfois dans des plages, et prend des aspects rappelant la perlite (photographie 9).

Comme le composé  $\text{Si}^2\text{Fe}$ , isolé par LEBEAU, correspond à une teneur de 50,14% de silicium, on est donc conduit à admettre que la masse principale est formée de siliciure  $\text{Si}^2\text{Fe}$ , avec de petites quantités d'eutectique, composé de  $\text{SiFe-Si}^2\text{Fe}$ . On reconnaît d'ailleurs aisément que cette teneur en eutectique s'abaisse considérablement lorsqu'on approche d'une composition de ferrosilicium voisine de celle du produit défini. (photographie II).

Dans le voisinage de la teneur caractérisant ce dernier corps, et jusqu'à 53,5% de silicium, les surfaces polies révèlent une homogénéité à peu près parfaite (fig. I2). On peut considérer que, dans cette zone, on est en présence, d'abord du composé défini, puis d'une solution solide du silicium dans ce dernier, le silicium s'éliminant seulement en cristaux isolés à partir de 54,4%, ainsi que le montre la photographie N°I3, où le silicium apparaît facilement sous le microscope, soit par l'examen direct de la surface, soit par l'examen après attaque à la potasse. La proportion du silicium libre croît ensuite normalement (photographies I4 & I5).

En somme, l'examen métallographique reste en accord avec l'existence du composé  $\text{Si}^2\text{Fe}$ .

