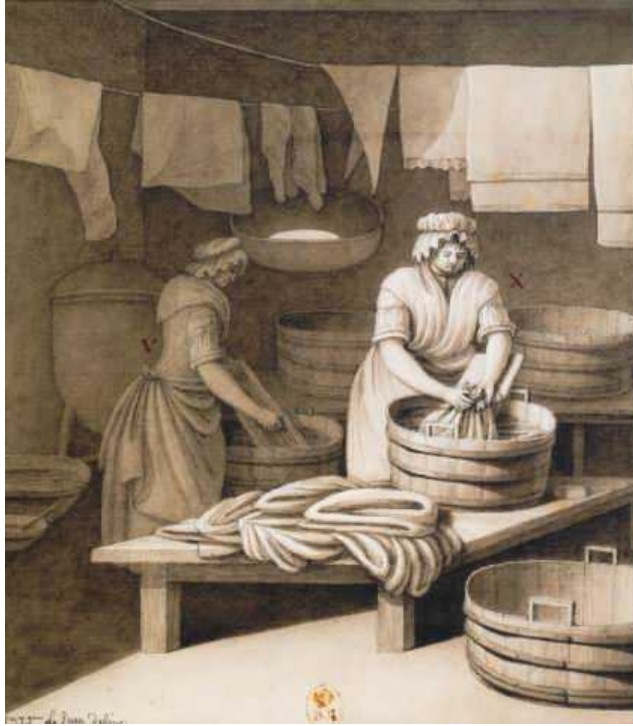


LEBLANC

ET LA SOUDE ARTIFICIELLE



Cet homme, qui fut certainement l'un des plus grands bienfaiteurs de l'humanité, vécut de pauvreté et mourut de désespoir.

August von Hofmann

Les étudiants qui se rendent à l'Université de Paris X descendent à la station du RER *Nanterre Université* qui, encore au début des années 60, portait le nom de *La Folie*. Aucun d'entre eux vraisemblablement ne se doute que sur ce site consacré aux études littéraires s'élevait, il y a environ 200 ans, l'une des premières et des plus importantes usines de chimie lourde de France : la fabrique de soude artificielle dirigée par le fils du célèbre chimiste Jean Darcet (1725 – 1801), fonctionnant et prospérant grâce au procédé découvert par Nicolas Leblanc, alors réduit à la misère.

Avant 1790, le produit vendu sous le nom de soude restait à la fois rare, cher et indispensable. En fait il ne s'agissait pas de notre soude caustique (ou hydroxyde de sodium) mais du carbonate de sodium, utilisé pour le blanchissage du linge, le dégraissage des laines, et surtout pour la fabrication du verre et du savon. Dans la suite de cet article il sera désigné par *soude* (en italique).

Au demeurant, cette dénomination de *soude* appliquée au carbonate de sodium n'est pas chimiquement incohérente. A l'inverse du chlorure qui est le sel d'un acide fort, le carbonate est le sel d'un acide faible et même très faible, l'acide carbonique " H_2CO_3 " qui peut être très facilement déplacé sous forme de CO_2 . Aussi dans la plupart des applications, y compris pour la fabrication des savons, le carbonate se comporte sensiblement comme l'hydroxyde (ou soude caustique).

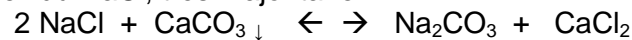
1 – LA SOUDE NATURELLE

Dans l'Antiquité le besoin d'alcali, surtout pour les soins de propreté (fabrication de savons), était déjà considérable.

Hugo Herdmann

Sans surprise, on trouve l'Égypte ancienne comme première productrice, utilisatrice et même exportatrice de carbonate de sodium. Il faut ajouter que la nature a bien facilité les choses pour les Égyptiens : les bords des lacs salés situés à l'ouest du delta du Nil se recouvrent pendant les périodes de sécheresse de croûtes salines blanches appelées natron¹, constituées d'un mélange de sel marin et de carbonate de sodium, la teneur de ce second composé excédant rarement 20%.²

Lors de l'expédition d'Égypte de 1798, Berthollet s'interroge sur la genèse de cette soude et le premier il propose l'existence d'une double décomposition entre le calcaire sous-jacent et le sel marin, favorisée par l'effet de "masse" du NaCl, très majoritaire :



Cette idée est captivante dans la mesure où elle prévoit les équilibres chimiques et la loi d'action de masse qui régit leur déplacement. Malheureusement, l'insolubilité du carbonate de calcium tend à déplacer l'équilibre vers la gauche, en raison d'un principe établi par Berthollet lui-même.³ En outre, elle conduit celui-ci à croire que toutes les réactions chimiques ne sont que des équilibres et, partant, à rejeter la loi des proportions définies, énoncée par Joseph Proust.

