

Section de l'Ingénieur



L. GUILLET

L INDUSTRIE
DES
ACIDES MINÉRAUX

G LTHIER-VILLARS,

MASSON & C^{IE}

ENCYCLOPÉDIE SCIENTIFIQUE

DES

AIDE-MÉMOIRE

PUBLIÉE

SOUS LA DIRECTION DE M. LÉAUTÉ, MEMBRE DE L'INSTITUT

GUILLET — Industrie des Acides minéraux

1

*Ce volume est une publication de l'encyclopédie
scientifique des Aide-Mémoire : L. ISLER, Secrétaire
Général, 20, boulevard de Courcelles, Paris.*

N° 300 B.

ENCYCLOPÉDIE SCIENTIFIQUE DES AIDE-MÉMOIRE

PUBLIÉE SOUS LA DIRECTION

DE M. LÉAUTÉ, MEMBRE DE L'INSTITUT.

L'INDUSTRIE
DES
ACIDES MINÉRAUX

PAR

LÉON GUILLET

Ingénieur des Arts et Manufactures

Licencié ès-sciences

Professeur de Technologie chimique au Collège libre
des Sciences sociales.



PARIS

GAUTHIER-VILLARS

IMPRIMEUR-ÉDITEUR

Quai des Grands-Augustins, 55

MASSON ~~et G^o~~, ÉDITEURS,

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

Boulevard Saint-Germain, 120

(Tous droits réservés)

INTRODUCTION

Avant de commencer l'étude de l'industrie des acides minéraux, il est utile de jeter un coup d'œil général sur l'état actuel des industries chimiques; nous allons voir rapidement de quelles richesses disposent les divers pays et comment ils en ont profité.

France. — La France a occupé le premier rang dans l'industrie chimique pendant de longues années. Ses salines, les mines de pyrites de fer de Sain-Bel (Rhône), matière première de l'industrie de l'acide sulfurique, les mines de phosphates de la Somme et du Pas-de-Calais, formaient des richesses incontestables. De plus, la dispersion sur le territoire de mines de charbon, sinon abondantes du moins suffisantes, la situation avantageuse de certains de nos ports de mer, la multiplication de nos voies de communication n'ont pas peu contribué à cette prospérité de l'industrie chimique.

Enfin, les ingénieurs formés par nos écoles étaient alors très suffisants pour introduire, dans

les procédés employés, les progrès mécaniques réclamés par ceux-ci. C'est en France que ces anciennes maisons, qui sont la gloire de notre industrie, la Compagnie de Saint-Gobain, Chauny et Cirey, les établissements Malétra, Péchiney et bien d'autres, se sont développées, que le procédé Leblanc pour la fabrication de la soude a subi ses principaux perfectionnements; c'est en France que l'industrie de la soude à l'ammoniaque a pris son véritable essor; c'est en France que se sont perfectionnés les procédés pour la fabrication du chlore. Malheureusement cet état prospère n'existe plus, il serait puéril de le nier.

Examinons donc cette situation.

Si l'on consulte le *Bulletin statistique des Douanes*, l'on voit que les importations ont augmenté rapidement, tandis que les exportations se sont maintenues à peu près constantes.

La grande industrie chimique a gardé son rang et l'on peut même dire qu'elle s'est profondément occupée des perfectionnements les plus récents, notamment de l'électrolyse.

L'industrie des engrais est extrêmement prospère et nous occupons à ce point de vue la tête de toutes les nations.

L'industrie des petits produits inorganiques présente de très nombreuses lacunes; quelques fabrications n'existent même pas du tout, telles

sont la fabrication du brome, des sels de chrome, des composés d'arsenic ; un certain nombre sont absolument insuffisants pour la consommation nationale, tel est le cas de l'industrie des sels de baryum.

Dans l'industrie organique, c'est, en général, un état très alarmant qui caractérise les fabrications.

L'industrie des matières colorantes est en pleine décadence, malgré les belles recherches qui ont été faites dans les laboratoires de nos usines.

L'industrie des parfums artificiels est plutôt prospère ; née d'hier, elle vient en quelque sorte seconder l'industrie des parfums naturels si considérable en France.

Mais l'industrie des petits produits organiques est de faible importance, sauf celle de la distillation du bois.

En résumé, certaines parties sont dans une situation très mauvaise. Quelles en sont les causes ?

Il faut d'abord indiquer le mépris du capitaliste pour l'industrie, et plus particulièrement encore, pour l'industrie chimique. Les sociétés financières elles-mêmes, qui prétendent se faire les protectrices de notre commerce et de notre industrie, ne font rien pour eux. D'autre part, des syndicats se sont formés qui nuisent au dé-

veloppement des fabrications, en se rendant absolument maîtres des marchés, en abaissant ou en haussant les cours suivant les circonstances, ruinant parfois des usines qui se montent.

La question des transports et des régimes douaniers jouent également un rôle très important dans le mouvement industriel ; comme nous le verrons, elle apporte souvent des entraves aux rapports commerciaux.

Enfin, pendant un long espace de temps, nous n'avons pas eu cette armée de chimistes nécessaires aux recherches exigées par toute industrie naissante et notamment par celles qui ont comme base la synthèse chimique.

Je m'empresse d'ajouter que, grâce à la demande qu'adressa M. Lauth, à la suite de l'Exposition de 1878, au ministère du Commerce et qui, si elle ne fut pas entendue par ce dernier, fut prise en considération par le Conseil municipal de Paris et aboutit à la création de l'École de physique et de chimie, grâce au dévouement de M. le professeur Haller qui créa l'Institut chimique de Nancy, grâce aussi au savant éminent que fut M. le professeur Friedel, lequel fonda l'Institut chimique de l'Université de Paris, nous avons cette pléiade de jeunes chimistes demandée par l'industrie.

Celle-ci saura-t-elle en profiter ? Il faut l'espérer. Un mouvement s'est, en effet, créé qui

semble ouvrir à ces jeunes gens des portes qui leur semblaient absolument fermées.

Si l'État veut bien faire des concessions, si les capitalistes se montrent moins méfiants et si les industriels comprennent que les recherches de laboratoire ne peuvent être que d'une grande utilité pour le progrès même de leurs affaires, on peut espérer que la France verra renaître l'ère de prospérité qu'elle a traversée.

Allemagne. — Si l'on vient à examiner la situation en Allemagne, on remarque tout de suite le mouvement inverse de celui qui s'est créé en France.

L'industrie chimique allemande est restée stationnaire durant la première moitié du siècle dernier. Ce n'est que lorsque Liebig eut donné, à l'enseignement de l'Université, ce mouvement tout spécial qui s'est toujours accentué depuis et conduisit aux études industrielles et techniques, que l'on vit l'industrie chimique progresser rapidement.

La situation exceptionnelle de l'Allemagne, au point de vue gisements miniers (les mines de Stassfurt constituent une richesse immense) et au point de vue voies de communication, a contribué tout spécialement au progrès rapide. La grande industrie chimique y est assise sur des bases extrêmement solides; l'industrie des engrais s'y est développée très rapidement et a ac-

quis, avec les sels de potassium, une très grande importance. Quant à la petite industrie inorganique, nul n'ignore qu'elle y atteint son apogée. Les laboratoires français ont bien souvent recours aux maisons allemandes pour avoir certains produits.

Du côté de l'industrie organique, la situation est plus brillante encore. L'industrie du goudron de houille et des matières colorantes y a atteint un développement considérable, bien que les premières découvertes y ayant trait eussent été faites en Angleterre et en France. Dans son introduction au catalogue de l'exposition chimique allemande, Witt donne, comme raison de ce développement, l'épanouissement du cercle des recherches scientifiques et dans l'association des travaux scientifiques avec l'industrie.

Il faut ajouter que le chimiste jouit en Allemagne d'une tout autre considération qu'en France; ses rémunérations sont généralement élevées et il lui est ordinairement réservé une part de bénéfice dans les découvertes qu'il fait.

En résumé, l'Allemagne a conquis un terrain considérable dans le domaine des industries chimiques et cela bien plus par suite des sacrifices qu'elle a su faire dans les recherches de laboratoire que par suite des richesses qu'elles possèdent.

Angleterre. — Le commerce extérieur de l'Angleterre indique très nettement le malaise dont est atteinte son industrie chimique; ses exportations diminuent d'une façon en quelque sorte constante.

Et cependant aucune nation ne possède de richesses coloniales supérieures aux siennes, nulle n'est mieux partagée sous le rapport charbon.

A quoi tient donc cet état? Comment se fait-il que, principal producteur du goudron de houille et de ses dérivés pendant un long espace de temps, elle ait vu ruiner, pour ainsi dire, son industrie des colorants artificiels? Ceci a pour cause, d'une part, le manque complet de chimistes compétents, et, d'autre part, l'erreur dans laquelle sont tombés les industriels anglais qui, eux aussi, pensaient pouvoir se passer des secours de la science.

Comme en France, on a crié « gare! », comme en France, il a été créé un mouvement qui a eu pour conséquence la création de laboratoires techniques et industriels, notamment l'Institut chimique de Londres.

Mais l'influence de ces fondations, d'ailleurs récentes, ne s'est point encore fait sentir.

Amérique. — L'Amérique n'est entrée en ligne de compte que depuis peu de temps. Elle possède des richesses minières suffisantes pour lui permettre de jouer un rôle important dans

l'industrie chimique. Elle a notamment des exploitations salines d'une importance considérable. Enfin elle possède une richesse incontestable et sur laquelle nous n'avons pas encore assez attiré l'attention : ce sont les chutes d'eau. Avec ces méthodes toutes récentes que l'on englobe sous le terme d'électrochimie, on peut craindre qu'elle ne monopolise un jour certaines fabrications. Les usines de soude, de chlorate de potasse, de carborundum, situées aux chutes du Niagara, sont déjà importantes.

Tout fait donc présager un avenir certain pour ce pays dans l'industrie chimique inorganique.

Quant à l'industrie organique, elle n'existe pas pour ainsi dire. M. le professeur Haller, qui eut l'occasion d'étudier l'industrie chimique américaine au moment de l'Exposition de Buffalo, a analysé, dans son rapport officiel sur cette Exposition ⁽¹⁾, le mouvement considérable qui s'est développé dans ces régions en vue du développement des études de laboratoire.

Il conclut en disant que, malgré le côté positif donné à cet enseignement, il est à penser que ce mouvement aura une grande influence sur le développement de certaines fabrications.

Autres pays. — *La Russie n'a pas vu s'effectuer un grand développement dans son in-*

(1) HALLER. — *L'Industrie chimique*. Baillière, éditeur.

dustrie chimique. Seules, l'industrie minière et surtout l'industrie du pétrole y ont pris une extension particulière.

Cependant l'industrie de la soude et même de la soude électrolytique y a pris une certaine importance.

La Suisse jouit comme l'Amérique et la France d'une supériorité incontestable sur les autres nations, par suite des nombreuses et importantes chutes d'eau qu'elle possède. Plus l'industrie électrochimique se développe, plus la production et le nombre des usines se multiplient dans ce pays.

La Suède et la Norvège occupent une place toute spéciale dans l'industrie chimique avec l'industrie du bois et, partant, l'industrie du papier qui y sont très développées.

Quant à l'Espagne et à l'Italie, elles n'ont d'importance que par les gisements miniers qu'elles possèdent.

Résumé. — Dans l'état actuel des choses, quatre nations se partagent surtout la fabrication des produits chimiques, ce sont : l'Allemagne, la France, l'Angleterre et l'Amérique. Les autres pays n'ont pas actuellement grande importance au point de vue qui nous occupe.

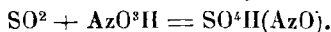
CHAPITRE PREMIER

L'INDUSTRIE DE L'ACIDE SULFURIQUE AU POINT DE VUE TECHNIQUE

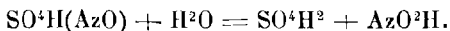
Théorie chimique. — Le principe de la fabrication de l'acide sulfurique repose essentiellement sur l'oxydation du gaz sulfureux par l'intermédiaire des composés de l'azote. Je ne puis entrer ici dans la discussion des diverses théories émises sur la formation de l'acide sulfurique.

Je rappellerai seulement la théorie de M. le professeur Lunge et de M. Sorel, qui est celle généralement admise.

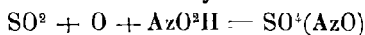
L'acide sulfureux au contact de l'oxygène donne le sulfate acide de nitrosyle



Ce sulfate acide de nitrosyle est décomposé par l'eau et fournit la réaction

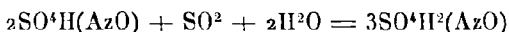


Cet acide azoteux donne avec SO^2 et oxygène du sulfate acide de nitrosyle



qui est de nouveau décomposé par l'eau.

Enfin ce sulfate est également décomposé par l'acide sulfureux et l'eau en donnant de l'acide sulfurique :



Ce dernier produit rentre dans la réaction.

Ce sulfate acide de nitrosyle se forme en beaux cristaux dans l'expérience de laboratoire qui consiste à envoyer dans un grand ballon des courants de bioxyde d'azote, de gaz sulfureux et d'air en présence d'un peu d'eau.

Historique. — Les premières chambres de plomb pour la fabrication de l'acide sulfurique furent établies en 1746 à Birmingham. En 1749, une autre usine fut élevée sur la côte nord de l'Écosse. En Allemagne, la première chambre de plomb fut montée à Cassel, en 1820.

Comme dates importantes de l'industrie de l'acide sulfurique, nous rappellerons les suivantes :

En 1818, substitution de la pyrite au soufre, par Hill, à l'usine de Deptford.

En 1833, même substitution en Autriche ; puis en 1835, en France. C'est à cette époque que MM. Perret créèrent leur four.

En 1836, généralisation de l'emploi des pyrites en Angleterre et en Allemagne.

En 1865, on monte la première tour de Gay-Lussac (dont l'invention remonte à 1827) à Frei-

berg. Enfin, en 1861, on élève le premier Glover dans une usine de Newcastle.

Fabrication. — La fabrication de l'acide sulfurique comporte trois phases successives :

A la première, on obtient, dans de vastes chambres recouvertes de plomb, de l'acide faible marquant 52 à 53° B. et une partie marquant 60° B.

A la seconde, on concentre cet acide dans de vastes cuvettes en plomb et l'on obtient un acide à 60° B.

A la troisième, l'acide 60° B. est chauffé dans des vases spéciaux que nous étudierons et est amené à 66° B.

Une partie de l'acide sulfurique est consommée à 52, 53 ou à 60° dans l'industrie, notamment pour la fabrication des superphosphates.

Nous étudierons chaque partie de la fabrication d'une façon succincte en donnant les derniers progrès accomplis dans chaque phase.

Une fabrique d'acide sulfurique 52-53° B. comprend les quatre principaux appareils suivants :

1° Un four ; 2° une tour de Glover ; 3° les chambres de plomb ; 4° une tour de Gay-Lussac.

Four. — Le four a pour but de produire l'acide sulfureux nécessaire à la réaction ; très souvent, il sert également à produire le mélange gaz sulfureux et acide azotique. A cet effet, un récipient contenant l'acide azotique est disposé à l'intérieur.

Nous ne nous étendrons pas pour le moment sur la construction de ces fours ; nous y reviendrons dans le chapitre consacré à l'acide sulfuréux.

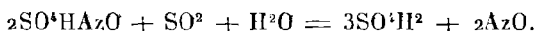
Le mélange gazeux passe, en sortant du four, dans de grandes chambres, où il se débarrasse des poussières et arrive au deuxième appareil qui est le Glover.

Glover. — Le Glover est une tour dont les parois intérieures sont constituées par des plaques de plomb ; on protège ces parois par des briques siliceuses dont l'épaisseur va en diminuant, au fur et à mesure que l'on s'élève. L'intérieur de la tour est remplie de silex dans le bas et de coke dans le haut.

Nous verrons tout à l'heure qu'à la fin de la fabrication, on a de l'acide dans les chambres marquant 52° B. et que, dans un autre appareil, que l'on nomme la tour de Gay-Lussac, on a de l'acide à 60° B., mais contenant du sulfate acide de nitrosyle. Il est donc nécessaire : 1° de concentrer l'acide à 52° ; 2° de purifier l'acide à 60° du Gay-Lussac.

Ces deux acides sont montés par l'intermédiaire d'appareils spéciaux, qu'on nomme pulsomètres, au sommet de la tour de Glover, dans deux récipients distincts et s'écoulent en filets très dispersés sur le coke. De plus, une bonbonne d'acide azotique permet l'écoulement de la quantité né-

cessaire aux réactions chimiques (si le produit n'a déjà été introduit dans le four). Voici alors l'effet produit : 1° L'acide sulfureux, arrivant à une température d'environ 300°, produit une dessiccation partielle de l'acide à 52° B. et la vapeur dégagée part avec le gaz ; 2° l'acide 60° B. se trouvant dilué dans l'acide des chambres, le sulfate de nitrosyle qu'il contient est dans des conditions telles qu'il peut être décomposé par SO² suivant la formule :



Le bioxyde d'azote retourne dans les chambres et rentre dans le cycle des opérations :



En résumé, la tour de Glover sert : 1° à dénitrifier ; 2° à concentrer.

Chambres de plomb. — Du Glover, les gaz se rendent aux chambres de plomb, qui sont, en somme, de vastes chambres à réaction.

Elles comprennent une charpente extérieure soutenant des feuilles de plomb, lesquelles sont soudées entre elles au chalumeau à gaz oxyhydrique.

Les gaz arrivent dans la première chambre, qui est de beaucoup la plus grande. Ils y rencontrent des jets de vapeurs qui ont pour but de faciliter la réaction. C'est dans la partie centrale de cette chambre, où la température est assez

élevée, que se forme le sulfate acide de nitrosyle, qui se dissout dans l'acide sulfurique.

Au contraire, sur les parois, la température étant plus basse, la vapeur d'eau se condense et dédouble le sulfate de nitrosyle.

Cette réaction se produit encore mieux dans le tuyau de communication de la première et de la deuxième chambre, par suite du refroidissement et du brassage des gaz.

Les réactions se complètent et s'achèvent dans la troisième. Là il n'y a pas de vapeur d'eau à arriver; il y a surtout condensation de l'acide formé;

Tour de Gay-Lussac. — Enfin, les gaz passent dans le Gay Lussac, qui est une tour garnie de feuilles de plomb et de coke. On y fait tomber un peu d'acide sulfurique à 60° venant du bas du Glover. Cet acide a pour but de dissoudre les produits nitrés, ce qui évite une perte considérable.