*Photographie pages II, III, IV*



Fig. IX  
 $Si = 50\%$   
attaque par HF  
 $G = 85d$



Fig. X  
 $Si = 50\%$   
attaque par HF  
 $G = 85d$

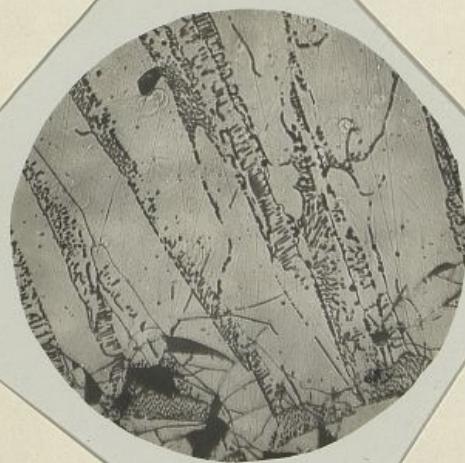


Fig. XI  
 $Si = 51,12$   
attaque par HF  
 $G = 85d$

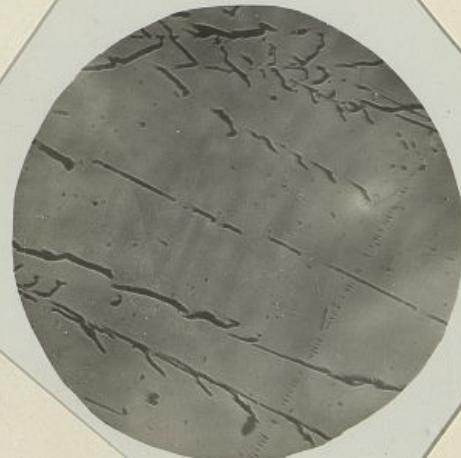


Fig. XII  
 $Si = 53,50$   
attaque par HF  
 $G = 85d$

II



Fig V

Si : 46,10 %  
attaque par HF  
G : 85 d

Fig VI

Si : 47,88 %  
attaque par HF  
G : 85 d

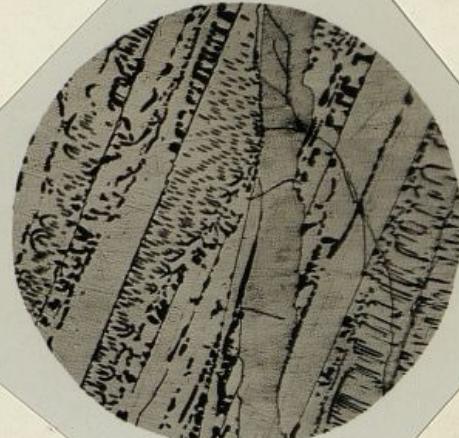
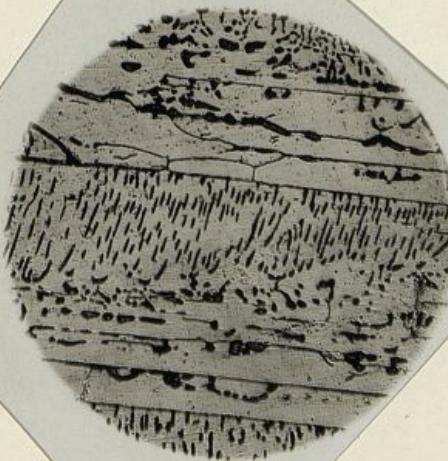
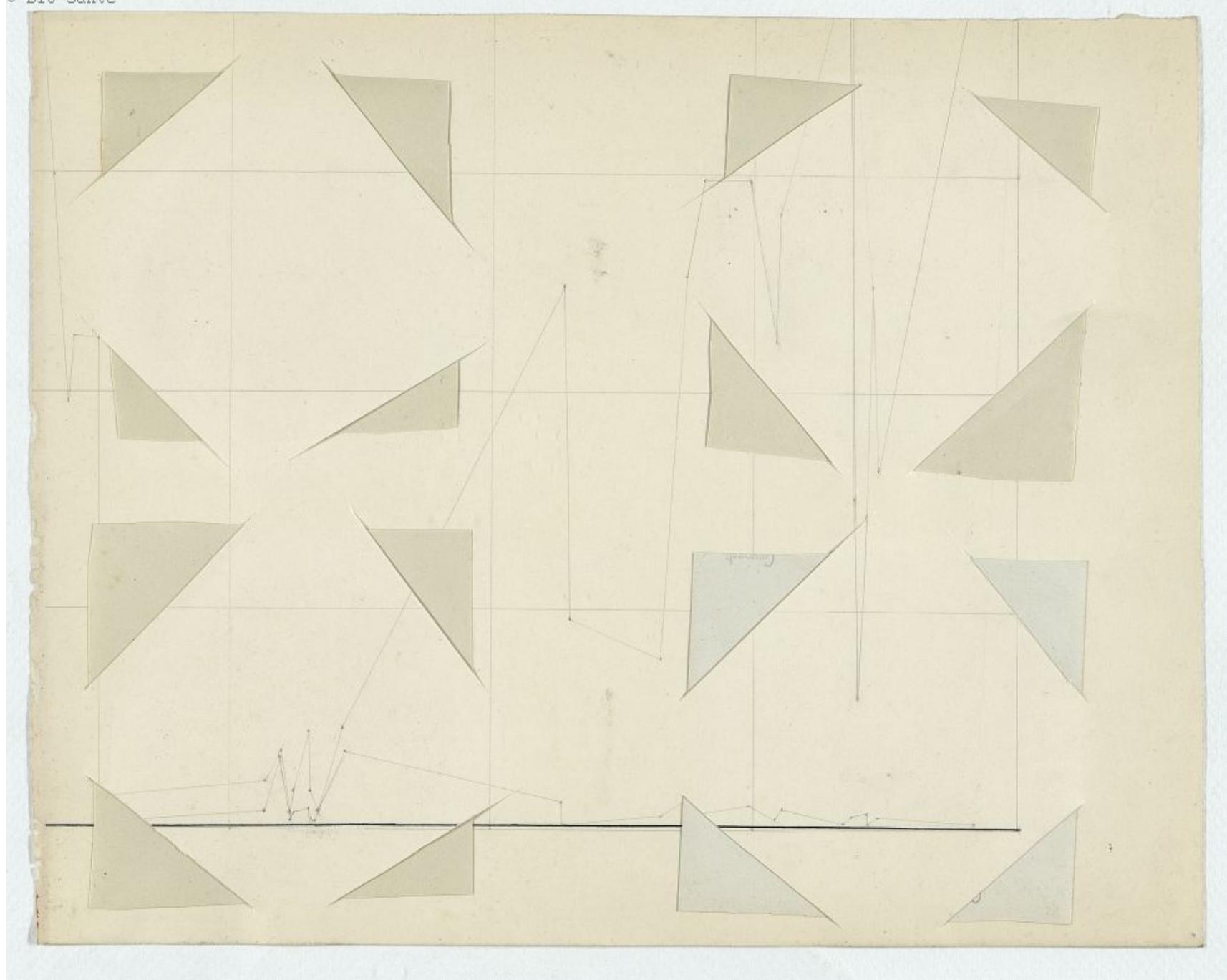