Les Européens n'ayant pas la chance, comme les Égyptiens, de se baisser pour ramasser du natron, commencèrent à partir du moyen-âge à fabriquer de la *soude* naturelle à partir des plantes, imitant en cela les Arabes. Ces derniers appelaient kali ou alkali toutes les plantes dont les cendres contiennent de la *soude*. De là notre terme chimique alcali mais aussi le nom de certaines plantes comme la kali geniculum.

Pour ce qui concerne la France, les centres de production étaient situés soit en Bretagne à partir du varech (ou goémon), soit sur la Méditerranée à partir des espèces *salsola* et *salicornia*. Toutes ces plantes contiennent du sodium sous forme de sels organiques : acétate, oxalate et tartrate pour l'essentiel.

Le procédé de fabrication comprenait les phases suivantes :

- après récolte, séchage au soleil sur des claies
- brûlage des plantes sur des grilles et recueil des cendres
- lavage à l'eau des cendres pour en extraire la fraction soluble (lixiviation)
- filtration puis évaporation de la solution obtenue, aboutissant à la formation de *soude*

Comme pour les vins, les *soudes* naturelles se répartissaient en crus, les plus appréciées étant celles d'Espagne : Alicante, Carthagène, Malaga. Toutefois les verriers vénitiens et français (Saint Gobain), donnaient leur préférence à la soude de Narbonne. La teneur réelle de ces *soudes* en carbonate restait modeste : 15% pour la meilleure en France et guère plus en Espagne. Par ailleurs, compte tenu de leur mode de fabrication, elles se négociaient à un prix élevé. La France, eu égard à la rareté de ses sites exploitables et à l'importance de ses

besoins, demeurait un pays importateur, essentiellement d'Espagne, ce qui explique sa motivation ancienne à promouvoir une synthèse à partir du sel de mer (NaCl).

La première tentative intéressante dans ce sens, en 1777, est due à un bénédictin, le Père Malherbe, alléché par le prix de 2400 francs d'un concours proposé par l'Académie Royale des Sciences. Avec beaucoup de clairvoyance il choisit de partir non du chlorure mais du sulfate (ou sel de Glauber) en le traitant à chaud par un mélange pulvérulent de charbon et de fer pour obtenir, espérait-il, de la soude caustique (notre NaOH). Toutefois, et contrairement à son attente, une telle opération ne pouvait conduire, au mieux, qu'au sulfure.

En fait, pour cette entreprise dont il ignorait tout des aspects théoriques, Malherbe s'inspirait d'un ouvrage de Stahl traduit en français en 1766, le *Traité du Soufre*, dans lequel le chimiste allemand prétendait obtenir un "foie de soufre" à partir d'un sulfate par calcination en présence de charbon. Un peu naïvement son imitateur français pensait obtenir de la soude en extirpant le soufre du sel de Glauber.

Malherbe et ses concurrents immédiats n'aboutirent qu'à des échecs. La chimie semblait être tombée sur un os.

2 – LA FRANCE N'A PAS DE SOUDE MAIS LEBLANC A UNE IDÉE

La découverte de la soude factice a mis à la disposition des arts industriels un alcali puissant à bas prix dont la production ne connaît pas de limite, puisqu'elle a pour base le sel marin.

Jean-Baptiste Dumas

Nous avons déjà vu qu'au 18^{ième} siècle la médecine, la pharmacie et la chimie demeuraient étroitement liées. Cette fois c'est un médecin qui va relancer les recherches sur la *soude* artificielle (ou factice) : Nicolas Leblanc (1753 – 1806).