Résumé. — Une installation fabriquant l'acide sulfurique par les chambres de plomb comprend :

- 1° Un four produisant l'acide sulfureux;
- 2° Un Glover, servant à dénitrifier l'acide du Gay-Lussac et à concentrer une partie de l'acide des chambres;
- 3° Des chambres de plomb où se passent les réactions donnant l'acide sulfurique;
- 4° Un Gay-Lussac, servant à condenser les produits nitreux.

Le rôle de chaque appareil étant ainsi parfaitement défini, nous examinerons les progrès effectués dans cette fabrication.

Progrès récents apportés au procédé dit des chambres de plomb. 1° **Fabrication de l'acide à 52° B.** *Matières premières employées.*

— Le soufre est moins employé qu'autrefois; cependant on s'en sert toujours pour obtenir l'acide sulfurique chimiquement pur et surtout celui ne contenant pas d'arsenic, lequel est demandé, non seulement pour la pharmacie, mais encore par l'industrie électrique, pour les accumulateurs.

D'autre part, le point culminant, qu'a fort bien mis en vue le magistral rapport de M. Pieron au dernier Congrès de Chimie (1), c'est la tendance que l'on a de partir de produits tels que ce soit le résidu du grillage, qui représente une valeur et non point l'acide sulfureux dégagé et employé à la fabrication de l'acide sulfurique.

C'est ainsi que la blende et les pyrites cuivreuses sont de plus en plus usitées.

Nous verrons que deux usines en France utilisent la blende.

Nous donnons le plan et la coupe d'une installation d'acide sulfurique à la blende. Ces figures ont été données par M. Hasenclever dans la *Chemische Industrie*, en 1898 (fig. 1 et 2).

(1) *Moniteur scientifique*. — Septembre 1900.

Perfectionnements dans les fours. — Nous

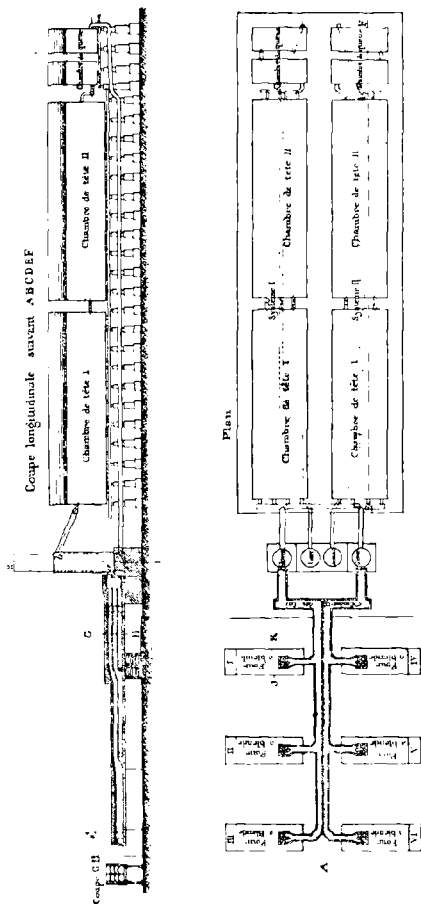


Fig. 1 et 2 — Coupe et Plan de l'ensemble d'une fabrique d'acide sulfurique.

les étudierons à propos de l'acide sulfurique.

Dans le Glover. — Il n'y a aucun perfectionnement à signaler.

Chambres de plomb. — Quatre essais, dont quelques-uns ont donné d'excellents résultats, sont à signaler.

a) Les chambres concentriques de M. Delplace (fig. 3).

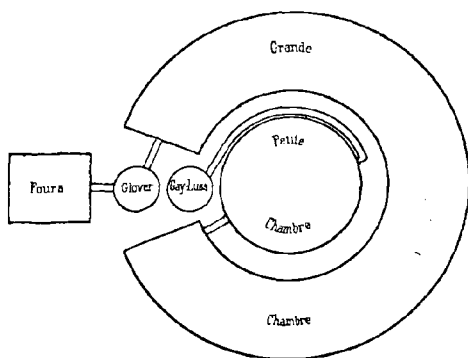


Fig. 3. — Chambres concentriques de Delplace.

Cette disposition entraîne, pour les chambres, une forme circulaire, elles sont munies de siphons destinés à accélérer le mouvement de la masse gazeuse.

Celles de l'usine de la Société des produits chimiques de l'Ouest, à Hennebont, cubent 6 500 mètres. Le résultat serait la production de 6^{kg},52 acide par mètre cube de chambre avec une très faible consommation d'acide azotique.

b) Les chambres tangentielles de M. Meyer.

Elles sont formées d'un cylindre de très gros diamètre. Les gaz arrivent par la partie supérieure suivant la direction de la tangente et sortent par la partie inférieure au centre; ils décrivent, par conséquent, un très long chemin; le rendement est donc meilleur.

Le résultat obtenu est de 5^{kg},5 à 5^{kg},9 d'acide 52° produit par mètre cube de chambre.

c) Emploi des tours intermédiaires.

Cet emploi est dû à M. le professeur Lunge dont le nom est intimement lié à l'histoire de l'industrie de l'acide sulfurique. Il est basé sur ce fait que, dans le Glover, il se produit déjà une grande partie de l'acide sulfurique. On a pensé qu'en interposant des colonnes entre les chambres, on pourrait avoir un meilleur rendement. Les chiffres suivants, empruntés au rapport de M. Pierron, le montrent bien :

Cube de chambres correspondant au grillage de 1 kilogramme de soufre	
Avant l'adjonction des tours	Après l'adjonction des tours
1 ^m 3, 8	1 ^m 3, 16
1, 41	1, 20
1, 45	1, 20
1, 63	1, 06

On peut dire qu'à l'heure actuelle, toutes les

grandes usines qui se montent emploient ces tours intermédiaires.

d) Suppression complète des chambres.

On a cherché à supprimer complètement les chambres et à les remplacer par des tours.

M. Pierron cite un essai fait à la dynamiterie de Villafranca qui n'a pas réussi.

Gay-Lussac. — Rien à signaler.

En résumé, si l'on étudie les progrès effectués dans ces derniers temps pour la fabrication de l'acide sulfurique 52° B., l'on voit que :

1° On cherche de plus en plus à partir d'une matière telle que le produit de la combustion ait une véritable valeur. D'où diminution de la valeur de SO_2 , c'est-à-dire de la matière première de la fabrication de l'acide sulfurique ;

2° Modifications dans la forme et la disposition des chambres conduisant à une augmentation de rendement.

2° Concentration de l'acide 52-53° B. en acide 60° B. — Cette concentration a lieu dans des chaudières en plomb ; c'est le procédé le plus économique, car le plomb n'est attaqué que par l'acide marquant 63° B. Ces appareils de concentration sont toujours composés de quatre ou cinq bacs successifs, disposés en cascade. Mais ils diffèrent par le mode de chauffage. Ou bien les flammes viennent lécher la surface du liquide, ce qui fournit une meilleure utilisation de la chaleur,

mais a souvent l'inconvénient de donner des impuretés à l'acide; ou bien ces flammes passent en dessous des cuvettes. Dans ce cas, la dépense en combustible est plus grande.

Quelquefois, comme à l'usine de Duisburg, on chauffe au moyen de serpentins.

3° Concentration finale. — Concentration de l'acide à 60° B. en acide à 66° B.

Cette concentration peut être opérée dans des appareils en verre, en platine, en platine-or, en platine-fonte, en porcelaine, en lave de Volvic et par des procédés spéciaux.

Nous étudierons succinctement chaque sorte d'appareils en indiquant leurs avantages et leurs inconvénients.

Appareils en verre. — En France, cette concentration dans des appareils en verre n'a lieu que dans les usines qui fabriquent l'acide sulfurique pur pour laboratoires ou usages pharmaceutiques. La distillation se fait dans des cornues en verre, chauffées sur bain de sable.

Ces appareils en verre sont surtout employés en Angleterre où le combustible coûte peu, car la dépense de ce côté est très élevée.

Appareils de platine. — Ils ont été à un moment de beaucoup les plus répandus. Mais le cours du platine ayant augmenté rapidement, un certain nombre de maisons se sont empressées de les revendre avec gros bénéfices.

Ces appareils se composent d'une cuve qui est chauffée par un foyer quelconque. Cette cuve est recouverte d'un chapiteau qui est soit en plomb, soit en platine. Les premiers de ces appareils sont dus à l'importante maison anglaise Johnson-Matthey et C^{ie}. En général, l'acide sulfurique à 66° est extrait de la chaudière par un long siphon qui en permet le refroidissement.

Quant aux vapeurs qui s'échappent du chapiteau, elles sont condensées dans un serpentin ; car elles entraînent un peu d'acide sulfurique.

MM. Faure et Kessler, de Clermont-Ferrand, ont amené un grand perfectionnement dans la construction des appareils de platine en créant leur modèle. Il se compose d'une cuvette très basse en platine (*fig. 4*) sur laquelle se trouve une grande cloche en plomb, autour de laquelle circule de l'eau froide. Cette cloche repose sur les bords d'une couronne en plomb. Les acides faibles, condensés dans la cloche, s'écoulent le long des parois et viennent former joints hydrauliques avant de s'écouler au dehors.

Les appareils en platine présentent l'inconvénient d'une importante mise de fonds. De plus, il y a une certaine usure de l'appareil. M. Scheurer-Kestner a travaillé spécialement la question. Les conclusions de son étude ont été que :

1° Pour un acide à 98 $\frac{0}{0}$, il y a une perte de

1 gramme de platine par tonne d'acide concentré obtenu ;

2° A concentration égale, l'acide le plus pur est celui qui attaque le moins le platine ;

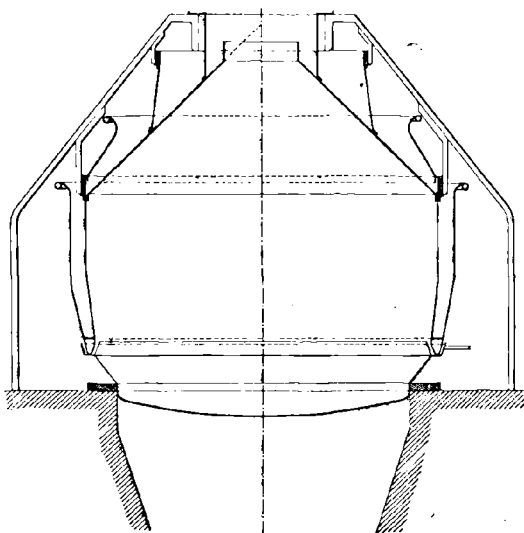


Fig. 4. — Appareils Faure et Kessler.

3° Un acide sulfurique impur, et contenant notamment des traces infinitésimales d'acide nitreux, attaque très rapidement le platine.

De plus, Hérœus a fait remarquer que l'attaque est très rapide et profonde là où la suie se dépose ou aux endroits qui ont reçu des coups de feu,

La dépense du combustible pour les appareils en platine est de 12 à 15 $\frac{0}{0}$ du poids de l'acide obtenu à 65° B. (Pierron).

Appareils platine-or. — Les principaux ont été construits par la maison Hércœus. Ces appareils, dont on a pu voir un modèle à l'Exposition universelle de 1900, sont obtenus de la façon suivante : d'une part, on fond des lingots d'or; d'autre part, on porte les barres de platine que l'on veut recouvrir d'or, à une température supérieure à celle de fusion de ce dernier métal et on coule l'or fondu sur le platine; il ne reste plus qu'à laminer.

Il y a environ le $\frac{1}{15}$ du poids de l'appareil en or. La dépense n'est plus ici que de 0^{sr},1 par tonne; d'où économie très sensible.

Appareils platine-fonte. — Ces appareils sont basés sur l'observation de Scheurer-Kestner que la fonte est d'autant moins attaquée par l'acide chaud que la concentration est plus élevée. Aux usines de Thann, l'acide arrive d'abord dans un vase en platine, puis se rend dans un appareil dont la cuvette est en fonte et le dôme en platine. De cette façon, l'usure du platine ne dépasse pas 0^{sr},15 par tonne.

Dans d'autres usines, on se sert seulement de trois cuvettes en fonte.

Dans ces conditions, la première dure 3 à 4

mois, la deuxième, 6 à 9 mois, la troisième, plus d'un an.

La dépense de fonte atteint 2^{fr},50 à 3 francs par tonne traitée.

Le grand avantage est d'immobiliser un capital *beaucoup moindre*.

Tous ces appareils exigent une dépense de combustible peu élevée.

Appareils en porcelaine. — Le premier appareil (*fig. 5*) est dû à M. Négrier et date de 1890. Il se compose essentiellement d'une série de cap-

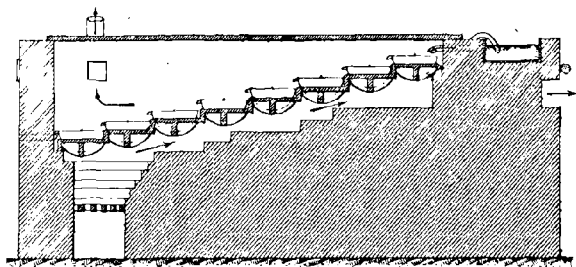


Fig. 5. — Appareil Négrier.

sules placées en cascades et chauffées sur bain de sable. Les vapeurs dégagées sont recueillies dans des condensateurs en plomb.

M. Benker a également donné un dispositif spécial dont on dit le plus grand bien. Les capsules sont chauffées par des foyers distincts et sont protégées par une couche de mastic spécial.

La dépense en combustible est de 15 % environ dans la fabrication de l'acide à 66° B.

Appareil en lave de Volvic. — Cet appareil est certainement l'un des plus importants et des plus répandus (fig. 6). Il est dû à M. Kessler, de Clermont-Ferrand et effectue la concentration par évaporation forcée au moyen d'air chaud.

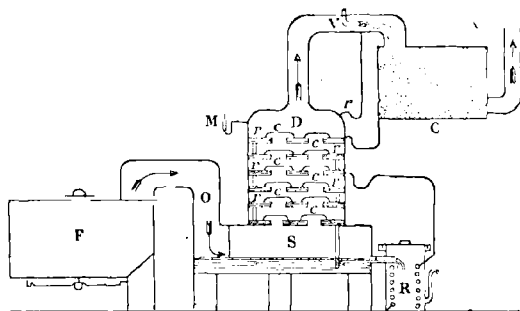


Fig. 6. — Appareil Kessler.

L'acide à concentrer est placé dans une auge S, construite en lave de Volvic. Cette auge nommée *saturex* est divisée par des chicanes, de telle sorte que les gaz chauds et presque secs, produits par le foyer F, et amenés par la conduite O, se trouvent plus longtemps au contact du liquide; ces gaz saturés d'humidité passent immédiatement dans le récupérateur situé au-dessus et formé de cases horizontales superposées, recouvertes de calottes de barbotage c; les plateaux

ainsi disposés rappellent ceux des colonnes Savalle. Ceux de la partie inférieure sont en grès et le compartiment de la partie supérieure est seul en plomb. La température ne dépassant jamais 100° dans ce compartiment, et la concentration de l'acide y étant très faible, l'attaque du plomb n'a pas lieu. Les gaz passent dans cette partie de l'appareil, abandonnent l'acide entraîné; celui-ci retombe dans le saturex par des tuyaux de rétrogradation.

Au sortir du récupérateur, les gaz se rendent dans une caisse C remplie de coke, qui forme filtre. De nouveaux tuyaux de rétrogradation permettent à l'acide entraîné de retomber en D. Le mouvement général est activé dans l'appareil au moyen d'une prise de vapeur située en V, enfin un manomètre M permet de se rendre compte de la pression régnant dans l'intérieur de l'appareil, l'acide concentré sort du saturex par un tuyau en porcelaine et arrive dans un réfrigérant R. Cet appareil s'est généralisé très rapidement et il donne, assure-t-on, les meilleurs résultats. Les avantages qu'il présente résident surtout dans le prix de l'appareil et la dépense de combustible. La consommation de charbon est, au maximum, de 8 à 10 kilogrammes pour la production de 100 kilogrammes d'acide à 66° en partant de l'acide à 52° ou acide des chambres. De plus, on ne produit plus de petits acides; la

main-d'œuvre est fort réduite, et la surveillance devient presque nulle.

La dépense en charbon est de 8 à 10 %, en coke ou 5 à 8 % en houille pour l'acide 66°.

Concentration par des procédés divers. — Il faut encore citer deux procédés de concentration :

1° Le procédé de M. le professeur Lunge qui consiste à avoir de l'acide monohydraté cristallisé par congélation et à essorer les cristaux ainsi obtenus ;

2° Le procédé de M. Blount, qui consiste à placer dans l'acide sulfurique que l'on veut concentrer un fil en platine et à y faire passer un courant électrique, tel que sa température se trouve portée à 150° au-dessus de celle de l'acide. Un fil de platine de 5 millimètres de diamètre, 77 centimètres de longueur, chauffé à 480° par un courant de 36¼ ampères, peut concentrer 24 kilogrammes d'acide en cinq heures.

On emploie le courant alternatif, sans quoi il y aurait dépôt de soufre et perte de platine.

Si l'on fait la comparaison au point de vue calorifique, on voit que ce mode de concentration exige une dépense de combustible cinq fois plus grande que les appareils en platine. Mais il présente l'avantage que les vases contenant l'acide n'étant plus chauffés, ne sont plus sujets à rupture.

Résumé. — Pour ce qui est de la concentration, nous voyons de grands perfectionnements qui ont pour résultat de diminuer :

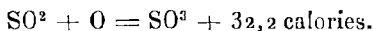
- 1° La dépense en combustible ;
- 2° L'usure des appareils ;
- 3° Le capital immobilisé.