Fig VII

Si : 49,52 %  
attaque par HF  
G : 85 d

Fig VIII

Si : 50 %  
attaque par HF  
G : 85 d



IV

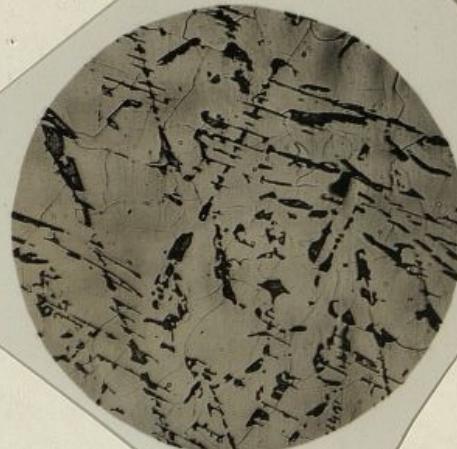


Fig XIII  
Si : 51,40%  
attaque par Kofl  
 $G = 80d$

Fig XIV  
Si : 58,95%  
attaque par Kofl  
 $G = 80d$

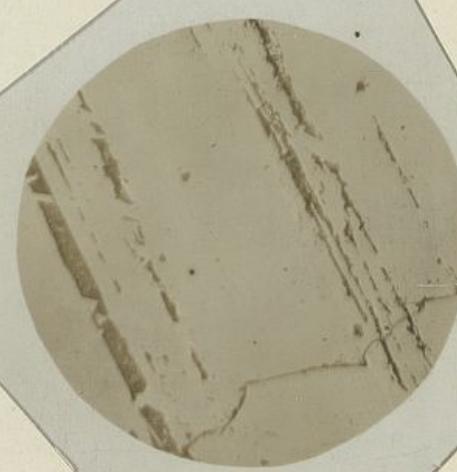
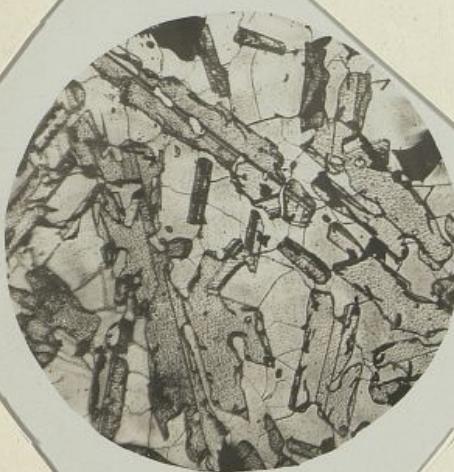
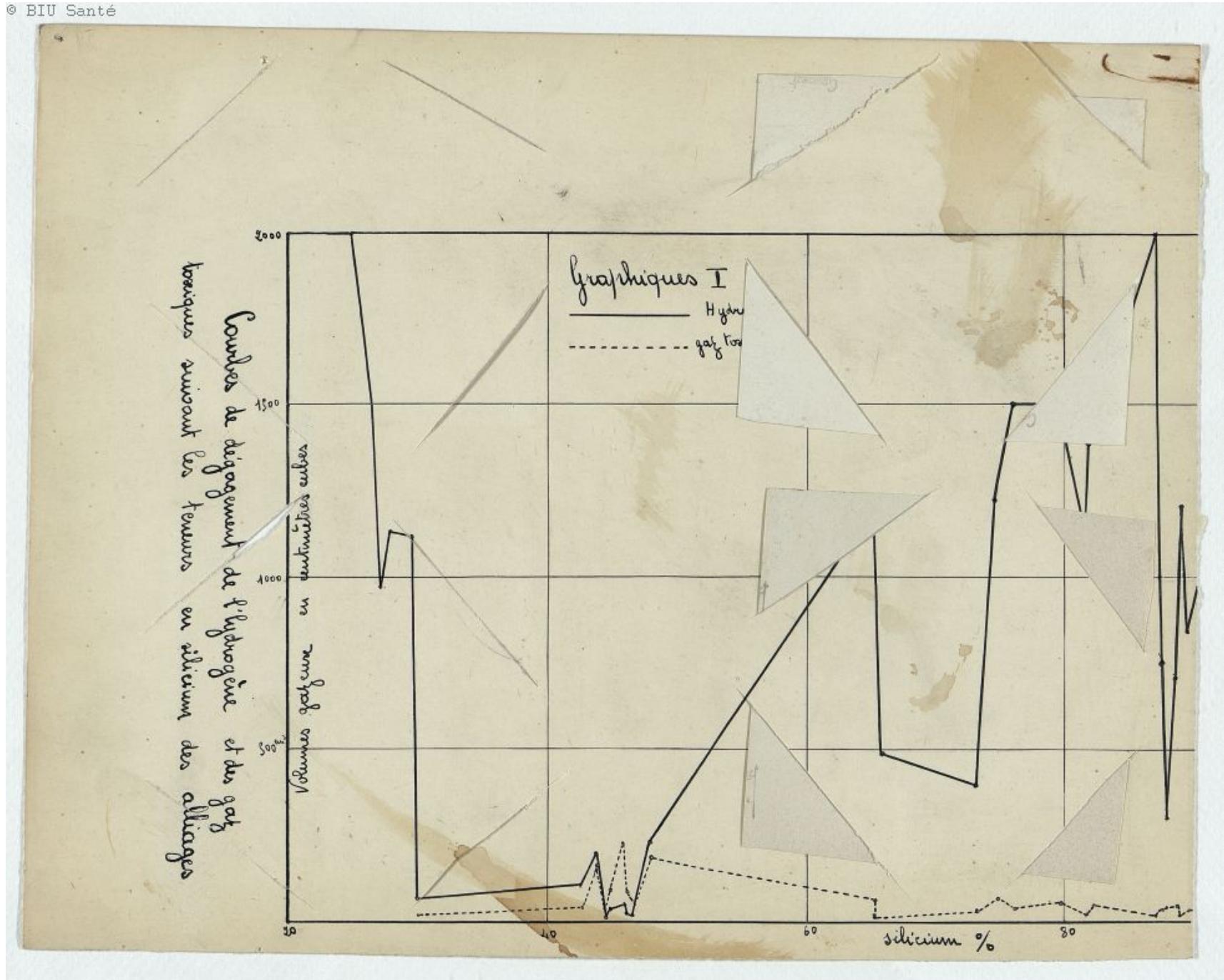


Fig XV  
Si = 67,50%  
attaque par Kofl  
 $G = 80d$

Fig XVI  
Si = 49,46%  
Al = 5 %  
attaque par HF  
 $G = 80d$



## QUATRIÈME PARTIE

INFLUENCE DE L'ALUMINIUM & DU PHOSPHORE  
SUR LA STABILITÉ À L'HUMIDITÉ ATMOSPHERIQUE  
DES FERROSILICIUMS CONTENANT 50% DE SI

La désintégration spontanée à l'air humide des ferrosiliciums, dont la teneur en métalloïde est voisine de 50%, n'a encore reçu, à l'heure actuelle, aucune explication définitive, ainsi que le constatent SCHUT et JANSEN<sup>(44)</sup>, et ces auteurs attribuent à ce phénomène une origine physique. Cependant, certains chimistes, parmi lesquels BENNETT<sup>(45)</sup>, ont remarqué, sans tirer toutefois aucune conclusion de cette constatation, que les échantillons qui se désagrègent ainsi sont généralement riches en aluminium.