En 1780 il est au service du duc d'Orléans, le futur Philippe Égalité, en tant que médecin–chirurgien, mais dès 1784 il réfléchit à la possibilité d'extraire de la *soude* à partir du sel marin, très intéressé lui aussi par les 2400 francs toujours offerts par l'Académie des Sciences, faute de candidat sérieux. Pour se lancer dans l'aventure les compétences en matière de chimie ne lui manquent pas. En revanche, l'argent lui fait totalement défaut.

Pour son bonheur son "patron" le duc d'Orléans se pique de chimie, en amateur éclairé, et veut bien subventionner les recherches de son médecin à condition que celui-ci se place sous le contrôle d'un expert incontestable. Ce sera le chimiste Darcet. C'est ainsi que Leblanc commence son travail au Collège de France, dans le laboratoire de Darcet, intelligemment secondé par son préparateur, Dizé.

Dans une première série d'expériences, il reprend les manipulations de ses prédécesseurs. Comme eux il n'obtient qu'un peu de sulfure, beaucoup de déboires, et pas l'ombre d'un alcali.

Darcet est sur le point de transmettre un rapport défavorable au duc d'Orléans. Leblanc le supplie de lui accorder un délai de grâce. Aidé pour une fois par la chance, il est en train d'explorer une nouvelle voie de synthèse. En effet, en réalisant sa calcination (sulfate + charbon) sous un courant de CO₂ dans le but de doser le sulfure formé il observe, à sa surprise, l'apparition d'un peu de *soude*. Toutefois le rendement et l'emploi du CO₂ rendent impraticable l'industrialisation d'un tel procédé.

Sans se décourager, Leblanc choisit de remplacer le gaz carbonique par la craie (carbonate de calcium). Il réalise ainsi trois sortes d'essais :

- Par voie humide. C'est un échec total.
- Par voie sèche, à chaud, mais sans forcer la température. C'est un demi-échec.
- Par voie sèche à température plus élevée, jusqu'à fusion partielle des réactifs. C'est un succès. Leblanc obtient une masse grise à haute teneur en carbonate qui peut être épuré par lixiviation.

Il faut dire que pour ce troisième essai Darcet a rendu un signalé service à Leblanc en lui conseillant d'opérer dans un creuset réfractaire et non dans sa traditionnelle marmite en fonte.

On est en 1789 et Leblanc n'a qu'une idée en tête : monter sa fabrique, prouver que sa *soude* peut être obtenue en grande quantité à un prix très concurrentiel par rapport à la soude naturelle. Là encore il se heurte à l'obstacle qui le poursuivra toute sa vie : le manque d'argent.

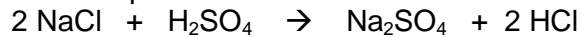
Encore une fois il se tourne vers le duc d'Orléans qui accepte de financer l'opération à condition qu'une véritable association d'intérêts soit établie devant notaire. Leblanc y apporte ses secrets de fabrication, Dizé ses compétences techniques et Son Altesse Sérénissime (ainsi le duc se désigne-t-il dans l'acte) une somme de 200.000 livres tournois, soit 170.000 francs.

Et c'est reparti. En 1791 la première usine de soude artificielle sort de terre à côté du port de Saint Denis, en bord de Seine. Elle arrive à point nommé. Les remous révolutionnaires tarissent peu à peu les importations de *soudes* étrangères, notamment

espagnoles. Or dès 1792 Saint Denis produit de 200 à 300 Kg de *soude* par jour, sans parler du sel ammoniac⁴ (NH₄Cl). Il s'agit incontestablement d'une jolie prouesse en matière de développement industriel (passage direct du laboratoire à l'unité de production).

Le procédé de fabrication peut être résumé de la façon suivante :

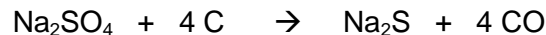
1 – traitement du sel marin par le vitriol selon la réaction découverte par Glauber :



L'acide chlorhydrique ainsi obtenu apparaissait comme un déchet particulièrement encombrant. Seule une partie pouvait être valorisée par combinaison avec l'ammoniac⁴ pour donner du sel ammoniac (ou chlorure d'ammonium, NH₄Cl).