CHAPITRE II

—

L'INDUSTRIE DE L'ACIDE SULFURIQUE OBTENU PAR LES PROCÉDÉS DE CONTACT

Principe. — On sait depuis fort longtemps que si l'on fait passer un mélange de 2 volumes d'anhydride sulfureux et de 1 volume d'oxygène sur de l'amiante platiné, c'est-à-dire de l'amiante enduit de platine très divisé, on obtient de l'anhydride sulfurique, d'après la réaction fort simple :



Cette réaction dégage 32,2 calories. De plus, elle n'a lieu qu'à une certaine température, de telle sorte qu'il faut chauffer au préalable le mélange gazeux. Par suite du dégagement de chaleur de la réaction, la température s'élève très rapidement. Enfin si cette température est trop élevée, la réaction inverse, c'est-à-dire la décomposition de l'anhydride sulfurique en acide sulfureux et oxygène a lieu. Cette réaction inverse se produit d'autant plus facilement que

la température est plus élevée, partant que le courant de gaz passant sur la mousse de platine est plus rapide ou que ces gaz sont plus concentrés. Voici, exposées en quelques mots, les difficultés que l'on rencontre dans la production industrielle de cette réaction :

1° Réaction inverse se produisant facilement :

2° Usure des appareils par suite de la forte température ;

3° Affaiblissement de la substance catalytique et, par conséquent, de la capacité de production des appareils.

Tous ces inconvénients ne proviennent que d'une seule et même cause : la surélévation de la température. Nous verrons tout à l'heure comment on peut l'éviter.

Historique. — Phillips, fabricant de vinaigre à Bristol, prit, en 1831, le premier brevet pour la fabrication de l'acide sulfurique par l'intermédiaire de la mousse de platine. En 1832, Döelreiner fit la même expérience. La même année, Magnus montra que le verre pilé jouissait des mêmes propriétés que la mousse de platine.

En 1833, Kuhlmann fit des essais à l'usine de Loos, près Lille, mais il trouva que la mousse de platine ne conservait pas assez longtemps son pouvoir catalytique.

En 1848, Schneider, remplace la mousse de platine par la pierre ponce portée au rouge.

En 1852, Wohler opère en prenant divers oxydes, tels que ceux de fer, cuivre, chrome. En 1875, la question est reprise systématiquement, d'une part, par Winckler en Allemagne, d'autre part, par Messel et Squire en Angleterre.

Le premier emploie l'amiante platiné, les seconds, la ponce platinée. Mais ce n'est qu'avec les études faites par la *Badische Anilin und Soda Fabrik* que la question tombe réellement dans le domaine industriel.

Description des procédés. — Les procédés actuellement employés dans l'industrie sont les suivants :

1° Procédé de la *Badische Anilin und Soda Fabrik* ;

2° Procédé de la maison Lucius et Bruning ;

3° Procédé de la *Verein Chemischer Fabrik* de Manheim ;

4° Procédé de l'*Actien Gesellschaft für Zink Industrie* ;

5° Procédé du docteur Rabe ;

6° Procédé Sébillot ;

7° Procédé de la société l'*Anhydride* (Brevets Raynaud-Pierron) ;

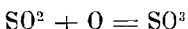
8° La compagnie de Saint-Gobain, Chauny et Cirey a également fait breveter et se trouve sur le point d'exploiter un brevet dans lequel la matière de contact est le résidu du grillage des pyrites. Les considérations qui arrêtent la com-

pagnie de Saint-Gobain sont absolument étrangères au procédé lui-même.

Nous analyserons très brièvement les procédés que nous venons de nommer (excepté le dernier sur lequel nous n'avons aucun détail) et nous étudierons ensuite spécialement le procédé de la *Badische Anilin und Soda Fabrik*.

Procédé de Meister, Lucius et Bruning (14 Mars 1898) (1). — Brevet pris au nom de la Compagnie Parisienne de couleurs d'aniline.

Nous avons déjà indiqué que la réaction :



n'a lieu que lorsque le mélange gazeux est porté à une certaine température (300 degrés environ) et que, de plus, la réaction se passe avec dégagement de chaleur.

Ce qui caractérise les brevets de la Compagnie parisienne de couleurs d'aniline c'est que la chaleur produite est utilisée pour chauffer le mélange gazeux avant son entrée en réaction.

D'après des renseignements récents, une entente aurait eu lieu entre la Compagnie parisienne des couleurs d'aniline et la B. A. u. S. F. et les deux brevets auraient été fondus en un seul.

Procédé de la Verein Chemischer Fabrik de Mannheim (8 août 1898). — Cette fabrique a

(1) Les dates données sont celles qui correspondent aux brevets français.

breveté l'emploi des oxydes de fer, de chrome, de cuivre ou un mélange de ces composés comme matières catalytiques.

Procédé de l'Actien-Gesellschaft für Zink Industrie (16 février 1899). — Cette société a breveté l'emploi d'une matière de contact préparée de la façon suivante : On mélange la solution platinique avec des sels solubles alcalins et alcalino-terreux, on porte à l'étuve ; une fois desséchée, la matière est réunie en grains.

Procédé du docteur Rabe. — Ce procédé, déjà exploité en plusieurs usines allemandes, est basé sur l'utilisation des gaz non combinés dans l'appareil de contact pour faire de l'acide sulfurique dans les chambres de plomb.

Nous avons dit que la température de la réaction inverse était très voisine de celle de la réaction de formation de l'anhydride sulfurique. Il arrive donc, lorsque l'on ne prend pas toutes les précautions nécessaires sur lesquelles nous insisterons ultérieurement, il sort de l'appareil de contact un mélange de SO^3 , SO^2 et O.

SO^3 est recueilli : le mélange $\text{SO}^2 + \text{O}$ restant est envoyé dans des chambres de plomb, pour être utilisé par le procédé ordinaire. On utilise ainsi tout l'acide sulfureux produit.

Procédé Sébillot (11 août 1898). — Dans le procédé Sébillot, on envoie un mélange de gaz sulfureux, d'air et de vapeur d'eau dans une

première colonne garnie de plaques en pierre de Volvic qui supportent du coke ou des oxydes métalliques. Les gaz passent dans cette colonne de haut en bas; ils se rendent ensuite dans une seconde colonne, qu'ils traversent de bas en haut. Cette seconde colonne est construite comme la première, mais elle est arrosée d'eau.

Procédé Raynaud-Pierron. — Dans ce procédé dont le brevet est très récent, on utilise comme corps catalytiques les oxydes purs de Tantale, Titane, Tungstène, Silicium, Molybdène, Zirconium, etc., tous oxydes acides réfractaires, obtenus à l'état pur et employés à l'état poreux.

Quant à l'opération même, elle est caractérisée par l'emploi de matières placées dans un tube et dont la richesse en mousse de platine va en augmentant de l'endroit où entrent les gaz au centre pour aller ensuite en décroissant de ce point à l'autre extrémité, par laquelle sortent les gaz; tout l'appareil est maintenu à une température constante. Cette façon d'opérer est basée sur le fait suivant: c'est que la chaleur dégagée dans la réaction dépend de la teneur de la masse catalytique en platine et est, dans de certaines limites, d'autant plus faible que le corps est plus chargé en platine.

En adoptant la disposition précédente, il arrive que les gaz riches, se trouvant en contact

avec une masse pauvre, se combinent en partie; le reste, rencontrant une masse de plus en plus riche, donne de l'anhydride et si la température de la réaction inverse est atteinte, il arrive que les gaz formés se combinent à nouveau dans la seconde partie du tube.

Étude des brevets de la Badische Anilin und Soda Fabrik. — Les brevets ne datent que du 17 août 1898 (brevets français); ils n'ont été pris qu'après des indiscretions commises par des employés.

Principe. — Le principe de la fabrication semble être le suivant : passage du mélange gazeux parfaitement purifié sur de l'amianté platiné, disposé dans des chambres dont la température est maintenue intermédiaire entre celle nécessaire à la formation de l'anhydride sulfurique et celle à laquelle ce corps se dissocie.

Nous allons étudier successivement :

- a) La préparation de l'amianté platiné.
- b) La purification des gaz.
- c) Les dispositions décrites dans le brevet pour obtenir la température voulue.

a) *Préparation de l'amianté platiné.* — Il y a deux modes de préparation de l'amianté platiné.

Première méthode. — On mélange, à de l'amianté en poudre, du platine préparé à l'état très divisé, on additionne de farine, de sciure ou

de son et d'une matière agglomérante, telle que la gélatine.

Quant au platine finement divisé, connu dans le commerce sous le nom de noir de platine, on l'obtient soit en traitant le chlorure platiné mis en suspension dans la potasse, par de l'alcool et en lavant la poudre ainsi préparée par l'alcool, l'acide chlorhydrique, la potasse et l'eau (Liebig), soit en calcinant le chloroplatinate (Vauquelin), soit encore en réduisant le sulfate platiné par l'alcool (Davy) ou le chlorure de platine par le zinc (Wollaston) ou bien en chauffant en creuset ouvert un sel de platine ammoniacal mélangé de morceaux de liège (Wohler).

Deuxième méthode. — L'amiante est d'abord imprégné d'un sel de platine dont on produit la réaction sur l'amiante même.

Les méthodes de réduction employées peuvent être :

1° L'emploi d'une des méthodes indiquées précédemment pour la préparation du noir ;

2° L'addition au sel de platine du carbonate de soude pour rendre alcalin et du formiate de soude qui est un réducteur et l'on chauffe (c'est la méthode le plus généralement suivie pour préparer l'amiante platinée. Elle est due à Winckler) ;

3° La réduction par un courant d'hydrogène ou de gaz d'éclairage.

b) *Épuration du mélange gazeux.* — Il est de toute première nécessité d'épurer complètement le gaz avant de l'envoyer dans les appareils de contact. Il faut d'abord priver la masse gazeuse de toute poussière qui viendrait salir la masse catalytique. De plus, certaines impuretés contenues dans ce gaz nuisent énormément au bon fonctionnement des appareils; on a remarqué notamment qu'il fallait écarter toutes traces d'arsenic, de phosphore et de mercure. Cette purification comprend les phases suivantes :

1° Brassage de la masse gazeuse par un jet de gaz déjà purifiés et par un jet de vapeur à la sortie des fours de pyrites. Ceci a lieu en vue d'obtenir une combustion complète de tous les produits combustibles, notamment du soufre et d'empêcher, d'une part, l'attaque des appareils en fer par la petite quantité d'acide sulfurique qui prend naissance dans la combustion des pyrites en la diluant et, d'autre part, l'encrassement des conduites en empêchant l'incrustation des poussières qui ne forment plus qu'une boue facile à enlever;

2° Refroidissement graduel des gaz jusqu'à 100° dans des conduites en briques et des tuyaux en plomb;

3° Lavage des gaz dans une série de tours d'arrosage et de laveurs à eau, à eau acidulée et enfin à bisulfite de soude;

4° Dessiccation des gaz dans un appareil à acide sulfurique concentré ;

5° Analyse des gaz, qui comprend l'examen optique d'une colonne de plusieurs mètres, ce qui permet de voir si les gaz sont secs, et une analyse rapide faite sur le liquide obtenu en faisant barboter le gaz pendant vingt-quatre heures dans l'eau. On recherche surtout l'arsenic par la méthode de Marsh.

c) *Disposition des appareils pour obtenir la température voulue.* — En principe, tous les appareils de la *Badische Anilin und Soda Fabrik* comprennent un bloc de maçonnerie, dans lequel se trouve enchâssé le tube en fer qui servira de chambre à réaction.

Voyons quelles sont les diverses dispositions adoptées pour avoir la température voulue, c'est-à-dire une température intermédiaire entre celle de la formation de l'anhydride et celle de la décomposition de cet anhydride.

D'une façon générale, on produit le refroidissement de la masse catalytique par un courant gazeux qui passe avec une vitesse convenable dans l'espace annulaire autour du tube de fer.

1° REFROIDISSEMENT OBTENU PAR UN COURANT D'AIR EXTÉRIEUR (fig. 7). — Le tube en fer T est entouré par la masse en maçonnerie M, qui laisse autour un petit espace vide. Ce tube T comprend deux parties A et B. En A, les gaz arrivent par le haut,

et le tube étant chauffé par la réaction, ces gaz se trouvent portés à la température nécessaire à la réaction. Ils passent ensuite en B, où se trouve

la masse catalytique. L'anhydride formé est recueilli en R.

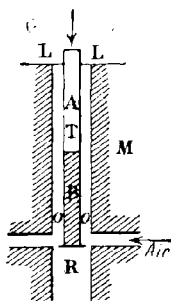


Fig. 7.

Premier appareil pour la fabrication de SO_3 .

Pour produire le refroidissement de la masse, deux ouvertures, pratiquées horizontalement dans la maçonnerie, permettent d'amener un courant d'air froid qui sort par les registres L à la partie supérieure.

Comme, au début, on est obligé de chauffer pour avoir la température voulue, une rampe de gaz se trouve en o.

Après l'opération commencée, on supprime le chauffage si l'on utilise des gaz concentrés, puisque la réaction dégage de la chaleur.

Avec des gaz très dilués, on est obligé de continuer à chauffer.

On conçoit aisément que l'on puisse enfermer avec la même disposition plusieurs tubes dans le même bloc. C'est ce qui a lieu dans la réalité. Cette observation se rapporte également aux autres dispositions ; nous n'y reviendrons pas.

2° REFROIDISSEMENT PAR LA MASSE GAZEUSE A TRAVAILLER ELLE-MÊME (Fig. 8). — Ici l'appareil se compose d'un premier tube T contenant la

masse catalytique et entouré par un second tube métallique T'.

Ce second tube T' est lui-même séparé de la maçonnerie par un espace annulaire.

Les gaz à travailler arrivent en E, passent par un appareil de chauffage où l'on règle leur température et entrent dans le second tube T' en F.

Les gaz passent donc dans l'espace compris entre les deux tubes et viennent sortir par le tube S. Dans ce parcours, ils ont servi à refroidir la masse catalytique. Ils passent ensuite par l'appareil de chauffage C', où leur température est réglée à nouveau et pénètrent par S, dans le dôme D, et de là dans la chambre à réaction T. Le produit formé est extrait par le registre R.

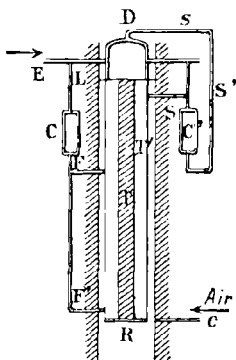


Fig. 8. — Deuxième appareil pour la fabrication de SO_3 .

Enfin une conduite spéciale *e* permet d'amener, dans le premier espace annulaire, un courant d'air pour mieux régler la température.

Il est évident que si les gaz ont, au moment voulu, la température convenable, ils peuvent ne pas passer par les appareils de chauffage C et C'.

C'est ce qui explique l'existence de la conduite S.

La même disposition peut être modifiée de la façon suivante :

3° REFROIDISSEMENT DE LA MASSE PAR UN GAZ ÉTRANGER TEL QUE L'AIR — Cet air est envoyé

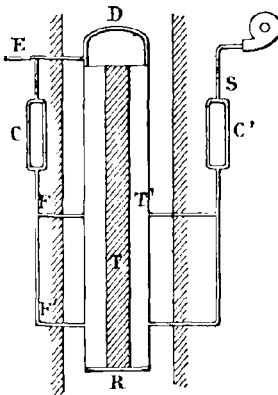


Fig. 9. — Troisième appareil pour la fabrication de SO_3 .

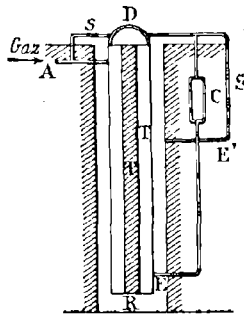


Fig. 10. — Quatrième appareil pour la fabrication de SO_3 .

par un ventilateur, et passe par le même conduit (fig. 9).

D'autre part, le mélange gazeux à travailler entre par une conduite quelconque T' , et passe par l'appareil de chauffage à gauche.

4° AUTRE DISPOSITION (PLUS SPÉCIALE AU TRAVAIL DES MASSES GAZEUSES CONCENTRÉES) (fig. 10). — Les gaz froids arrivent tout de suite à la hauteur de la

masse catalytique la plus chaude. Ils sortent par E et E', passent par un appareil de chauffage C, ou au dehors par S, arrivent dans le dôme D, et passent enfin dans la chambre à réaction.

Une partie du gaz peut être envoyée directement en D par S.

Telles sont les principales dispositions décrites dans le brevet de la *Badische Anilin und Soda Fabrik*.

Quant à l'amianté platiné, il est disposé d'une façon spéciale dans les tubes sur une suite de plateaux perforés maintenus à égale distance les uns des autres, soit par des cales, soit par des bagues.

L'industrie de l'anhydride sulfurique au point de vue économique. — Si nous envisageons le côté économique de cette fabrication, nous voyons tout d'abord que ce procédé présente plusieurs avantages énormes sur l'ancien mode de fabrication : c'est d'abord un encombrement beaucoup moindre des appareils et, probablement pour ceux-ci, une immobilisation assez faible de capital. De plus, on obtient, de premier jet, un acide concentré. Enfin l'on est, en quelque sorte, maître de cette concentration. Il est certain qu'au point de vue *acides concentrés*, c'est la véritable et la seule solution de leur fabrication et que, dans

un avenir assez rapproché, on ne concentrera plus l'acide des chambres. Mais il reste le problème de la fabrication des acides faibles, si importants par leur emploi dans la fabrication des superphosphates. Dans son brevet, la *Badische Anilin und Soda Fabrik* prétend arriver à faire les acides bas à un prix moins élevé que celui des chambres. Cela se peut, mais il faut bien ajouter que jusqu'ici la préparation de l'anhydride sulfurique n'a pas eu d'influence sur le cours de l'acide ordinaire.

Plusieurs usines fabriquent de l'anhydride, notamment les usines de la *Rhenania* et celles de la *Badische Anilin*.

En France, une usine va se monter incessamment à Lyon; elle appartiendra à la société *la Volta Lyonnaise* et emploiera les procédés de la *Badische*.

CHAPITRE III

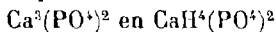
—

ÉTUDE ÉCONOMIQUE DE L'INDUSTRIE DE L'ACIDE SULFURIQUE

Principaux débouchés de l'acide sulfurique. — Les principaux débouchés de l'acide sulfurique sont :

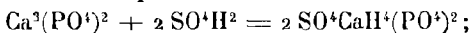
1^o Pour l'acide marquant 52° B.

La fabrication des superphosphates. Le rôle de l'acide dans cette fabrication est de transformer le phosphate de chaux :



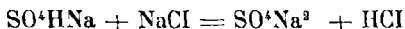
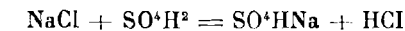
qui est plus soluble. De ce chef, on utilise ainsi, en France, la moitié de la consommation générale.