L'étude des ferrosiliciums industriels nous a permis de confirmer que ce sont les alliages possédant la propriété de se déliter à l'air humide qui dégagent, sous

---

(44) SCHUT & JANSEN.- Bul. Soc. Chim. Néer. (Dordrecht - Hollande), t.51, p.341; 1932.-

(45) BENNETT.- Supplement thirty Eighth annual report of the local Government Board, p. ; 1908-1909.-

l'action de l'eau, le plus de gaz toxiques. La simultanéité de ces deux phénomènes nous a incité à vérifier s'il n'existe pas une corrélation entre eux. Et, comme tous les essais et les analyses précédemment effectués ont mis en lumière le rôle de l'aluminium dans le dégagement des composés hydrogénés de l'arsenic et du phosphore, nous nous sommes proposé de rechercher si la présence de cet élément n'était pas le facteur principal de la désagrégation des ferrosiliciums par l'humidité atmosphérique.

Pour se rendre compte de l'influence de l'aluminium, on a d'abord préparé des alliages ternaires (Fe - Si - P) et (Fe - Si - Al), puis quaternaires (Fe - Si - P - Al), en se rapprochant le plus possible des quantités d'aluminium et de phosphore que l'on trouve dans les ferrosiliciums industriels.

I.- Influence du phosphore.- On a préparé ces alliages à l'aide de fer et de silicium relativement riches en phosphore, mais exempts d'aluminium. On a obtenu des ferrosiliciums à 50,8, 53,50, 54,4, 58,95, 62,06% de silicium, contenant des quantités de phosphore variant de 0,005 à 0,035%.

Les alliages ainsi préparés ont exactement le même aspect que les produits purs décrits dans le chapitre précédent. Exposés à l'air humide, ils ne subissent aucune désagrégation, et n'émettent aucune odeur.

II.- Influence de l'aluminium.- Pour réaliser ces alliages, nous avons employé le fer et l'aluminium qui nous avaient antérieurement servi pour la préparation du ferrosilicium pur. Les alliages concassés et fondus ont subi une nouvelle fusion, en présence d'une quantité connue d'aluminium. Nous avons eu ainsi à notre disposition des ferrosiliciums à 45,90, 48,47 et 49,45% de silicium, renfermant de 1 à 3% d'aluminium. Ces alliages sont beaucoup moins homogènes et moins compacts que les produits purs correspondants, mais ils sont durs et assez résistants à la rupture. La masse est très tourmentée, et possède un aspect un peu granuleux. Exposés à l'air humide, ils ne dégagent aucune odeur, et ne se désagrègent pas.

L'examen métallographique de ces alliages montre que l'aluminium se dissout entièrement dans les ferrosiliciums étudiés, pour une teneur de 2%, mais, pour une proportion de 3%, une petite quantité de cet élément apparaît comme non dissous et inclus dans le reste de la masse, ainsi que le représente la photographie I6. Ces résultats se rapprochent de ceux obtenus par KURNAKOV & URASOV<sup>(46)</sup> dans l'étude thermique des alliages ternaires Fe - Si - Al et nous permettent de conclure que la solubilité de l'aluminium dans les ferrosiliciums à 50% est un peu inférieure à 3%.

---

(46) KURNAKOV & URASOV.- Zeit. anorg. allgem. chem., t. 123, p. 89; 1922.-

### III.- Influence de l'aluminium et du phosphore.-

Ces alliages ont été préparés en fondant ensemble de l'aluminium, du silicium et du fer contenant du phosphore. On a ainsi constitué des ferrosiliciums renfermant 1, 2 3% d'aluminium, alors que la teneur en silicium restait constante, et que la quantité de phosphore variait seulement de 0,032 à 0,043%.