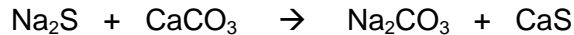
2 – calcination. Le mélange pulvérulent : sulfate de sodium, charbon, craie (rapports en poids 1 / 1 / 0,5) est mis à "cuire" dans un four à réverbère vers 900°C. Régulièrement le milieu réactionnel, plus ou moins pâteux, est remué à l'aide d'un ringard ; il s'en échappe des flammèches, très utiles afin de conduire convenablement la réaction pour un œil exercé.

A ce stade se développent deux réactions concomitantes. D'une part la réduction du sulfate en sulfure :



(l'oxyde de carbone s'enflamme spontanément à l'air, d'où l'apparition des fameuses flammèches)

D'autre part la double décomposition entre le sulfure de sodium et le carbonate de calcium :



3 - après refroidissement, le produit brut est épuré par lixiviation puis cristallisé en *soude*.

Leblanc a réalisé son rêve et son avenir semble assuré. Hélas, le 6 novembre 1793, Son Altesse Sérénissime qui se croyait pourtant à l'abri de ce désagrément après avoir voté la mort de son cousin Louis XVI, monte à son tour sur l'échafaud.

En un instant la vie de Leblanc bascule. Son usine de Franciade (nom dont on avait affublé Saint Denis), réputée la propriété du feu duc d'Orléans, est placée sous séquestre, les matières premières, les produits, le matériel jusqu'aux chevaux, vendus⁵, les ouvriers dispersés.

Les conséquences de cette opération de basse politique ne se firent pas attendre. Quelques mois plus tard, aucune importation n'étant plus possible compte tenu des événements, la République s'aperçoit qu'elle manque cruellement de soude.

Pour faire face à cette inquiétante pénurie, le Comité de Salut Public s'avisa de faire appel au civisme en demandant aux citoyens concernés de lui faire part de leurs lumières en matière de *soude* artificielle. Shée, son ancien collaborateur, prévient immédiatement Leblanc et sa supplique apparaît aujourd'hui comme de l'humour au second degré : « J'imagine que tu es parfaitement au fait de cette affaire, et ton patriotisme t'aura suggéré sur le champ, j'en suis sûr, le sacrifice de ton secret, fruit de tes longues et laborieuses recherches. » En effet, au cours de ces douces années, l'absence de civisme conduisait droit sous le couperet du « rasoir national » selon l'expression imagée du *Père Duchêne*.

On vit alors un tas de pauvres diables qui savaient, croyaient savoir ou redoutaient de savoir quelque chose sur le sujet, se mettre à table avec une touchante spontanéité. Parmi eux on peut citer Alban, Malherbe, Athénas, Chaptal, Bérard, Guyton de Morveau, Carny, Ribeaucourt, Souton et Valentino. Personne n'aurait pu imaginer qu'il y avait tant de "sachants" en matière de

soude artificielle ! Mais seules les révélations de Leblanc apparurent de première importance. Par contre-coup ce dernier perdait sa seule fortune : ses secrets de fabrication.

3 – SPLENDEURS DE LA SOUDE ET MISÈRES DE LEBLANC

Les fabriques de soude, fondées sur l'emploi du procédé de Nicolas Leblanc ont constitué les véritables écoles pratiques de l'industrie chimique moderne.

Jean-Baptiste Dumas

Après le dépeçage de son usine de Saint Denis et la divulgation de son mode opératoire, Leblanc se retrouve pratiquement à la rue. Il va vivre de ce que nous appellerions des petits boulots : mission minéralogique en Aveyron, régisseur des poudres et salpêtres, rapporteur de la commission des Hôpitaux (il est médecin de formation) et même...émailleur. Cependant le plus pénible pour lui fut d'être contraint, au mois de brumaire an III (décembre 1794 style esclave), de procéder à l'inventaire du laboratoire de Lavoisier, un maître qu'il vénérât, en vue de la vente de ses appareils.⁶ Commence aussi pour lui une longue et pénible procédure en vue de se voir accorder au moins un début de dédommagement pour le préjudice qu'il a subi. En fait il n'y parviendra jamais. Le Ministre de l'Intérieur lui accordera 3000 francs à titre de récompense en mars 1799 ; il ne touchera que 600 francs. Tous les prétextes sont bons pour ne pas le payer : la guerre, l'état des finances, les changements du personnel politique, les finasseries administratives. Leblanc se suicidera le 16 janvier 1806.