La réaction qui a lieu est la suivante :

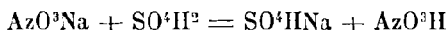


2^o Pour l'acide concentré par ordre d'importance.

a) La préparation de l'acide chlorhydrique qui a lieu, comme on sait, d'après les deux réactions :



b) La préparation de l'acide azotique, d'après la formule :

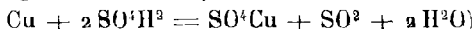


3° La préparation du sulfate d'ammoniaque. On condense l'ammoniaque dans l'acide sulfurique; pour cette fabrication, on se sert en partie d'acide à 52° B. et d'acide à 60° B.;

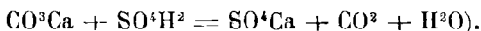
4° En stéarinerie, pour décomposer le savon de chaux (stéarate de calcium);

5° La préparation du sulfate de potassium en traitant le chlorure par l'acide sulfurique;

6° La préparation de quelques acides, notamment les acides sulfureux (action de l'acide sulfurique sur le cuivre) :



carbonique (action de l'acide sulfurique sur les carbonates) :



Les acides tartrique et citrique (décomposition du sel de calcium correspondant);

7° La préparation de divers sulfates par action sur les oxydes ou les métaux (sulfate de cuivre, sulfate de fer, sulfate d'alumine et aluns);

8° La préparation de l'hydrogène (par action sur le zinc);

9° La préparation d'explosifs, tels que la nitroglycérine, le coton-poudre;

10° Le raffinage de quelques métaux (notamment la désargenterie de la masse de cuivre);

11° Le raffinage des pétroles et des huiles pétrolifères (le rôle joué par l'acide sulfurique est de détruire un certain nombre de composés bitumineux et de donner des dérivés sulfonés qui se décantent);

12° Préparation des composés sulfoconjugués en chimie organique, notamment les bleus de Nicholson;

13° Préparation des phénols de l'acide picrique, etc. En général, pour obtenir des composés sulfonés qu'on traite ensuite par la soude;

14° Dans la fabrication du glucose. On sait que le glucose est obtenu en chauffant la fécule de pomme de terre avec l'acide sulfurique;

15° Dans la préparation du papier parchemin;

16° Dans le décapage de la tôle de fer, avant de la transformer en fer blanc;

17° L'industrie emploie également l'acide sulfurique comme desséchant.

Exemples : Dessiccation du chlore gazeux, obtenu dans le procédé Deacon.

Fabrication des composés nitrés, comme la nitrobenzène, par un mélange d'acide azotique et d'acide sulfurique, ce dernier n'intervenant que pour absorber l'eau formée dans la réaction.

Production des matières premières. En France. — On utilise encore un peu de soufre; deux fabriques, l'une à Lyon, l'autre à Marseille, s'en servent.

Deux usines également utilisent la blende : l'une est située à Auby (Nord), l'autre à Villefranche (Aveyron).

Mais la matière première principale est la pyrite, la source la plus importante est constituée par les mines de Saint-Bell (Rhône); ces mines appartiennent à la compagnie de Saint-Gobain, Chauny et Cirey; elles ont produit, en 1899, 310 000 tonnes.

Voici, d'ailleurs, les chiffres de production de la pyrite de fer en France depuis 1890 :

Années	Concessions exploitées	Quantités produites
		tonnes
1890	5	229 661
1891	5	246 827
1892	5	230 480
1893	6	231 025
1894	5	283 439
1895	4	253 416
1896	5	282 064
1897	6	303 448
1898	3	310 971
1899	3	318 832

De plus, si l'on examine, pour l'année 1899, la différence entre les importations et les exportations, on trouve 110 500 tonnes. Il a été, en effet, importé 120 000 tonnes et exporté 10 000. Le chiffre donné par l'Administration des

Douanes pour les exportations est absolument faux. Il comprend de très grandes quantités de pyrites brûlées; au lieu de 40 000 tonnes, chiffre donné, il faut en compter 10 000.

Les importations des pyrites se font principalement sur les côtes sud-ouest, ouest et nord-ouest, un peu également sur la Méditerranée.

En Allemagne. — On n'emploie plus le soufre venant de Sicile, comme matière première; le seul soufre que l'on brûle en vue de la fabrication de l'acide sulfurique est le soufre obtenu dans le traitement des masses épurantes du gaz.

L'Allemagne brûle surtout des pyrites. Ce pays possède divers gisements de pyrites qui contiennent également du zinc, mais elles sont très difficiles à traiter. Aussi, la plupart des pyrites employées proviennent-elles d'Espagne et de Portugal.

Sur les 133 302 tonnes extraites en 1897, 55 183 furent utilisées pour la fabrication de l'acide sulfurique; 15 387 tonnes furent exportées et le reste fut utilisé à la production de la cellulose sulfite pour la fabrication du papier.

L'Allemagne utilise également de la blende qu'elle tire de son sol en quantités suffisantes.

Cette fabrication de l'acide sulfurique en partant des blendes ne se fait que dans la province rhénane.

Voici le tableau des importations et des exportations de pyrites en Allemagne :

Années	Importations (en tonnes)			Exportations totales (en tonnes)
	Totales	Provenant d'Espagne	Provenant du Portugal	
1891	238 643	?	?	?
1892	218 271	?	?	?
1893	274 766	?	?	?
1894	345 115	232 737	58 253	17 510
1895	293 446	235 449	43 264	14 223
1896	343 852	271 737	53 480	16 833
1897	356 869	266 969	74 640	15 387
1898	376 817	293 052	70 112	19 220

La production allemande en pyrite a été la suivante (1) :

Années	Siegen	Goslav	Autres États prussiens	Total en Prusse	Autres États allemands	Total général
1891	113 037	44	5 119	119 000	9 188	128 288
1892	97 683	63	6 600	104 346	10 897	115 245
1893	105 207	36	4 829	110 072	11 202	121 334
1894	115 781	289	7 078	123 148	11 639	134 787
1895	107 074	505	7 472	115 051	11 985	127 036
1896	108 824	378	8 373	117 545	11 623	129 168
1897	113 152	430	8 184	121 766	11 536	133 302

(1) HASENGLEVER, — *Die Chemische Industrie*, 1899, n° 2.

En Belgique. — On utilise surtout les blends, ce qui est bien compréhensible, étant donnée l'abondance relative de ce minerai dans ces régions.

En Russie. — Nous verrons qu'en Russie l'industrie de l'acide sulfurique a pris une certaine importance.

A Saint-Petersbourg et dans les provinces de l'Ouest, l'acide sulfurique se fabrique avec des pyrites importées de Scandinavie. Voici quelques chiffres d'importation en pouds (le poud = 16,3 kilogrammes).

Années	Pyrites contenant moins de 2 0/0 Ca	Pyrites contenant plus de 2 0/0 Ca
	Pouds	Pouds
1896	1 167 000	91 572
1897	1 608 000	434 000
1898	2 509 000	"

Ces chiffres montrent que les importations croissent rapidement. Les pyrites de fer sont soumises à un droit d'importation de 1 kopeck par poud. Les pyrites de fer contenant plus de 2 0/0 de cuivre paient un droit de 2,75 kopecks par poud pour chaque unité au-dessus de 2 0/0.

La Russie produit certaines quantités de pyrites.

En 1895, cette production s'est élevée à 19 800 tonnes dont 75 % venaient de la région de Perm; le reste des districts de Toula et de Kalouga. On a découvert des pyrites à Jaroslaw et Kasan. L'usine de Oushkoff, qui est importante, ne brûle que des pyrites de l'Oural. En Pologne, le soufre de Sicile et la blende sont seuls utilisés. L'usine de Moscou n'emploie que le soufre de Sicile.

Le Daghestan et l'Asie Centrale sont devenus, depuis 1895, producteurs de soufre. En 1895, l'importation du soufre en Russie a atteint 100 000 pouds.

Importations et exportations en France.

— C'est depuis 1835 que l'acide sulfurique figure spécialement sur les statistiques des Douanes.

Nous donnons d'abord, dans le tableau de la page suivante, les importations et les exportations de 5 en 5 ans jusqu'en 1889, puis ensuite celles de chaque année.

On y voit que nos exportations ont diminué, (sauf en 1899), tandis que les importations ont plutôt augmenté. Cela provient, en grande partie, de l'augmentation de consommation causée par l'industrie des superphosphates.

Exportations et importations en France
(en tonnes).

Années	Exportations	Importations
1850	827	18
1855	799	8
1857	1 586	15
1866	2 745	297
1870	2 555	504
1875	2 283	1 085
1880	3 297	3 569
1885	3 498	4 660
1889	11 872	6 083
1890	5 687	3 545
1891	3 116	2 949
1892	3 437	3 013
1893	2 870	3 500
1894	2 929	2 720
1895	3 139	3 461
1896	2 944	3 905
1897	3 690	3 147
1898	2 487	4 200
1899	4 230	4 127

Voici les détails pour l'année 1899 :

Pour les importations :

3 735 tonnes provenant d'Allemagne.
 391 " de Belgique.
 1 " des autres pays étrangers.

Pour les exportations :

570 tonnes allant en Belgique.
 1 067 " en Suisse.

604 tonnes allant en Espagne.
 268 " en Turquie.
 220 " en Égypte.
 254 " dans les autres pays étrangers.
 171 " dans la zone franche.
 Le restant aux colonies françaises.

Importations et exportations dans les pays étrangers. Allemagne. — Voici le tableau résumant les importations et exportations en Allemagne (en tonnes) :

Années	Importations	Exportations
1892	6 934	20 343
1893	5 746	18 112
1894	9 019	19 953
1895	8 530	22 809
1896	8 061	23 799
1897	8 113	26 438
1898	9 015	35 245
1899	12 540	37 327

Détails pour l'année 1899 :

Importations :

2 276 tonnes provenant des Pays-Bas.
 8 143 " d'Autriche-Hongrie.
 Le restant des autres pays étrangers.

Exportations :

24 820 tonnes parties de Hambourg.
 3 538 " allant en Belgique.
 6 338 " aux Pays-Bas.
 4 180 " en France.
 8 996 " en Autriche.
 5 086 " en Suisse.

Russie. — En 1898, les importations d'acide sulfurique ont atteint 36 000 pouds, tandis qu'en 1897 elles avaient atteint seulement 10 000.

En 1895, il y avait 44 fabriques. En 1900, il y en avait au moins 49.

Les principales sont : celle de Teutelewa près Saint-Petersbourg, dont la production annuelle représente 1 500 000 roubles (le rouble vaut environ 4 francs); celle d'Oushkoff qui produit par an environ 1 200 000 pouds et celles de Riga et Bakou qui produisent annuellement chacune 750 000 pouds.

En *Suisse*, il n'y a aucune fabrique d'acide sulfurique.

Les importations en 1897 et 1898 ont été les suivantes en quintaux métriques :

1897	43 783
1898	52 632

En 1898, l'Allemagne seule a envoyé en Suisse 48 400 quintaux métriques d'acide sulfurique.

Production en France. — Voici les renseignements que nous avons recueillis sur la production de l'acide sulfurique 52-53° B. en 1899, en France.

Les fabricants d'acide sulfurique sont :

Dans la région parisienne :

La société de Saint-Gobain, Chauny et Cirey, à Aubervilliers, la Société des produits chi-

miques de Saint-Denis. Ces deux usines vendent une grande partie de leur production. Au contraire, un certain nombre de fabricants d'engrais ne font à peu près que ce qui est nécessaire pour leurs besoins personnels : parmi ceux-ci, il faut citer : la *Compagnie des produits chimiques de la Seine* ; MM. Tancrede, Passé, Salle, Pauffin et la *C^{ie} Sachs*. En tout, huit usines ; leur production est de 168 000 tonnes.

Dans la région du Nord :

La *Société de Saint-Gobain à Chauny* ; les *Établissements Kuhlmann* (manufacture des produits chimiques du Nord), dans leurs trois usines de Loos, la Madeleine et Amiens ; la *Société anonyme des produits chimiques d'Hautmont* ; la *Société anonyme des verreries et manufactures de glaces d'Aniche* ; Antoine Lacroix et *C^{ie}* à Trilh-Saint-Léger ; la *Compagnie Asturienne d'Auby*. En tout, huit usines.

Dans la région du Nord-Ouest :

La *Société des établissements Malétra à Petit-Quévilly, Lescure et Caen* ; la maison *Lefebvre frères à Honfleur* ; la *Société Ullerm, Chapmann et C^{ie}* à Honfleur ; MM. *Diot frères, à Granville*. En tout, six usines.

La production pour le Nord et le Nord-Ouest est de 278 000 tonnes.

Dans l'Est, une seule usine, celle de M. *Pastrié à Dijon*.

Dans le Centre : la Compagnie de Saint-Gobain : à Saint-Fons (Rhône), à Montargis (Loiret), à Tours (Indre-et-Loire) et à Montluçon (Allier); la Société anonyme des engrais de Sens; la Société des produits chimiques de Puisseaux (Loiret); M. Jalabert à Lyon et M. Frappier à Orléans. En tout, pour ces deux régions (Est et Centre), neuf usines produisant 149 000 tonnes.

La région de l'Ouest comprend :

La Société des produits chimiques de l'Ouest à Saint-Marc (Finistère), la Société des produits chimiques d'Hennebont; M. Conilleau, au Mans; la maison Pilon, Buffet et Durand-Gosselin, à Nantes; l'usine de MM. Pretceille et Jouan à Nantes. En tout cinq usines, produisant 42 000 tonnes.

Dans la région du Sud-Est :

La Société de Marseille-L'Estaque; la Compagnie des produits chimiques du Midi, à Rassuen; la Société des produits chimiques d'Alais et de la Camargue à Salindres; la compagnie de Saint-Gobain, à Balaruc (Hérault) et à l'Oseraie près Avignon; la maison Duclou, à Septème et une usine à Marseille. En tout six usines, produisant 121 500 tonnes.

La maison Mathieu, de Cette, a monté, depuis 1899, la fabrication de l'acide sulfurique.

Dans le Sud et le Sud-Ouest :

La Compagnie de Saint-Gobain à Marennes ; la Société des produits agricoles (maison Joulie-Lagache, rachetée depuis par la compagnie de Saint-Gobain), dans leurs usines de Bordeaux, Périgueux, Tonnay-Charente et Agen ; M. Bertrand, à la Palisse ; MM Lefebvre, à la Palisse, et une usine à Villefranche. En tout huit usines, produisant 111 000 tonnes.

L'usine de Bayonne, à la compagnie de Saint-Gobain, ne fonctionnait pas encore en 1899. Total pour la France : cinquante usines produisant 869 500 tonnes d'acide sulfurique des chambres.

Cette quantité n'est pas entièrement obtenue avec des pyrites ; en effet, deux usines grillent de la blende ; ce sont la compagnie asturienne d'Auby et l'usine de Villefranche. La première produit 20 000 tonnes d'acide sulfurique ; la seconde, 3 000 tonnes ; deux usines brûlent du soufre : c'est l'usine de M. Jalabert à Lyon et l'usine de Marseille ; elles produisent à elles deux 5 500 tonnes d'acide sulfurique au soufre. Il reste 841 000 tonnes d'acide produit par les pyrites, ce qui présente une consommation de 420 500 tonnes de ces dernières. Ces 420 500 tonnes se répartissent ainsi : 310 000 tonnes extraites des mines de Sain-Bel appartenant à la compagnie de Saint-Gobain et 110 500 tonnes représentant la différence entre les importations

et les exportations. Il a été, en effet, importé 120 500 tonnes et il en a été exporté 10 000.

En résumé, il y a en France :

	tonnes d'acide 52-53° B
46 usines grillant des pyrites et produisant	841 000
2 " des blendes "	23 000
2 " du soufre "	5 500
Total : 50 usines produisant. . .	869 500

Production à l'étranger. Allemagne. —
La production en Allemagne a atteint :

Années	Tonnes acide	Degrés
1882	358 140	60° B.
1888	398 800	"
1890	627 392	"
1897	845 582	"

Le détail de la production en 1897 se répartit comme suit entre 73 fabriques :

tonnes acide
60° B.

- 80 015 avec 55 183 tonnes de pyrites allemandes.
- 571 046 " 332 004 " " étrangères.
- 136 868 " des blendes.
- 50 738 produites par les usines métallurgiques.
- 6915 avec des mélanges épurant du gaz d'éclairage.

Ces chiffres montrent :

- 1° Que le nombre des fabricants est plus élevé qu'en France ;
- 2° que cette production a été en

progressant d'une façon extraordinairement rapide; 3° que les usines métallurgiques produisent 22 % de la production totale.

Belgique. — La production en Belgique a atteint, en 1899, 210 000 tonnes acide 60° B. Ce chiffre se divise comme suit :

130 000 tonnes préparées avec des blends.
80 000 // des pyrites.

Variations du prix de vente. — Dans ces dernières années, le prix de vente n'a pas beaucoup varié. Voici les renseignements que nous avons recueillis :

Prix des 100 kilogrammes d'acide sulfurique 66° B. envoyé franco Paris (à domicile par marché).

Années	Prix des 100 kilog.	Années	Prix des 100 kilog.
1891.	10 ^{fr}	1897.	10 ^{fr}
1892.	10	1898.	9, 50
1893.	10	1899.	9, 50
1894.	10	1900.	9, 50
1895.	10	1901.	10
1896.	10		

On voit que, depuis dix ans, le prix s'est maintenu absolument constant, à l'exception de trois années où il a été abaissé de 0^{fr},50.

Transport. Régime douanier. — Voici, au sujet des transports, quelques prix relatifs au transport de l'acide sulfurique du commerce par expédition de 5 000 kilogrammes sur différents réseaux français :

1° Sur le réseau Paris-Orléans. — Tarif spécial n° 18. Barème G.

		Prix par tonne kilométrique.
1 ^{er} parcours partiel jusqu'à 25 ^{km}	0 ^{fr} ,08
2 ^e //	du 26 ^e km au 100 ^e km.	0, 05
3 ^e //	du 101 ^e au 200 ^e	0, 03
4 ^e //	au delà du 200 ^e	0, 02

2° Sur le réseau Nord. — Tarif spécial n° 18. Barème IV.