Un premier échantillon contenait 49,46% de Si, 3% d'aluminium et ~~de 0,032 à~~ 0,035% de phosphore. Par exposition à l'air humide, le délitement s'est produit dès le 4ème jour, avec pulvérisation complète après 10 jours.

Un autre échantillon, préparé dans des conditions identiques, et dont la composition correspondait à 49,4% de silicium, 0,043% de phosphore et 2% d'aluminium, s'est désagrégé au bout de 10 jours et, après un mois, le tiers seulement de sa masse était réduit en poussière.

Un troisième produit, renfermant comme les précédents, 49% de silicium, mais seulement 1% d'aluminium et 0,038% de phosphore, a présenté des craquelures à peine visibles au bout d'un mois d'exposition à l'humidité atmosphérique.

Pour bien montrer que cette désagrégation, accompagnée de dégagement de phosphure d'hydrogène, était due à l'action de l'humidité atmosphérique, une partie de

l'un des échantillons étudiés ci-dessus (à 49,4% de silicium, 0,035% de phosphore et 3% d'aluminium) a été placée sous une cloche à acide sulfurique. Au bout de cinq mois, cet alliage n'avait subi aucune modification, et était aussi compact que lors de sa préparation.

Les résultats des expériences précédentes sont groupés dans le tableau XI.

Tableau XI

## Tableau XI

Influence de l' aluminium et du phosphore sur la stabilité de certains ferrosiliciums à l' humidité atmosphérique

Échantillon	Teneur en Si %	Al %	P %	Odor dégagé	Stable	Instables	
						Début de la désagrégation au bout de :	Etat du produit au bout de :
I	50.80	0	0,03	0	stable		
II	51.12	0	0,005	0	stable		
III	53,50	0	0,035	0	stable		
IV	54,40	0	0,022	0	stable		
V	58,95	0	0,028	0	stable		
VI	45,90	1,05	0	0	stable		
VII	49,45	2,93	0	0	stable		
VIII	49,87	3	0	0	stable		
IX	49,46	1	0,038	odeur très prononcée de phosphore & hydrogène		apparition de légères oranges-vertes au bout de un mois (échantillon restant compact)	une petite partie des produit est détruite au bout de cinq mois
X	49,14	1,98	0,043	odeur très prononcée de phosphore & hydrogène		10 jours	les 9/10 du produit sont désagregés au bout de cinq mois
XI	49,4	3	0,035	" "		4 jours	complètement désagregé au bout de 10 jours
XII	49,21	3	0,037	" "		4 jours	complètement désagregé au bout de 10 jours
XIII	62,06	5,05	0,035	faible odeur de phosphore & hydrogène	stable		

L'examen de ce tableau montre l'action prépondérante que joue l'aluminium en présence de très petites quantités de phosphore dans la désagrégation des ferrosiliciums. D'autre part, comme ce délitement est toujours accompagné de dégagement de phosphure d'hydrogène, et que la teneur en aluminium a un rôle considérable sur la rapidité de la désagrégation, il faut donc admettre que celle-ci est due à l'action de l'eau sur un phosphure d'aluminium dissous dans la masse, composé dont la proportion est d'autant plus abondante, pour une même teneur en phosphore, que l'alliage est plus riche en aluminium.

## CONCLUSIONS

-----

Les recherches que nous venons d'exposer nous ont conduit aux résultats suivants:

1°- L'examen d'un certain nombre de ferrosiliciums industriels nous a permis de vérifier, une fois de plus, que les alliages dont la teneur en Si est voisine de 50% possèdent la propriété de se déliter spontanément à l'air en émettant des gaz toxiques.

2°- Les mélanges gazeux que les ferrosiliciums industriels sont susceptibles de dégager sous l'influence de l'eau contiennent les trois gaz suivants: hydrogène, phosphure d'hydrogène et arséniure d'hydrogène.