Pendant que Leblanc se débattait sans succès pour obtenir une toute petite partie de son dû, le fruit de son travail n'était pas perdu pour tout le monde, loin s'en faut. Dès le début du 19^{ième} siècle, la seule région parisienne produisait 22 tonnes de *soude* artificielle par jour. Viendront ensuite (1805) les usines de Rouen, Marseille et Lille.

Les Anglais, qui eux considéraient Leblanc comme un véritable bienfaiteur, se lancèrent dans cette grande aventure industrielle avec le talent qu'on leur connaît. Ainsi, dès 1855 ils atteignaient la production record de 150.000 tonnes/an de *soude* Leblanc soit environ deux fois plus que les Français. Il n'est pas exagéré de dire, à la suite de Dumas, que la prospérité de l'industrie chimique du 19^{ième} siècle s'est édifiée en grande partie grâce à la réussite du procédé de Nicolas Leblanc qui demeurera sans concurrent sérieux pendant plus de 70 ans.

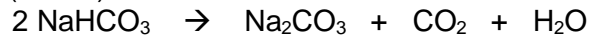
Il sera détrôné, à partir de 1870 par le procédé à l'ammoniac d'Ernest Solvay (1838 – 1922) présentant trois avantages économiques essentiels :

- Sa réalisation à une température modérée
- L'utilisation d'ammoniac alors excédentaire (eaux ammoniacales des usines à gaz)
- Le recyclage important des sous-produits

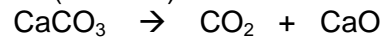
Il consiste à traiter par le gaz carbonique une solution aqueuse de chlorure de sodium et d'ammoniac pour obtenir du bicarbonate de sodium qui, peu soluble, précipite :



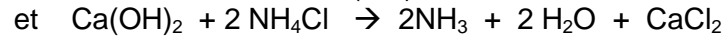
Le bicarbonate est calciné pour donner le carbonate (*soude*) :



Le CO_2 nécessaire s'obtient par chauffage du carbonate de calcium (ou craie) :



Quant à l'ammoniac, il est régénéré à partir de CaO et NH_4Cl :



Tout cela peut paraître un peu complexe au néophyte mais le résultat global est d'une simplicité renversante. Solvay réussit le miracle de fabriquer de la *soude* à partir du sel marin et de la craie, le rêve inaccessible des chimistes du 18^{ième} siècle et son procédé reste encore d'actualité. Cependant, contrairement à Leblanc qui put industrialiser sans difficulté son mode opératoire, il se heurta durant 10 ans, de 1861 à 1872, à des problèmes ardu de développement. Heureusement il parvint à mener à leur terme les modifications et les perfectionnements indispensables, sans trop de soucis financiers, son père étant lui-même industriel.

Pour ce qui concerne Leblanc, ce n'est qu'en 1856, à titre posthume, que son titre d'inventeur de la *soude* artificielle lui fut officiellement reconnu par le second Empire, à la suite d'un rapport particulièrement élogieux et circonstancié de Jean-Baptiste Dumas. Cette fois le gouvernement ne se contenta pas de bonnes paroles et attribua à ses enfants une rente viagère afin de marquer la reconnaissance du pays pour l'œuvre mémorable de leur père.

NOTES

1. Du mot natron dérivent l'autre nom du sodium, le natrium, et son symbole, Na.
2. Par un retour de l'histoire assez exceptionnel en chimie, les USA ont relancé ces dernières années l'extraction de la soude naturelle à partir de certains lacs salés pour près de trois millions de tonnes par an.
3. *Un acide, une base ou un sel réagissent en général sur un sel lorsqu'il peut se former, dans les conditions de l'expérience, un acide, une base ou un sel insolubles ou volatils.*
4. L'ammoniac (NH_3) était alors produit par "distillation" sèche des matières animales.
5. Cette vente rapporta 120.818 francs et 42 centimes.
6. On connaît ainsi, du moins pour ce qui concerne ses instruments de travail, le produit de la tête de Lavoisier : 7.267 livres et 16 sols.