1 ^{er} parcours partiel jusqu'à 50 ^{km}	0 ^{fr} ,06
2 ^e //	du 51 ^e km au 100 ^e km.	0, 04
3 ^e //	du 101 ^e au 200 ^e	0, 03
4 ^e //	au delà du 201 ^e	0, 02

3° Sur le réseau Paris-Lyon Méditerranée. — Tarif spécial n° 18. Barème G.

1 ^{er} parcours partiel jusqu'à 50 ^{km}	0 ^{fr} ,0800
2 ^e //	du 51 ^e km au 200 ^e km.	0, 0450
3 ^e //	du 201 ^e au 300 ^e	0, 0375
4 ^e //	du 301 ^e au 800 ^e	0, 0325
5 ^e //	du 800 ^e au 800 ^e	0, 0300
6 ^e //	au delà du 801 ^e	0, 025

A l'heure actuelle, l'acide sulfurique ne paie aucun droit de douane à son entrée en France (Il n'est soumis qu'au droit de statistique).

Il en est de même dans la plupart des pays étrangers.

CHAPITRE IV

L'INDUSTRIE DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE AU POINT DE VUE TECHNIQUE

Généralités. — L'acide chlorhydrique est obtenu par quatre procédés différents :

1° Décomposition du chlorure de sodium par l'acide sulfurique ;

2° Décomposition du chlorure de potassium par le même acide ;

3° Décomposition du chlorure de sodium par un mélange $\text{SO}^2 + \text{O} + \text{H}^2\text{O}$;

4° Décomposition du chlorure de magnésium par la vapeur d'eau.

Historique. — La fabrication du sulfate de soude remonte très loin, mais, pendant fort longtemps, on ne s'est servi que d'un four tout ouvert ; on perdait ainsi le gaz chlorhydrique.

Puis on a utilisé les cylindres en fonte. En 1793, Leblanc commença à fabriquer le sulfate de soude, en très grandes quantités. En 1836, Gossage fit breveter le premier four à reverbère fermé.

En 1839, Gamble, d'une part, Payen d'autre part, amènent un perfectionnement considérable consistant à séparer très nettement le four en deux parties, la première destinée à la formation du sulfate acide, la seconde dans laquelle s'effectuait la décomposition de ce sulfate acide, par du chlorure de sodium.

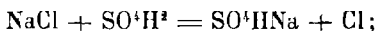
Quel que soit le procédé employé, il y a toujours deux phases distinctes :

- 1° Production du gaz chlorhydrique ;
- 2° Condensation de ce gaz.

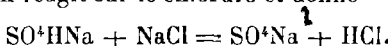
I. PRODUCTION DU GAZ CHLORHYDRIQUE

1^{er} Procédé : Décomposition du chlorure de sodium par l'acide sulfurique. — Ce procédé est basé sur les deux réactions suivantes :

A basse température, l'on a :



A haute température, le sulfate acide de sodium réagit sur le chlorure et donne



Four à réverbère (fig. 11). — Le four à réverbère comprend deux parties bien distinctes : la cuvette en fonte et la calcine, qui n'est autre que la sole du réverbère.

Les matières sont introduites dans la cuvette et, lorsqu'on a obtenu le sulfate acide, on fait passer la masse sur la sole.

Une trappe T permet de mettre la sole en communication avec la cave.

Payen apporta le grand perfectionnement d'un registre séparant les deux parties. De cette façon, HCl, dégagé dans la cuvette, est très pur et non mélangé d'air.

Les gaz sont donc séparés en deux parties distinctes.

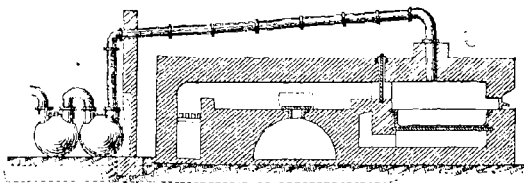


Fig. 11. — Four à reverbère ordinaire.

Marche du four. — On introduit, par la porte, 500 kilogrammes de sel grugé ou de sel de mer (pour un four ordinaire); on a eu soin de chauffer au préalable la cuvette en fonte.

Par un tuyau en plomb qui traverse la voûte, on verse la quantité d'acide sulfurique nécessaire à la réaction.

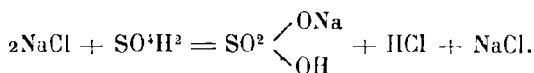
Cette quantité est déterminée de manière que, à la fin de la réaction, il reste 1 à 3 % de chlorure de sodium non décomposé.

De cette façon, on est absolument certain d'avoir du sulfate neutre ne contenant pas trace d'acide.

On peut admettre, en général, les chiffres suivants :

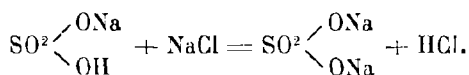
100 kilogrammes de sel marin demandent 95 kilogrammes d'acide à 60° B. ($d = 1,70$) ou 104 parties d'acide à 55° B. ($d = 1,62$).

Dans la cuvette, l'on a :



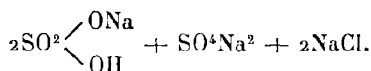
Après un certain temps, le mélange devient pâteux, la réaction s'arrête. Il faut élever la température.

Le mélange est alors versé sur la calcine et l'on a :



Laurent a remarqué en outre qu'à un certain moment on peut retirer le mélange de la cuvette sans qu'il y ait départ de gaz.

On trouve alors un mélange :



Le mélange est étalé sur la sole. Il faut le remuer fréquemment pour l'empêcher de former des croûtes et obtenir un produit granulé.

Quand la préparation est achevée, il faut enlever le produit du four.

A cet effet, on le tire dans la *cave*, qui constitue le compartiment au-dessous de la sole. Enfin, il y a devant le four, à la hauteur de la *cave*, deux grandes portes que l'on ouvre ; l'on enlève le sulfate à la pelle et on le place dans une brouette.

La qualité du produit que l'on obtient dépend :

- 1° De la qualité du sel employé ;
- 2° Du dosage du mélange. Ce dosage varie énormément suivant la destination du sulfate de soude, comme nous le verrons plus loin.
- 3° Du travail du mélange dans le four.

Inconvénients de ce four. — L'appareil que nous venons de décrire présente plusieurs inconvénients.

D'abord, pour faire passer la charge de la cuvette sur la sole, on entre par la porte, qui se trouve sur le côté du four, une immense pelle qui pénètre jusque dans la cuvette, le registre étant soulevé. Cette manœuvre est extrêmement pénible et, de plus, par le mauvais temps, lorsque le tirage se fait mal, le gaz chlorhydrique pénètre très rapidement dans l'atelier par la porte.

D'autre part, le travail de la cuvette est moins rapide que dans le four, de telle sorte que la

vitesse de production n'atteint pas son maximum. Enfin, l'acide chlorhydrique est difficile à condenser à cause de l'air contenu.

Four Kuhlmann. — Kuhlmann essaya d'obvier au premier inconvénient en plaçant la cuvette au-dessus du réverbère. Une trappe permet de déverser la charge de la cuvette sur la sole.

Cette disposition présente deux inconvénients :

1° La voûte du réverbère est chauffée des deux côtés à la fois ; l'usure est par là même très grande.

2° En outre, il y a deux planchers de travail, ce qui augmente sensiblement la main-d'œuvre.

Fours à deux foyers. — On a cherché à supprimer le deuxième inconvénient que j'ai signalé plus haut, à savoir : la lenteur plus grande de la réaction dans la cuvette en créant un foyer spécial pour la cuvette. On a même créé des fours où deux cuvettes, chauffées par des foyers distincts, alimentent une seule et même calcine.

Dans ces fours, les cuvettes sont, en général, en plomb. On ne peut pas pousser cette opération aussi vite qu'on le voudrait, sans quoi l'on fondrait le métal.

Le sulfate obtenu ainsi contient un peu plus de plomb, mais il a été très employé pour la fabrication des glaces.

Aux cuvettes en plomb ont succédé des cuvettes en fonte qui n'amènent pas les inconvénients présents.

Four à moufle (fig. 12). — La différence essentielle entre le four à moufle et le four à calcine est que, dans le premier, la calcine est constituée par une cornue, tandis que, dans le second, elle est constituée, comme nous l'avons

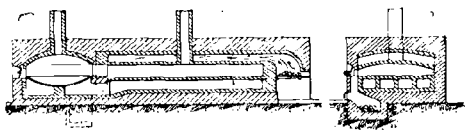


Fig. 12. — Four à moufle.

vu, par une simple sole à réverbère, et les matières se trouvent au contact des gaz.

L'inconvénient de ce genre de four est que la chaleur se transmet par la voûte, et il faut donc que, d'une part, celle-ci soit d'une épaisseur assez faible pour transmettre la chaleur et que, malgré cela, elle soit bien résistante. A cet effet, on emploie des briques d'une disposition spéciale formant rainure.

Dans l'un de ces fours, l'on peut faire 110 opérations en 24 heures et, à chaque opération, on peut traiter 30 à 40 kilogrammes de chlorure de sodium.

Leur avantage réside surtout dans l'obtention d'un gaz chlorhydrique beaucoup moins chargé

de produits inertes et, par conséquent, plus facile à condenser. Mais il présente trois grands inconvénients en dehors de la fragilité relative de la calcine ; ce sont :

1° Une plus faible production par mètre carré de surface que dans les fours à calcine ;

2° Un travail plus pénible pour l'ouvrier ;

3° Enfin, pendant le travail, il y a rentrée d'air et l'on augmente ainsi les quantités de gaz inertes contenus dans l'acide chlorhydrique ; on diminue donc l'avantage du four à moufle.

Fours mécaniques. — On a été conduit aux fours mécaniques :

1° Four de Johnes et Walsh, employé en Angleterre, à Aussig et à l'usine de Vorster et Grüneberg près Cologne.

Il se compose d'une sole en fonte où se passent les deux réactions indiquées. Un agitateur mécanique fait l'opération du brassage.

2° Four Mac-Tear très employé dans tous les pays (*fig. 13*).

Il comprend une sole en fonte garnie de briques réfractaires qui ont bouilli dans le goudron. Cette sole repose sur un pivot et des galets. De plus, elle est munie d'une couronne dentée qui est actionnée par un pignon, lequel reçoit son mouvement d'un axe situé hors de l'appareil.

Au centre du four se trouve une trémie et un

mécanisme distributeur qui permet d'introduire le sel. Celui-ci tombe ainsi au centre de la sole

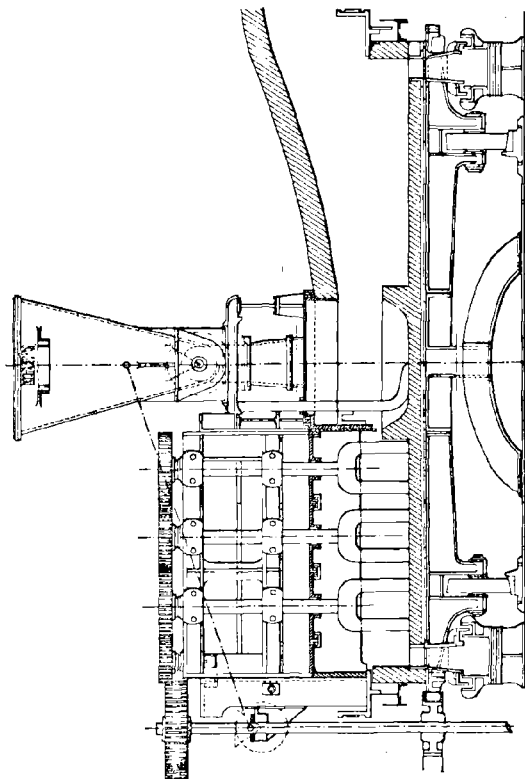


Fig. 13. — Four Mac-Teat.

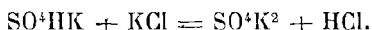
qui forme cuvette; d'autre part, l'acide sulfurique arrive sans interruption par un tuyau en plomb.

La masse vient bientôt déborder de la cuvette et tombe sur la sole. Là elle est soumise à un brassage énergique par des agitateurs mécaniques, tandis qu'elle se trouve en contact avec les gaz du foyer. La matière arrive finalement à la circonférence et s'écoule par des conduits aménagés spécialement. Deux cheminées latérales emmènent les gaz. On emploie généralement pour le chauffage des gazogènes. Le grand inconvénient de ces fours réside dans leur production considérable.

Ils ne peuvent donc être employés par toutes les usines. L'usine de Chauny en compte quatre.

2^e Procédé : Décomposition du chlorure de potassium par l'acide sulfurique. — Si la décomposition du chlorure de sodium par l'acide sulfurique constitue la première phase du procédé Leblanc pour la fabrication du carbonate de soude, l'action de l'acide sulfurique sur le chlorure de potassium forme également la première réaction d'un procédé semblable au précédent et ayant pour but l'obtention du carbonate de potasse.

Les réactions intervenant ici sont :



Ce procédé a été monté pour la première fois en 1801 par Grüneberg.

Nous citerons comme usine l'employant celle de Kalk près Cologne, une usine à Magdebourg et une à Stassfurt.

Les appareils sont les mêmes que pour le procédé de fabrication de la soude.

3^e Procédé : Procédé Hargreaves et Robinson (*fig. 14*). — Ce procédé, employé en Angleterre dans plusieurs usines, et en France

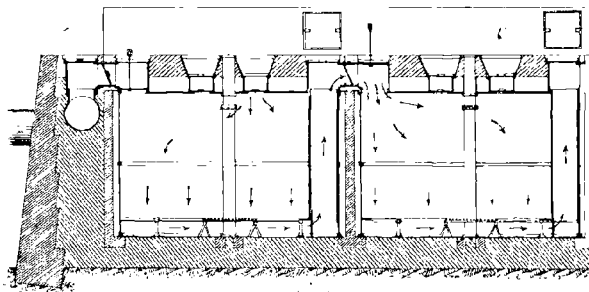


Fig. 14. — Cyindres du procédé Hargreaves et Robinson.

dans deux usines : à Haumont (Nord) et à Marseille-l'Estaque (Bouches-du-Rhône), est basé sur le principe suivant :

Au lieu de faire réagir sur le chlorure de sodium l'acide sulfurique, on fait réagir un mélange de $\text{SO}^2 + \text{O} + \text{H}^2\text{O}$ susceptible d'engendrer l'acide sulfurique ; autrement dit, on fait la décomposition du chlorure de sodium par les gaz des fours à pyrites en présence de vapeur d'eau.

On a la réaction



Mais le chlorure de sodium servant dans cette réaction doit subir une préparation préalable. Il est d'abord réduit en poudre, puis légèrement humecté et aggloméré dans une machine spéciale qui le transforme en tourteaux et le découpe en fragments d'environ 38 millimètres de diamètre.

Le sel ainsi préparé en tablettes est introduit dans une chambre cylindrique en matériaux réfractaires et repose sur une grille en fer. Ces cylindres ont un diamètre supérieur à la hauteur; ils peuvent contenir chacun 50 tonnes de sel. Chaque appareil se compose d'une batterie de ces cylindres et chacun de ces cylindres est chauffé par un foyer distinct.

Le mélange gazeux arrive par le dessous de la grille. Les cylindres ont été préalablement chauffés. La réaction entre le sel et les gaz ne commence qu'à 380° environ. Mais comme le sel fond à 550°, il faut maintenir la température entre ces deux limites.

L'acide chlorhydrique se dégage et se rend dans les appareils condenseurs.

Pour enlever le sulfate, on défourne par des portes spéciales.

Les avantages offerts par ce procédé sont :

1° Suppression de la dépense en acide azotique;
 2° Production d'un sulfate très riche;
 3° Dégagement continu d'acide chlorhydrique
 et condensation facile de ce gaz.

Mais il présente, à côté de ces avantages, les inconvénients suivants :

1° Main-d'œuvre plus élevée que dans l'ancien procédé;

2° Consommation plus grande en combustible;

3° Frais d'installation supérieurs.

Voici quelques chiffres relatifs à ce procédé :

On peut compter, comme consommation de houille, 80 kilogrammes par tonne de sulfate de soude. A l'usine de Hautmont, il y a des batteries de 10 cylindres. Chaque cylindre a 2^m,60 de hauteur et 5^m,35 de diamètre.

On défourne un cylindre tous les deux jours.

Pour produire le mouvement de la masse gazeuse, on place un aspirateur à la fin du système après les appareils de condensation.

En général, on se sert d'un ventilateur Root en cuir durci.

Quant à la vapeur d'eau employée dans la fabrication, c'est la vapeur d'échappement de la machinerie : il faut 125 kilogrammes d'eau par tonne de sulfate.

4° Procédé : Décomposition du chlorure de magnésium. — Ce procédé consiste essentiellement dans la décomposition du chlorure de

magnésium par la vapeur d'eau à haute température.

On a :



Ce procédé n'est exploité qu'en Allemagne par le Syndicat des Mines de Stassfurt. Le problème de l'utilisation des lessives de chlorure de magnésium est extrêmement important au point de vue économique. Les eaux-mères du traitement de la carnallite, concentrée par élévation de température à 41 ou 42° B., se reprennent par le refroidissement en une masse cristalline ayant à peu près la composition du chlorure de magnésium.

Le chlorure de magnésium ainsi obtenu peut servir pour divers emplois. On en fond une partie et le chlorure, ayant subi cette préparation, a quelques autres usages. Quoi qu'il en soit, la consommation est très faible auprès de l'énorme production de Stassfurt qui est d'environ 120 000 tonnes par an. On a donc cherché, par tous les moyens possibles, à utiliser ce produit pour obtenir le chlore ou l'acide chlorhydrique. Ici nous nous contenterons d'ajouter que, dans les conditions indiquées, la moitié seulement du chlorure donne de l'acide chlorhydrique, il se forme de l'oxychlorure, lequel peut, s'il est chauffé en présence d'un courant d'air, donner du chlorure et de la magnésie.

Chaque four constitué pour cette fabrication, comme le four de Vogt (fig. 15), comprend deux parties : un torrificateur et un four à étages.

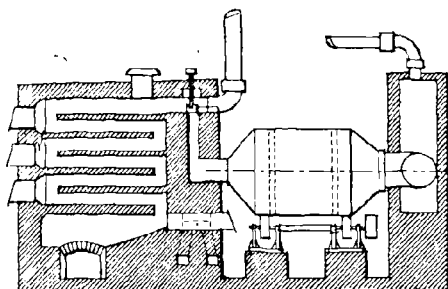


Fig. 15. — Four Vogt.