3°- Les déterminations effectuées en soumettant à l'action de l'eau, dans le vide, pendant trois jours, les ferrosiliciums pulvérisés et passés au tamis N°50, montrent que la nature du dégagement gazeux varie avec la teneur en silicium des alliages, et permettent de classer ces derniers en trois catégories:

a) Ferrosiliciums de 20 à 30% de silicium

Sous l'influence de l'eau, dans le vide, on observe un abondant dégagement d'hydrogène.

b) Ferrosiliciums de 30 à 60% de silicium

Dans les mêmes conditions, ces derniers libèrent peu d'hydrogène, et des quantités de phosphure et d'arsénure d'hydrogène qui ont pu atteindre jusqu'à 229 litres 48 de gaz phosphoré et 38 litres 16 de gaz arsénier par tonne.

c) Ferrosiliciums dont la teneur en silicium est supérieure à 60%.

On remarque un dégagement d'hydrogène abondant, une absence presque complète d'arsénure d'hydrogène, et des quantités parfois importantes de phosphure d'hydrogène.

4°- Le dégagement de l'hydrogène paraît avoir une origine différente, suivant la teneur en silicium des échantillons:

a) Action d'ordre électrolytique dans les alliages contenant moins de 30% de silicium.

b) Décomposition du siliciure de calcium par l'eau, et d'une petite quantité de gaz réducteurs pour les alliages renfermant de 30 à 60% de silicium.

c) Décomposition du siliciure de calcium pour les ferrosiliciums contenant plus de 60% de silicium, et action de l'hydrate de calcium et de l'eau sur le silicium libre.

5°- Le dosage des impuretés (cuivre, phosphore, arsenic, calcium, aluminium, carbone, carbure de silicium) a été effectué, par les méthodes habituelles, sur le résidu obtenu par attaque des ferrosiliciums par les acides azotique et fluorhydrique.

6°- Parmi ces impuretés, l'aluminium et le calcium semblent jouer un rôle important dans le dégagement des gaz réducteurs. Le calcium existe surtout à l'état de silicie de calcium, seule une partie de cet élément se trouve à l'état de phosphure et d'arsénure de calcium. Comme la proportion d'aluminium influe beaucoup sur l'intensité du dégagement du phosphure et de l'arsénure d'hydrogène, on est conduit à admettre que les composés générateurs de ces gaz sont surtout du phosphure et de l'arsénure d'aluminium, corps très facilement décomposables par l'eau.

7°- Le dosage global des gaz réducteurs par action de l'eau à l'ébullition sur les ferrosiliciums convenablement pulvérisés, et fixation des gaz dégagés par une solution décinormale d'azotate d'argent, donne des résultats satisfaisants pour le phosphure d'hydrogène, si l'on opère dans un courant d'azote. Par contre, celui de l'arsénure d'hydrogène est moins satisfaisant, une partie de ce dernier gaz étant décomposée par la chaleur. Enfin,

pour le calcul des gaz réducteurs fixés, il convient d'admettre qu'une molécule de phosphure ou d'arsénure d'hydrogène précipite six atomes d'argent.

8°- Le papier au chlorure mercurique sensibilisé par la méthode de Cribier est, par sa stabilité et sa sensibilité, le plus approprié pour déceler le dégagement de petites quantités de phosphure et d'arsénure d'hydrogène dans les locaux contenant des ferrosiliciums. Il permet, en outre, en se basant sur la rapidité d'apparition de la coloration, d'effectuer instantanément des déterminations quantitatives de ces gaz.

9°- L'étude métallographique des ferrosiliciums renfermant de 45 à 60% de silicium nous permet de conclure à l'existence du siliciure  $\text{Si}_2\text{Fe}$  dans ces alliages.

10°- Les ferrosiliciums purs, dont la teneur en métalloïde est voisine de 50%, sont inaltérables à l'humidité atmosphérique et résistants à la rupture.

11°- L'introduction de ces alliages de 0,03 à 0,04% de phosphore ne modifie ni leur aspect, ni leur stabilité à l'humidité.

12°- De même, les alliages à 40-50% de silicium, contenant jusqu'à 3% d'aluminium, mais exempts de phosphore, résistent très bien à l'humidité, et gardent leur compacité, même après une exposition prolongée à l'air.