Dans le premier se fait la transformation du chlorure liquide en chlorure solide, la masse est ensuite placée sur la sole supérieure et passe successivement sur toutes les soles. On extrait la magnésie par la porte placée au bas du four.

II. CONDENSATION DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE

Divers appareils employés. — Nous avons déjà dit que la condensation de l'acide chlorhydrique était obligatoire dans la plupart des pays.

La Belgique est la première nation qui ait cherché à donner satisfaction aux réclamations

publiques. En 1855, le Gouvernement belge prend un décret pour forcer à n'employer que des fours à moufles qui, comme nous l'avons indiqué, permettent plus aisément la condensation des vapeurs.

En 1863, le Parlement anglais fait une ordonnance connue sous le nom d'*alkaliact*, d'après laquelle il oblige les fabricants à condenser 95 % de l'acide chlorhydrique produit. En 1874, nouveau décret ordonnant que les gaz qui s'échappent dans l'atmosphère contiennent au maximum $\frac{3}{10\ 000\ 000}$ d'acide chlorhydrique.

En Allemagne et en France, il n'existe aucune ordonnance sur ce sujet, mais le fabricant a intérêt à recueillir le gaz, celui-ci étant un produit industriel.

D'ailleurs, on peut dire qu'à l'heure actuelle la décomposition du chlorure de sodium par l'acide sulfurique a lieu bien plus en vue de la préparation de l'acide chlorhydrique que du sulfate de soude.

Cela provient de l'importance relativement peu grande du procédé Leblanc.

Il y a trois systèmes d'appareils employés pour la condensation de l'acide chlorhydrique :

- 1° Le système des bonbonnes, qui est de beaucoup le plus ancien ;
- 2° Le système des tours ;

3° Le système mixte qui comprend des bonbonnes et des tours.

Refroidisseurs. — Avant de condenser les gaz, il faut les refroidir.

A cet effet, on peut employer divers systèmes. A l'usine de Chauny, qui appartient à la Compagnie de Saint-Gobain, Chauny et Cirey, on emploie un véritable jeu d'orgue en poterie.

Aux usines de la Madeleine, de Loos et d'Amiens, qui appartiennent aux établissements Kuhlmann, les premières bonbonnes ne sont que des refroidisseurs et elles sont jointes entre elles par des tubes élevés.

Dans une usine de Newcastle, on emploie un long tuyau incliné de 80 mètres de longueur.

1° *Système des bonbonnes.* — Ce système n'est pas autre chose que les flacons de Woulf que l'on emploie dans les laboratoires. Les bonbonnes ont trois tubulures, dont deux permettent d'établir la communication avec le récipient précédent et le récipient suivant ; elles sont placées en gradins successifs et communiquent entre elles par un petit tube à la partie inférieure. Le gaz arrive dans la bonbonne située le plus haut, de telle sorte que l'on a bien appliqué ce premier principe nécessaire à toute dissolution rationnelle : circulation du gaz et du liquide en sens inverse.

Dans certaines fabriques, on a remplacé les

bonbonnes par des auges en pierre de Volvic ayant 1 mètre de largeur, 2 mètres de profondeur et 1^m,20 de haut.

2° *Système des tours.* — Le système des tours est très répandu ; il a été imaginé par Gossage. Ces tours sont constituées par des blocs siliceux ou des briques reliées par un mortier d'argile ; elles ont une section carrée de 1^m,50 à 2 mètres de côté et leur hauteur varie de 10 à 40 mètres.

Du coke remplit l'intérieur de la tour en reposant à la partie inférieure sur une grille ; de l'eau coule à la partie supérieure, tandis que les gaz, arrivant par la partie inférieure, sortent par la partie supérieure après avoir abandonné une partie de l'acide chlorhydrique contenu à l'eau.

Très souvent on se sert d'un système de deux tours : la première produit l'acide à 18° B., la seconde qui reçoit les gaz ayant passé dans la première, c'est-à-dire déjà appauvrie, ne donne plus que l'acide de 7 à 8° B. Cette seconde tour servira à alimenter la première en liquide.

Dans la plupart de ces installations les gaz partent de la première tour, arrivent au sommet de la seconde et non au bas de cette tour.

Ceci est fait purement et simplement en vue de simplifier la construction.

Une partie de l'acide chlorhydrique produit dans cette seconde tour, et qui marque 7 à 8° B.,

peut être vendu ; car cet acide faible peut être employé dans la fabrication de la gélatine ou en métallurgie.

On peut retenir les dernières traces d'acide chlorhydrique par de la chaux ou de la craie.

3° *Système mixte.* — Ce système comprend des bonbonnes et des tours.

Les gaz, après avoir traversé les bonbonnes, arrivent dans une tour sur laquelle est déversée la masse totale d'eau nécessaire à la condensation. L'acide faible, qui s'en écoule, sert à alimenter les bonbonnes.

Je citerai l'installation faite aux usines de la Compagnie des Produits chimiques d'Alais et de la Camargue, à Salindres, qui comprend :

1° Un système de refroidisseur (pour avoir une bonne condensation, il faut que les gaz soient refroidis) ;

2° Auge en laque de Volvic servant en même temps de chambre à poussière et de réceptacle pour les liquides entraînés ;

3° Quatre rangées de bonbonnes ;

4° Une chambre permettant de rassembler tous les gaz ;

5° Une tour de condensation ;

6° Une chambre contenant de la craie.

Comparaison des divers systèmes. — Le système des bonbonnes permet d'avoir un acide

fort (22° B.), mais donne une condensation insuffisante.

Le système des tours donne un acide faible, ne marquant que 18° B., mais permet de faire une condensation parfaite.

Le système mixte possède les avantages des deux systèmes précédents.



CHAPITRE V

—

ÉTUDE DE LA FABRICATION DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE AU POINT DE VUE ÉCONOMIQUE

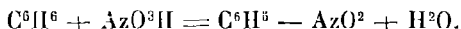
Débouchés de l'acide chlorhydrique. —

Les principaux débouchés de l'acide chlorhydrique sont :

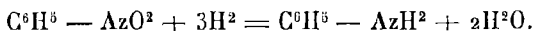
1° La fabrication du chlore, notamment, par les procédés Weldon et Deacon que nous étudierons en détail.

2° La fabrication de certains produits organiques. C'est ainsi que l'acide chlorhydrique intervient dans la fabrication de l'aniline.

Pour obtenir ce produit, on fait d'abord réagir l'acide azotique sur la benzine en présence d'acide sulfurique qui sert de déshydratant

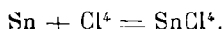


Puis le composé nitré obtenu est mis en présence d'acide chlorhydrique et de fer, c'est-à-dire d'hydrogène. On a :



Ce procédé est d'ailleurs général, il sert à la préparation des amines de la série aromatique.

3° La fabrication des chlorures métalliques, qui ont surtout leur emploi dans les laboratoires. Toutefois quelques-uns ont des emplois industriels, tels que le chlorure stanneux. Nous rappellerons que lorsqu'un métal est susceptible de donner deux chlorures, on obtient généralement le chlorure le moins riche en chlore en faisant agir l'acide chlorhydrique sur le métal, tandis que le chlorure le plus riche est obtenu par l'action du chlore sur le métal. C'est ainsi qu'avec l'étain, on a :



Importations et exportations en France
(en tonnes).

Années	Exportations	Importations
1850	//	//
1855	394	//
1857	765	//
1866	819	270
1870	825	222
1875	1 089	827
1880	2 428	3 941
1885	3 589	3 448
1889	3 077	3 852
1890	3 134	3 334

Importations et exportations en France
(en tonnes) (suite).

Années	Exportations	Importations
1891	1 976	3 907
1892	1 577	8 873
1893	1 153	3 817
1894	1 060	3 055
1895	1 513	2 778
1896	1 258	2 468
1897	1 114	2 119
1898	906	1 496
1899	1 778	1 429

Voici les détails pour l'année 1899 :

Exportations	Importations
tonnes	tonnes
66 allant en Belgique.	1 298 venant d'Allemagne.
205 " Suisse.	130 " de Belgique.
712 " Espagne.	Le reste dans divers
242 " Grèce.	autres pays.
117 " Turquie.	
87 " Egypte.	
9 dans les autres pays.	

•

Le reste est allé aux colonies françaises.

Importations et exportations en Allemagne (en tonnes).

Années	Exportations	Importations
1892	11 761	4 371
1893	10 495	4 679
1894	10 577	3 561
1895	12 439	3 485
1896	11 376	2 972
1897	13 143	2 961
1898	13 993	3 421
1899	13 037	3 325

Production en France. — Les principaux fabricants français d'acide chlorhydrique sont :

1^o Pour la région parisienne :

La Société des matières colorantes de Saint-Denis, qui fait 800 tonnes.

2^o Pour le Nord :

La Compagnie de Saint-Gobain, à Chauny ; les établissements Kuhlmann ; la Société des Produits chimiques d'Hautmont ; la Société anonyme des Verreries et Manufactures de glaces d'Aniche ; la maison Lacroix et C^{ie}.

3^o Pour le Nord-Ouest :

Les établissements Malétra.

En tout, pour le nord et le nord-ouest, six usines produisant 30 000 tonnes.

4° Pour le Centre :

La Compagnie de Saint-Gobain, à Saint-Fons, produisant 18 000 tonnes.

5° Pour le Sud-Ouest :

La Compagnie de Saint-Gobain, à l'Oseraie ; la Société de Marseille-L'Estaque ; la Compagnie des Produits chimiques du Midi ; la Compagnie des Produits chimiques d'Alais et de la Camargue et la maison Duclaux frères.

En tout : cinq usines produisant 5 000 tonnes.

Total : treize usines ayant produit, en 1899, 53 800 tonnes.

Production à l'étranger. — Il n'existe à l'étranger aucune statistique, même incomplète, nous permettant de donner des chiffres tant soit peu approximatifs.

Si, pour l'Allemagne, par exemple, l'on connaît bien à peu près la production de la soude Leblanc, on peut en déduire la production d'acide chlorhydrique par ce procédé ; mais il faudrait ajouter la production par les autres procédés, elle est tenue secrète. Il nous est donc impossible de rien dire à ce sujet. Il en sera souvent ainsi, malheureusement.

Variation du prix de vente. — Le cours n'a pas beaucoup varié durant ces dernières années. Voici, en effet, le prix des 100 kilo-

grammes, franco Paris, à domicile, par marché (acide 20-21°).

Années	Prix	Années	Prix
1891	7 ^{fr}	1896	7 ^{fr}
1892	7	1897	7
1893	7	1898	7
1894	7, 50	1899	7
1895	6. 50	1900	7
		1901	7

Transport et régime douanier. — Au point de vue des transports, l'acide chlorhydrique subit le même tarif que l'acide sulfurique sur les réseaux du Nord et de Paris-Orléans.

Il ne diffère que pour la Compagnie Paris-Lyon-Méditerranée. Il suit alors le tarif spécial n° 18, barème G.

1 ^{er} trajet partiel jusqu'à	25 ^{kg.}	0 ^{fr} , 080
2 ^e " "	du 26 au 100 ^{kg.}	0, 040
3 ^e " "	du 10 au 300	0, 035
4 ^e " "	du 301 au 600	0, 030
5 ^e " "	du 601 au 800	0, 025
6 ^e " "	au delà du 800	0. 020

L'acide chlorhydrique du commerce est actuellement soumis au droit de douane suivant :

Par 100 ^{kg.} , tarif général	0 ^{fr} , 37
" tarif minimum.	0, 30

CHAPITRE VI

L'INDUSTRIE DE L'ACIDE AZOTIQUE AU POINT DE VUE TECHNIQUE

L'acide azotique est obtenu par divers modes de fabrication dont le principal est certainement la décomposition du nitrate de soude du Chili par l'acide azotique.

Nous étudierons d'abord en détails ce procédé et passerons rapidement en revue les autres qui sont d'ailleurs de très faible importance.

Procédé de décomposition du nitrate de sodium par l'acide sulfurique. Théorie. — Ce procédé est basé sur la réaction suivante :



Le sulfate acide ainsi formé peut être utilisé pour effectuer la décomposition du chlorure de sodium et donner l'acide chlorhydrique ou encore pour donner de l'acide sulfurique fumant.

Fabrication. — La fabrication se décompose en deux phases bien distinctes :

1° Décomposition du nitrate de soude par l'acide sulfurique ;

2° Condensation de l'acide azotique formé.

1° *Décomposition du nitrate de soude.* — Les appareils dont on se sert pour produire cette décomposition sont généralement constitués par une chaudière en fonte. Le nitrate est introduit par l'ouverture supérieure; par un entonnoir en verre, l'acide est versé sur le sel. La chaudière est réunie à une allonge en verre par l'intermédiaire d'un tube en fer recouvert d'argile. Les vapeurs gagnent les premiers vases à condensation.

A la chaudière en fonte s'est substituée dans un certain nombre d'usines des cylindres en fonte placés dans la maçonnerie d'un foyer commun. Quelquefois les cylindres sont munis intérieurement sur leur moitié supérieure d'une voûte en briques empêchant le contact de la fonte avec les vapeurs azotiques. D'autres fabriques utilisent encore des auges en fonte dont les côtés sont constitués par des plaques en grès; cette forme ne présente aucun avantage et entraîne une plus grande dépense de combustible.

Les quantités d'acide et de nitrate mises en présence varient avec les usines. Certaines n'emploient qu'une quantité légèrement supérieure à celle donnée par l'équation. D'autres emploient jusqu'à trois quarts en plus d'acide sulfurique. La première façon d'opérer donne un sulfate épais, l'autre un résidu que l'on peut

facilement couler. L'acide sulfurique employé marque généralement 60° B.

C'est cette partie qui est de beaucoup la plus délicate, il faut distinguer plusieurs procédés extrêmement intéressants.

2° *Condensation des vapeurs d'acide azotique. Ancien procédé.* — Dans l'ancien procédé, les vapeurs arrivent dans une suite de grandes bonbonnes en grès qui communiquent ensemble. Ces bonbonnes sont disposées sur une sole qui forme le prolongement du four et qui peut être chauffée par les gaz de combustion. On ne chauffe les bonbonnes qu'au début pour empêcher qu'elles ne soient cassées par l'acide chaud. Dans les premiers vases, on obtient de l'acide azotique fort, tandis que, dans les derniers où l'on avait mis de l'eau pour retenir les dernières vapeurs, on n'a qu'un acide très faible.

Le gros inconvénient de ce procédé réside dans l'obtention d'un acide azotique impur, contenant des produits nitrés et de l'acide chlorhydrique. Ce dernier produit provient de la décomposition par l'acide sulfurique du chlorure de sodium contenu dans le nitrate.

Si l'on veut, avec un tel acide, obtenir un produit incolore, il faut le blanchir. Dans cette opération du blanchiment, on chauffe l'acide brut dans des récipients en verre, par l'intermédiaire d'un bain-marie. On atteint la tempéra-

ture de 80 à 90° et l'on chauffe tant qu'il y a du peroxyde d'azote à se dégager. On peut d'ailleurs éviter cette opération, car le peroxyde d'azote ne se produit qu'au commencement et à la fin de la distillation. Il suffira d'avoir, sur la conduite des produits à condenser, un robinet à trois voies qui permet de condenser à part l'*acide rouge*.

De plus, l'ancien procédé de condensation a le grave défaut de donner des acides de degrés différents, comme nous l'avons déjà indiqué. Les dispositions suivantes ont pour but d'éviter les inconvénients que je viens d'indiquer.

Procédé Grieshem. — Dans ce procédé, on interpose, entre le générateur et un réfrigérant à reflux, un vase où tout le liquide se condense. Il faut, pour avoir un produit pur, que ce vase soit maintenu à une température de 80°. Les produits relativement volatils, notamment l'acide chlorhydrique et les vapeurs nitreuses, se dégagent tout en n'entraînant pas d'acide azotique ; elles sont d'ailleurs condensées dans des tours à coke sur lequel coule de l'eau.

Dans le récipient où s'est condensé l'acide, l'on envoie un courant d'air, tandis qu'on maintient la température de 80°. On prépare ainsi un produit très pur.

Procédé Guttmann et Rohrmann (*fig. 16*). — Les brevets de ce procédé datent de 1871, mais il n'est entré dans une période réellement

industrielle que depuis quelque dix à quinze ans.

Le principe de ce procédé consiste :

1° Dans le mélange des gaz sortant de la chaudière avec de l'air ;

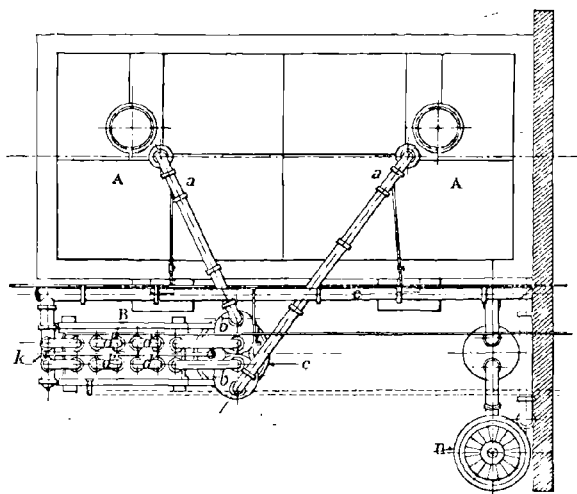


Fig. 16. — Procédé Guttman et Rohrmann.

2° Dans la condensation rapide des vapeurs d'acide azotique dans des appareils de disposition spéciale ayant pour but de soustraire rapidement l'acide liquide au contact des produits gazeux.

L'ensemble de l'appareil comprend trois parties distinctes :

- 1° Deux cornues A ;
- 2° Une batterie de condensation B ;
- 3° Un collecteur C.

Deux injecteurs *a* permettent de mélanger l'air au gaz sortant des cornues. Cet air a été préalablement chauffé. Les composés de l'azote qui ont pu prendre naissance sont transformés en acide nitrique. Les gaz arrivent dans deux touries C refroidies simplement par l'air ambiant, puis dans six tuyaux en grès ayant chacun 2^m,50 de longueur et 100 millimètres de diamètre. Ces tuyaux sont plongés dans une cuve à eau et ont une disposition toute spéciale. Ces conduits sont légèrement inclinés ; de plus, ils sont sectionnés par des plans perpendiculaires à leur axe.

Deux sections successives sont réunies par des tubes en U partant de la partie supérieure et placés verticalement. Ces tubes sont destinés au passage des gaz. D'autre part, le liquide condensé circule librement, grâce à un tube coudé qui se trouve placé au-dessous des segments de séparation.

L'acide qui sort de la tourie coule également dans les tubes à compartiments. Tout l'acide est ensuite conduit à un collecteur.

Quant aux gaz non condensés, ils passent à travers une conduite *l* et de là à une tour absorbante qui sert pour quatre cornues.

Enfin le collecteur d'acide peut être mis en communication avec l'air chaud si l'on veut préparer de l'acide blanc à 40° B.

La température est maintenue suffisante dans tous les appareils condenseurs pour ne condenser ni l'eau, ni les vapeurs nitreuses.

Dans ce procédé : 1° on n'obtient qu'une seule quantité d'acide ;

2° Le rendement est très élevé, les pertes ne dépassent pas 1 1/2 % même lorsqu'on force la distillation.

Procédé Valentiner (fig. 17). — Ce procédé date de 1891. Il a été expérimenté en France à la poudrerie d'Angoulême (usine du gouverne-

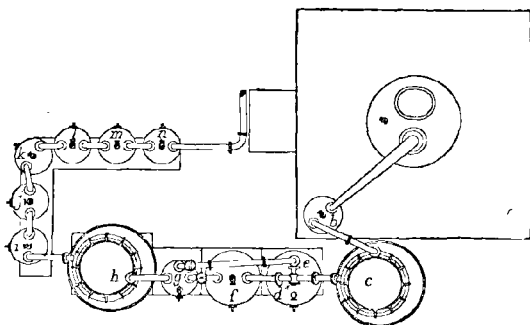


Fig. 17. — Procédé Valentiner.

ment). Ce procédé est basé sur un principe tout différent du précédent.

La condensation a lieu dans une succession de serpentins et de touries et l'aspiration des gaz est produite par une pompe.

Dans le schéma indiqué, la cornue de décomposition se trouve en *a* ; une petite tourie *b* peut retenir le bisulfate projeté, les vapeurs arrivent dans un premier serpentin *c* qui peut être mis en communication par un robinet à trois voies *d*, soit avec la tourie *e*, soit avec la tourie *f*. Ces deux touries *e* et *f* sont reliées directement avec une petite tourie *g*. Celle-ci est en communication avec le serpentin *h*. Ce serpentin est suivi de six touries *i, j, k, l, m, n*, dont la première, *i*, reçoit l'acide du serpentin *h*. La tourie *k* et la tourie *m* contiennent une lessive de soude à travers laquelle les gaz viennent barboter. Enfin, les touries *n, j* et *l* empêchent les gaz de retourner à l'appareil si la pompe s'arrête ; quant à la dernière tourie *n*, elle communique directement avec la pompe à vide *c*.

Dans l'installation qui a été faite à Angoulême, on traitait à la fois 600 kilogrammes de salpêtre. La pompe à vide était à double effet avec injection d'eau ; le diamètre du cylindre était de 300 millimètres, sa course de 400 millimètres, sa vitesse de 45 à 50 évolutions par minute. La force nécessaire est de 5 à 6 chevaux pour avoir un vide de 650 millimètres.

Le grand inconvénient de cet appareil réside

dans l'obtention d'acide azotique de degrés très différents. Le degré varie, en effet, dans chaque tourie ; on est donc obligé, pour avoir un degré moyen, d'employer un appareil mélangeur.

Comparaison entre les appareils Guttman-Rohrmann et Valentiner. — Une grande discussion a surgi au sujet des avantages et des inconvénients de ces appareils. Nous donnerons d'abord les conclusions d'un article de Franck paru dans le *Zeitschrift für Angewandte Chemie*, 21 mars 1899.

Les avantages pour le Valentiner seraient, d'après Franck :

1° Grande économie de temps. — Une charge de 1 000 kilogrammes de salpêtre est facilement décomposée en 10 heures. On comprend dans ce temps l'introduction du salpêtre et le soutirage de l'acide formé ;

2° Économie de place. — Pour la décomposition de 3 000 kilogrammes de salpêtre par jour, il suffit d'un espace de 80 mètres carrés, y compris l'espace nécessaire pour la pompe à air et celui pour le travail du bisulfate. Comme toute tour d'absorption est inutile, aucune surélévation du bâtiment n'est nécessaire ;

3° Rendement excellent, presque égal au rendement théorique ;

4° Obtention d'acide de titre élevé qui ne contient presque pas de chlore ni d'oxydes d'azote

inférieurs et pas du tout d'acide sulfurique, de fer ni de résidu fixe ;

5° Faible dépense d'installation et de fabrication. — Un appareil de Valentiner consiste en une cornue en fonte placée dans une maçonnerie, un appareil de condensation en grès et une pompe. Voici le coût d'une installation pour la décomposition journalière de deux fois 100 kilogrammes de salpêtre :

Une cornue (diamètre 2 100 mm., hauteur 1 700 mm.)	1 300 marks
Appareil de condensation suivant le nombre des laveurs	1 250-1 450
Pompe à air	2 500
	<hr/>
	5 059 à 5 250 ^{ms} .

A cela, s'ajoutent les canalisations et la maçonnerie pour environ 1 000 marks et les bâtiments ;

6° Économie de charbon et réparations minimes ;

7° Sécurité au point de vue hygiénique. — Il n'y a aucune installation de monte-jus, aucun appareil sous pression qui pourrait amener des explosions désagréables. S'il se produit une rupture, — qu'on remarque à peine pendant la marche, — il ne s'échappe ni gaz ni acide, et s'il arrivait un accident trop considérable, il suffit de cesser la chauffe pour arrêter la distillation. Si, en outre, on ouvre le robinet de la tourie de sûreté et qu'on laisse marcher la pompe, on peut,

grâce au tirage continu, mener à bien une manipulation quelconque en marche. Le vide empêche la diffusion dans le local des gaz nuisibles et dangereux; les ouvriers peuvent travailler dans un air pur, les environs ne sont plus infectés et l'on n'a plus aucune difficulté à obtenir une concession.

Mais ce procédé présente quelques inconvénients (toujours d'après Franck).

On a déjà parlé de la fragilité du matériel de grès.

On a aussi pensé qu'il devait y avoir corrosion de l'appareil à décomposer le salpêtre. Franck a opéré durant 5 ans d'après le procédé Valentiner et n'a pas remarqué que la cornue fût plus attaquée ou même aussi attaquée qu'avec les autres procédés.

C'est pour protéger la pompe à air que les fabricants ont eu les plus grandes difficultés. On a déjà exposé combien la condensation et l'absorption de certains gaz, qui se produisent dans l'attaque du salpêtre par l'acide sulfurique, sont difficiles. On doit remarquer, à ce sujet, qu'on n'active pas l'opération par un chauffage excessif et qu'on doit chauffer juste assez pour que la distillation marche tranquillement et régulièrement. Il est aussi indispensable que les deux serpentins soient bien refroidis, pour empêcher que les gaz corrosifs n'arrivent à la pompe.

On a aussi reproché, et à juste titre, à ce mode de fabrication, de ne pas fournir directement l'acide de titre moyen et de donner lieu à une rectification du contenu de chaque bonbonne. Ainsi Franck a obtenu, pour une charge de 2 000 kilogrammes de salpêtre : 80 kilogrammes d'acide à 46°,5 B., 166 kilogrammes à 44°,9 B., 330 kilogrammes à 44°,2 B., 170 kilogrammes à 42°,4 B., 322 kilogrammes à 40°,1B., 241 kilogrammes à 41°,7 B., 304 kilogrammes à 39° B., 75 kilogrammes à 37°,5 B., 86 kilogrammes à 30°,4 B., 133 kilogrammes à 27°,5 B., 67 kilogrammes à 21° B. et 71 kilogrammes à 15° B.

Il était évidemment très incommode de mélanger ces divers acides pour obtenir un acide de titre déterminé. L'appareil mélangeur du système Platti a remédié à cet inconvénient. Il consiste simplement en un récipient mélangeur d'un hectolitre de capacité environ qu'on réunit directement aux trois touries placées entre le premier et le second serpentins de l'appareil Valentiner. À ce récipient mélangeur sont réunis un ou plusieurs réservoirs élevés où l'on aspire directement l'acide. On peut ainsi laisser couler tous les acides ensemble, ou séparer l'acide jaune et l'acide pur, l'acide concentré et l'acide dilué sans employer pour cela un ouvrier supplémentaire et sans craindre de faire entrer inutilement de l'air dans les appareils.

Nous citerons maintenant les conclusions d'une étude de Guttman, qui a été publiée par le *Moniteur scientifique* (avril 1901) :

1° La durée de l'opération est, dans les limites pratiques, la même pour les deux appareils. Avec l'appareil Guttman-Rohrman, une charge de 800 kilogrammes peut être finie en 10 heures, mais on conseille de la terminer en 11 heures. En comptant le temps pour l'enlevage de l'acide, le concassage et le transport du bisulfate, il faut compter 16 heures si l'on n'emploie pas un grand nombre d'ouvriers.

Dans l'appareil Valentiner, à Angoulême, il fallait 11 heures avec un acide fort et 12 heures avec de vieux acides. Ceci sans compter le temps de charge et de décharge et les manipulations.

2° On obtient un rendement presque théorique avec ces deux appareils ;

3° Si l'on mélange tout l'acide provenant de l'appareil Valentiner, celui-ci aura un poids spécifique très inférieur à celui de l'acide du Guttman-Rohrman ;

4° On obtiendra toujours avec l'appareil Valentiner une grande quantité d'acides faibles sans pouvoir compter sur une production exclusive d'acide de haute concentration, tandis qu'avec l'appareil Guttman-Rohrman, on obtient sans difficulté, et toujours, l'acide le plus concentré qu'il soit possible d'obtenir ;

5° La teneur en peroxyde d'azote de l'acide final, obtenu par l'appareil Valentiner, est sensiblement double de celle de l'acide Guttman-Rohrmann. Dans l'appareil Guttman-Rohrmann, on élimine l'eau, ce qui permet d'obtenir un acide plus fort ; dans l'appareil Valentiner, on produit de l'eau et l'acide est dilué. Dans le premier, 73 % de l'eau contenue dans le salpêtre et l'acide sulfurique ont été enlevés, tandis que, dans le dernier, il y a au moins 89 % en plus d'eau produite par la décomposition de l'acide nitrique. Ce fait est une preuve absolue de l'affirmation de Guttman qu'une partie de l'eau, ainsi que le chlore, sont chassés à travers le système en dehors de l'appareil ;

6° L'acide produit par l'appareil Guttman-Rohrmann ne contient pas trace de chlore, celui de l'appareil Valentiner en contient toujours parce qu'une petite quantité seulement peut s'échapper ;

7° Afin de produire de l'acide nitrique plus concentré, l'appareil Guttman-Rohrmann consomme 16^{kg},7 de charbon par 100 kilogrammes de nitrate contre 20 kilogrammes dans l'appareil Valentiner, sans la pompe à vide et 33 kilogrammes avec elle ;

8° Le nombre d'ouvriers pour une grande fabrique est sensiblement double avec l'appareil Valentiner qu'avec l'appareil Guttman-Rohrmann ;

9° Pour une production égale, il faut deux fois un quart plus de surface bâtie avec l'appareil Valentiner qu'avec l'appareil Guttman-Rohrman.

Nous avons tenu à reproduire les principales conclusions des études publiées sur ce sujet. La fabrication à l'usine d'Angoulême, où l'on utilisait le procédé Valentiner, n'a pas donné de bons résultats ; mais l'on assure que, depuis deux à trois ans, l'on a amené de grands perfectionnements dans ce procédé.

Autre méthode de fabrication de l'acide azotique. — L'ancien procédé présente les inconvénients suivants :

1° La succession d'échauffements et de refroidissements est évidemment très nuisible aux appareils.

2° La dépense de combustible est très grande.

3° Le produit que l'on prépare varie d'un moment à l'autre de l'opération : on obtient, au début, un acide d'un fort pourcentage, mais très chloreux, tandis qu'à la fin de l'opération, au moment où le four est porté à la plus haute température, on recueille un acide très faible, car, à ce moment, l'acide azotique restant se dégage, entraînant toute l'eau contenue dans les matières employées.

Dans le procédé découvert par Uebel et qui vient d'être adopté par la *Chemische Fabrik*

Rhenania, dont M. Hasenclever est directeur, on évite, paraît-il, d'une façon absolue, les divers inconvénients du procédé ordinaire.

Cette méthode permet d'obtenir, avec des frais d'installations moindres et un coût de fabrication plus faible, une production continue d'acide azotique fort et d'acide faible séparément.

De plus, alors que, dans le procédé ordinaire, on est obligé de décomposer le nitrate desséché par l'acide sulfurique à 66°, lorsque l'on veut avoir de l'acide azotique d'un degré Baumé supérieur à 40 ou 42, dans le procédé Uebel, on peut obtenir de l'acide azotique à fort pourcentage, en utilisant l'acide nitreux résiduel.

La méthode est basée sur l'observation suivante :

Lorsque l'on chauffe jusqu'à 360° du bisulfate de soude avec de l'acide sulfurique dilué, il ne se dégage que de l'eau et il se forme d'abord des sels de la formule SO^4HNa , SO^4H^2 ; puis, en augmentant la quantité d'acide sulfurique versé et la chaleur, on obtient des produits correspondant à la formule $\text{S}^2\text{O}^7\text{Na}^2$, $3\text{SO}^4\text{H}^2$.

Ces sels, que l'on peut désigner sous le nom de polysulfates, agissent comme l'acide sulfurique fumant, mais ils ne peuvent être employés que là où leur contenu en sodium n'est pas nuisible.

La disposition de l'appareil est basée sur le fait suivant :

En introduisant le mélange bisulfate-hydraté et acide azotique provenant de la réaction de l'acide sulfurique sur le nitrate de soude et ayant abandonné l'acide nitrique concentré par faible échappement, dans du bisulfate chauffé à 300° et contenu dans une deuxième chaudière, les derniers restes d'acide azotique et d'eau sont chassés rapidement sans qu'il se produise d'ébullition vive. En combinant deux chaudières de distillation, reliées à un même condenseur, de façon qu'elles puissent être alternativement chargées, chauffées et purgées dans une chaudière inférieure, on arrive à une distillation continue de l'acide azotique.

La *fig.* 18 montre la disposition adoptée.

Deux chaudières juxtaposées A et A' sont alternativement chargées de salpêtre et chauffées. Lorsque la plus grande partie de l'acide azotique est chassée, on fait tomber le contenu de la chaudière supérieure dans une chaudière inférieure B, contenant toujours du bisulfate chaud. Là se dégage le reste de l'acide azotique, le bisulfate chaud de la chaudière inférieure est conduit, mélangé à une proportion calculée d'acide sulfurique à 60° préalablement chauffé dans un récipient C. Pendant cette opération, l'eau d'hydratation de l'acide sulfurique se dégage.

La moitié seulement du polysulfate ainsi formé est amenée dans la chaudière supérieure pour décomposer une nouvelle quantité de salpêtre.

Si on n'a pas l'emploi du polysulfate en excès, on ne conduit dans le récipient C que la moitié du bisulfate de la chaudière B, l'autre moitié est employée pour les divers usages du bisulfate.

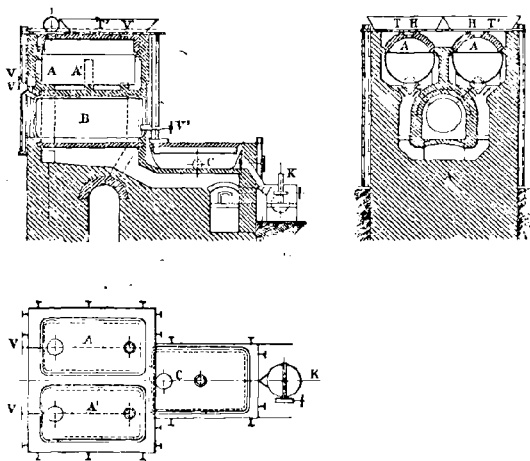


Fig. 18. — Appareil Uebel.

Un four chauffe le récipient C et ensuite la chaudière B, tous deux protégés de la flamme par les voûtes, et enfin les chaudières A et A'. Les deux chaudières supérieures servant à la décomposition du salpêtre sont chauffées à la température de 170 à 200°. La conduite d'échap-

pement de B à C, munie d'une valve V'', est disposée suffisamment haut pour que B ne puisse jamais se vider complètement et qu'il y reste toujours une couche de bisulfate. Ce bisulfate restant dans la chaudière inférieure B est maintenu à la température de 280 à 300° C., pour chasser le contenu venant de la chaudière supérieure, les dernières traces d'acide azotique et d'eau, et pour atteindre la température nécessaire à la déshydratation du polysulfate à former.

La marche de l'opération est la suivante :

L'appareil est chauffé; l'une des chaudières supérieures A, par exemple, est chargée d'environ 400 kilogrammes de salpêtre qui peuvent être desséchés dans les coupes à dessiccation T et T', placées sur la couverture du four.

L'introduction du salpêtre se fait par les ouvertures H et H' qui, après le remplissage, sont bouchées par des couvercles bien ajustés. Aussitôt, la chaudière A ainsi chargée, on introduit peu à peu du polysulfate fondu.

Si, pour la mise en marche de l'appareil, on ne dispose pas de polysulfate, il faut naturellement charger les chaudières supérieures de salpêtre et d'acide sulfurique.

L'introduction du polysulfate à la température de 120 à 150° doit être faite peu à peu, afin d'éviter une trop violente distillation d'acide azotique. Cette introduction demande, selon la

quantité de salpêtre employée, une demi-heure à une heure.

Pendant l'introduction du polysulfate chaud, la clef de chauffe de A est fermée, tandis que celle de A' est ouverte. Ensuite on ouvre la première, pour permettre de chauffer la chaudière A. Lorsque le contenu de A a atteint la température de 170° C. environ, la plus grande partie de l'acide azotique est chassée.

Le contenu de A est amené par la valve V dans la chaudière inférieure B. L'introduction de cette masse provoque en peu de temps le dégagement de l'acide azotique restant et de toute l'eau qui s'y trouve, sans produire toutefois d'ébullition violente. La masse provenant de A reste dans la chaudière B tout le temps qui est nécessaire pour que la masse produite en A' soit amenée au point voulu pour la faire écouler en B. Cela dure environ trois heures et demie à quatre heures.