L'examen métallographique a, en outre, montré que la solubilité de l'aluminium dans ces produits est inférieure à 3%.

13°- Par contre, les ferrosiliciums contenant à la fois de petites quantités de phosphore (0,03 à 0,04%), et des proportions importantes d'aluminium (2 à 3%), se désagrègent rapidement sous l'action de l'humidité atmosphérique, en dégageant l'odeur caractéristique du phosphure d'hydrogène. La teneur en aluminium joue un rôle primordial dans la rapidité de cette désagrégation.

Ces mêmes alliages, maintenus dans l'air sec, non seulement n'émettent aucun gaz, mais ne se délitent pas et gardent leur compacité. On est donc conduit à attribuer l'émission de gaz toxiques et la désagrégation de ces produits à l'action de l'eau sur le phosphure d'aluminium dissous dans la masse, composé d'autant plus abondant pour une même teneur en phosphore et silicium que le ferrosilicium est plus riche en aluminium.

I4°- Bien que nous n'ayons pu répéter les mêmes expériences avec l'arsénure d'aluminium, il n'est pas doux que l'on aurait obtenu des résultats identiques.

Il résulte donc de l'ensemble de nos constatations que le délitement des ferrosiliciums à 50% n'est pas dû à une texture particulière en relation avec la teneur en silicium, mais bien à la présence d'arsénure et de phosphure d'aluminium, dont la formation se produit dans les conditions thermiques qui président à la fabrication de ces alliages.

Vu, bon à imprimer:

Le Président de la thèse,

Vu:

Le Doyen de la Faculté,

Vu et permis d'imprimer:

Le Recteur de l'Académie de Paris,

## TABLE DES MATIERES

Introduction ..... p.

PREMIERE PARTIE

## ANALYSE CHIMIQUE DES FERROSILICIUMS

Chapitre I.- Désignation & description sommaire des échantillons de ferrosiliciums ..... p.

Chapitre III.- Analyse chimique des ferrosiliciums ..... p.

Dosage du silicium ..... p.  
Dosage des impuretés (cuivre, phosphore, aluminium, calcium, arsenic, carbone, carbure de silicium) ..... p.

I.- Après attaque des ferrosiliciums par fusion alcaline ..... p.

II.- Après attaque des ferrosiliciums par l'acide fluorhydrique additionné d'acide azotique ..... p.

DEUXIEME PARTIE

## DEGAGEMENT GAZEUX DES FERROSILICIUMS INDUSTRIELS SOUS L'INFLUENCE DE L'EAU

Chapitre I.- Historique ..... p.

Chapitre III.- Analyse & dosage des gaz dégagés par les ferrosiliciums sous l'influence de l'eau dans le vide ..... p.

Chapitre III.- Dosage des gaz toxiques dégagés par les ferrosiliciums sous l'influence de l'eau, basé sur leur action réductrice vis-à-vis de l'azotate d'argent en solution ..... p.

Chapitre IV.- Influence de certaines impuretés et de la teneur en silicium des alliages sur la nature et l'intensité du dégagement gazeux .... p.

Chapitre V.- Caractérisation rapide des gaz toxiques dégagés par les ferrosiliciums sous l'action de l'humidité ..... p.

TROISIEME PARTIE

## ETUDE METALLOGRAPHIQUE DE QUELQUES FERROSILICIUMS

Chapitre I.- Etude métallographique de quelques ferrosili- ciums industriels .....	p.
Chapitre II.- Etude métallographique de quelques ferrosi- liciums purs .....	p.

QUATRIEME PARTIE

## INFLUENCE DE L'ALUMINIUM &amp; DU PHOSPHORE

## SUR LA STABILITE A L'HUMIDITE ATMOSPHERIQUE

## DES FERROSILICIUMS CONTENANT 50% DE SI

I.- Influence du phosphore .....	p.
II.- Influence de l'aluminium .....	p.
III.- Influence de l'aluminium & du phosphore .....	p.

Conclusions .....	p.
-------------------	----