On vide ensuite B dans le vase C et on y conduit la quantité d'acide sulfurique nécessaire. La chaudière B est alors prête pour recevoir le contenu de A'.

Pour recharger la chaudière A, après un repos d'une heure, obtenu en fermant la clef de chauffe, on fait passer le contenu du vase C dans la trémie K et de là dans la chaudière A, au moyen d'élevateurs.

L'opération se répète ainsi en chargeant alternativement, toutes les quatre heures, tantôt A, tantôt A', de salpêtre et de polysulfate. On peut, dans le même appareil, produire la décomposition du salpêtre par l'acide sulfurique. Ceci pourra être plus avantageux dans les usines fabriquant déjà ce dernier produit et ne tenant pas à avoir un acide azotique à teneur élevée.

Si l'on compare les frais d'installation d'une fabrication d'acide azotique, suivant l'ancien procédé, à ceux du procédé Uebel, on trouve, dit Hasenclever que, pour un rendement identique, l'économie est considérable : les appareils ne prennent que la moitié de la place occupée par ceux de l'ancien procédé ; les frais d'exploitation sont bien moindres, la consommation de charbon est beaucoup diminuée ; la main-d'œuvre est également abaissée, les ouvriers qui ont moins de chauffe à surveiller pouvant être employés utilement à d'autres travaux.

Autres procédés de fabrication. — Parmi les procédés *brevetés* en vue de la fabrication de l'acide azotique, nous citerons seulement :

1° Le *procédé Rohrmann* qui consiste dans la transformation en acide azotique des oxydes inférieurs de l'azote. Cette opération a lieu par l'intermédiaire d'un mélange d'air et de vapeur d'eau.

2° Un procédé qui consiste à traiter le nitrate

de soude par le chlorure de manganèse (résidu de la préparation du chlore). On obtient ainsi un oxyde de manganèse, qui peut servir à nouveau pour la fabrication du chlore, et un mélange peroxyde d'azote et oxygène qui se transforme en acide azotique dans un condensateur.

Des expériences faites par Kuhlmann montrèrent que l'on n'obtient pas un rendement supérieur à celui du procédé ordinaire.

CHAPITRE VII

—

L'INDUSTRIE DE L'ACIDE AZOTIQUE AU POINT DE VUE ÉCONOMIQUE

Débouchés de l'acide azotique. — Les principaux débouchés de l'acide azotique sont :

- 1° La fabrication de l'acide sulfurique ;
- 2° L'obtention de certains nitrates métalliques tels que ceux de cuivre, plomb, mercure et surtout celui d'argent, employé pour les préparations photographiques et en thérapeutique ;
- 3° Le travail de quelques métaux, notamment pour graver le cuivre, décaper le bronze ;
- 4° La fabrication des composés organiques nitrés, notamment des nitrobenzine, nitrotoluène, nitronaphtaline, nitroglycérine, coton-poudre, acide picrique ;
- 5° La préparation du mordant de fer, que l'on emploie en teinturerie pour la soie. De ce fait, l'industrie lyonnaise en consomme 10 à 12 tonnes par an ;
- 6° La fabrication de l'acide oxalique ;
- 7° L'oxydation et la nitration industrielles de quelques composés tels que l'indigo. On utilise

cette propriété dans l'impression des indiennes pour produire des demi-jaunes sur fond bleu.

Importations et exportations en France.

— Le tableau suivant résume les importations et les exportations françaises en tonnes :

Années	Exportations	Importations
1850	150	„
1855	231	„
1857	381	„
1866	963	„
1870	512	„
1875	824	23
1880	413	20
1885	158	171
1889	410	333
1890	549	713
1891	606	723
1892	674	809
1893	1 067	793
1894	1 088	576
1895	650	703
1896	493	684
1897	703	774
1898	750	706
1899	966	923

Les détails pour 1899 ont été les suivants :

Importations :

486 452 kilogrammes venant d'Allemagne.
 436 884 „ „ de Belgique.
 405 „ „ des autres pays.

Exportations :

21 715	kilogrammes allant	aux Pays-Bas.
804 518	"	en Belgique.
71 884	"	en Turquie.
21 541	"	en Égypte.
31 596	"	aux autres pays étrangers.

Le reste est allé aux colonies françaises.

Importations et exportations en Allemagne (en tonnes) :

Années	Importations	Exportations
1891	390	416
1892	461	461
1893	643	529
1894	457	442
1895	493	824
1896	493	785
1897	302	774
1898	596	1 131
1899	1 342	1 354

Production en France. — Les principaux fabricants d'acide azotique sont :

1° Dans la région parisienne :

La Société des Produits chimiques de Saint-Denis ; la Société des Matières colorantes de Saint-Denis et trois petits fabricants qui font 3 400 tonnes.

2° Pour le Nord ou le Nord-Ouest :

La Compagnie de Saint-Gobain, à Chauny ; les

Établissements Kuhlmann et les Établissements Malétra. Ces trois usines produisent 2 500 tonnes.

3° Pour le Centre :

La Maison Chevalier, à Villeurbanne (Rhône) et M. Jalabert, à Lyon, qui font 1 200 tonnes d'acide nitrique.

En tout, dix usines produisant 7 100 tonnes d'acide 36-42° B. A ces producteurs, qui livrent au consommateur, nous devons ajouter les poudreries de l'État qui fabriquent ce qui est nécessaire à leur propre consommation. Seules, la poudrerie du Moulin-Blanc, près Brest et celle d'Angoulême, fabriquent l'acide azotique. En 1899, il a été fait au Moulin-Blanc : 1 million 331 530 kilogrammes d'acide 48° ; 413 600 kilogrammes d'acide 46° et 252 145 kilogrammes d'acide 36-42°, et à Angoulême : 2 009 070 kilogrammes d'acide 48° et 225 599 kilogrammes d'acide 36-42°. En tout : 4 231 944 kilogrammes d'acide azotique.

Production à l'Étranger. — Il est impossible de connaître même approximativement la production des pays étrangers. Aucune enquête sérieuse n'a été faite à ce sujet. On pourrait connaître à peu près la production par la décomposition du nitrate du Chili, parce que l'on connaît bien les quantités consommées ; mais il faudrait tenir compte des quantités de ce produit consommées en agriculture et on les ignore.

Prix de revient. — Nous donnerons le prix de revient, d'après l'étude de M. Franke que nous avons déjà citée.

Procédé Valentiner. — On a pris comme base des frais de fabrication ci-dessus la moyenne obtenue durant l'année 1898 dans une fabrique belge.

100 kilogrammes d'acide nitrique à 36° B ont nécessité :

76 ^{kg} ,22 salpêtre à 96 ⁰ / ₀ NaAzO ³ à 18 francs	
les 100 kilog.	13 ^{fr} ,72
100 ^{kg} ,6 acide sulfurique à 60° B. à 2 ^{fr} ,35 les	
100 kilog.	2, 26
24 ^{kg} ,8 de charbon pour le chauffage de la	
cornue et la pompe à air, à 12 ^{fr} ,50 les 100 ^{kg} .	0, 31
Salaire des ouvriers et surveillance	0, 84
Réparation et entretien	0, 20
Frais généraux, y compris 15 ⁰ / ₀ d'intérêt et	
amortissement du capital de première installation	
ainsi que la licence à Valentiner et Schwarz	1, 08
Total	18^{fr},41
A soustraire 91 ^{kg} ,2 bisulfate à 0 ^{fr} ,70 les 100 ^{kg} .	0, 64
100 kilog. acide à 36° B. reviennent à . . .	17 ^{fr} ,77
Soit.	14 ^{mks} ,22

Comme comparaison voici quelques chiffres extraits du *Handbuch der Chemischen Technologie* de Daumer (1895). L'auteur donne, p. 333, les résultats suivants de fabriques françaises et allemandes pour 100 kilogrammes d'acide azotique à 36° B. (tableau de la p. 120).

PRIX DE REVIENT DE L'ACIDE AZOTIQUE

Consommation	Fabriques allemandes		Fabriques françaises				Trouvé par l'auteur
	I	II	III	IV	V	VI	
NaAzO ₃	kilog. 74,8	76	77,8	72,0	77,1	74,3	73,2
H ² SO ⁴ 60°	kilog. 99	98	80	74	71	83,96	100,6
Charbon	kilog. 47,6	50	50,6	50,6	57,7	36,0	24,8
Salaires des ouvriers. M fr.	0,74	0,75	0,92	0,93	1,19	1,72	0,81
Réparations.	M fr. 0,16	0,25	0,86	0,75	1,19	2,55	0,20
Frais généraux	M fr. //	//	0,80	0,80	//	0,92	1,08

En admettant les prix de 16 marks pour 100 kilogrammes de salpêtre à 96 $\frac{0}{0}$, 2 marks pour 100 kilogrammes d'acide sulfurique à 60° B., 10 marks pour 1 000 kilogrammes de charbon, on obtient les prix de revient suivants pour 100 kilogrammes d'acide azotique à 36° B. :

I. 15^{mks},83, II. 16^{mks},13, V. 15^{mks},80, tandis que, pour ces données, l'auteur obtiendrait, par le procédé Valentiner, un prix de revient de 15^{mks},29.

Pour III, IV et VI (où les années sont peu vraisemblables), on obtient 17^{mks},17, 15^{mks},97 et 18^{mks},57, tandis que l'auteur obtiendrait 16^{mks},15, prix dans lequel est comprise la licence de fabrication. En outre, la quantité d'acide sulfurique employée est, dans une certaine mesure, trop considérable et l'appareil mélangeur n'était pas encore en service.

Le prix de revient de l'acide concentré à 48° B. incolore, pur de chlore et d'acides sulfurique et azoteux, peut se calculer comme suit :

1 000 ^{ks} d'acide azotique à 43° B., à 29 ^{fr} ,60 les	
100 kilog.	239 ^{fr} ,60
1 000 ^{ks} d'acide sulfurique à 66° B., à 3 ^{fr} ,50 les	
100 kilog.	35
160 ^{kg} de charbon à 12 ^{fr} ,50 les 1 000 kilog. .	2
Salaires des ouvriers et surveillance . . .	6
Réparations	1
Total	283 ^{fr} ,60

(Les frais généraux sont compris dans le prix de l'acide à 43° B.).

A soustraire :

1 29,3 ^{ks}	d'acide sulfurique à 57° B., à 2 francs.	25 ^{fr} ,89
66	„ azotique à 36° B., à 17 ^{fr} ,77	11, 73
	On a donc dépensé	<u>246^{fr},01</u>

Pour obtenir 707 kilogrammes d'acide azotique à 48° B. (94 % NaN_2O_3); les 100 kilogrammes d'acide à 48° B. reviennent donc à 34,80.

Régime douanier et transport. — L'acide azotique paie, à son entrée en France, un droit de douane de 21^{fr},50, tarif général, et est exempt pour le tarif minimum.

Voici les prix de transport de l'acide azotique, sur les diverses compagnies :

1° Sur la Compagnie P.-L.-M. (tarif spécial, n° 18, barème A) :

Jusqu'à	100 ^{km}	0 ^{fr} ,09	par tonne kilométrique
De 101 à	200	0, 08	„
De 201 à	400	0, 065	„
De 401 à	700	0, 05	„
De 701 à	1 100	0, 04	„

2° Sur les chemins de fer de la Compagnie de l'Ouest (tarif spécial n° 18, série 5) :

Jusqu'à	100 ^{km}	0 ^{fr} ,08	par tonne kilométrique
De 101 à	300	0, 07	„
De 301 à	400	0, 06	„
De 401 à	500	0, 05	„
De 501 à	600	0, 04	„
De 601 à	700	0, 03	„
De 701 à	800	0, 03	„

3° Sur les chemins de fer de la Compagnie de l'Est :

Même tarif que pour les deux autres acides.

4° Sur les chemins de fer de la Compagnie du Nord :

Même tarif que pour les deux autres acides.

5° Sur les chemins de fer de la Compagnie de Paris-Orléans :

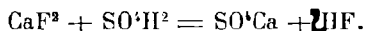
Même tarif que pour les deux autres acides.

CHAPITRE VIII

—

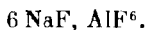
L'INDUSTRIE DE L'ACIDE FLUORHYDRIQUE

L'industrie de l'acide fluorhydrique est basée sur la réaction bien connue dans les laboratoires, à savoir : la décomposition du fluorure de calcium ou spath fluor par l'acide sulfurique.



On sait que cette réaction se passe dans des cornues en plomb de capacité plus ou moins importante, munies d'un serpentín en plomb où se condense l'acide.

On porte le mélange à 300° environ. On a soin de toujours mettre un excès d'acide sulfurique, pour que le résidu ne soit pas trop pâteux. On remplace parfois le spath-fluor par la cryolithe ;



L'emploi de ce composé présente l'avantage de donner deux sous-produits, le sulfate de soude et le sulfate d'aluminium qui peuvent être employés tous deux dans l'industrie.

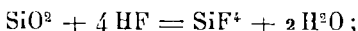
A côté de cet avantage, la cryolithe a l'incon-

vénient de produire une mousse abondante au contact de l'acide sulfurique.

On a cherché à récupérer l'acide fluorhydrique qui prend naissance dans le traitement de certains phosphates contenant des fluorures, par l'acide sulfurique, cette opération étant faite en vue de la production des superphosphates. Nous ne croyons pas qu'elle ait donné encore des résultats.

L'acide fluorhydrique trouve d'importants débouchés :

1° Dans la gravure sur verre ; cet emploi est, on le sait, basé sur l'action de l'acide fluorhydrique sur la silice qui a lieu avec formation de fluorure de silicium



2° En distillerie ; M. le D^r Effront et M. Sorel ont montré, en effet, que l'acide fluorhydrique permet à certaines levures de s'acclimater et de se développer, tandis que d'autres ferments nuisibles sont détruits ou tout au moins affaiblis ;

3° Pour la fabrication de produits spéciaux, les fluosilicates connus dans l'industrie sous le nom de fluates et qui sont fabriqués par M. Kessler de Clermont-Ferrand. Ces fluosilicates peuvent remplacer les silicates dans leur emploi contre la gélivité des pierres ;

4° Pour la fabrication de l'eau oxygénée ;

5° Dans les laboratoires, notamment pour l'attaque des silicates.

L'acide fluorhydrique ne figure dans aucune statistique des douanes. Quant aux matières premières, spath-fluor ou cryolithe, le spath-fluor ou fluorine est abondant dans de nombreuses contrées ; la cryolithe, elle, provient surtout de l'Oural et du Groënland.

L'acide fluorhydrique est préparé en France :

1° Dans la région parisienne, par M. Gallet, à la Villette, par les deux usines de M. Moineau, l'une à Ivry, l'autre à Villejuif, et une usine à la Villette ;

2° Dans la région du Nord-Est, par les cristalleries de Baccarat ;

3° Dans la région du Centre, par la maison Kessler, de Clermont-Ferrand.

En tout, six ou sept usines produisant environ 250 à 300 tonnes, dont la moitié est faite à Paris.

Les importations de ce produit sont d'ailleurs sensiblement nulles.

CHAPITRE IX

—

L'INDUSTRIE DE L'ANHYDRIDE SULFUREUX

La fabrication de l'anhydride sulfureux comprend deux parties distinctes :

- 1° La production du gaz sulfureux ;
- 2° La dissolution ou la liquéfaction du produit obtenu.

Production du gaz sulfureux. — Cette production est très importante, puisque c'est en somme la première partie de la fabrication de l'acide sulfurique.

Comme nous l'avons déjà indiqué, à propos de ce dernier produit, on peut griller, soit du soufre, soit des pyrites de fer ou des pyrites cuivreuses, soit enfin de la blende (ZnS).

Passons rapidement en revue les principaux fours employés dans ces différents grillages.

Four pour le grillage du soufre. — Ce four comprend généralement une sole en fonte d'une certaine épaisseur qui est maintenue entre des murs en maçonnerie ; cette sole est divisée en

compartiments par des plaques de fer verticales ; à chaque compartiment correspond une porte du four. Enfin, le plafond est constitué par une autre plaque en fonte dans laquelle est percée une cheminée qui permet d'entraîner les gaz produits.

Une autre sorte de four comprend deux parties : dans la première, on fond du soufre ; dans la seconde, on coule le soufre fondu sur une plaque pour le faire brûler. Les fours ainsi constitués présentent l'avantage sur ceux du premier système que, lorsqu'ils sont bien réglés, le dégagement du gaz sulfureux a lieu sans interruption.

Four pour le grillage des pyrites. — Dans ces fours, il faut distinguer ceux qui permettent de brûler la pyrite en pierre et ceux dans lesquels on grille la pyrite en poussières.

Four de Marseille. — Ce four comprend seulement une grille de surface plus ou moins grande, placée dans un bloc en maçonnerie.

Sur cette grille l'on place les pyrites en morceaux et on allume le four au moyen d'un feu de bois.

Four Olivier et Perret. — Ce four permet de griller les pyrites en morceaux ou en poussières. Il est essentiellement formé d'une cuve munie, à sa partie inférieure, d'une grille à barreaux mobiles. Au-dessous de cette cuve, se trouve une

suite de tablettes horizontales. Sur ces tablettes sont placées les poussières, tandis que les morceaux sont brûlés dans les cuves mêmes.

Four Malétra (fig. 19). — Ce four ne comprend qu'une série de tablettes horizontales où l'on dispose les pyrites en poussières. Les gaz,

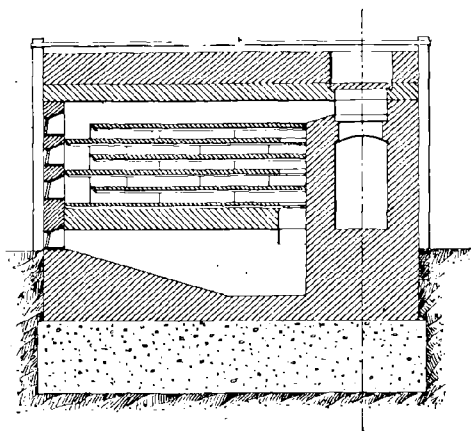


Fig. 19. — Four Malétra.

provenant au début d'un foyer, permettent de mettre la réaction en train ; celle-ci se poursuit d'elle-même.

Un ouvrier vient de temps en temps remuer la pyrite placée sur une sole et la faire couler sur la sole placée au-dessous.

Four de Hasenclever et Liebig. — Comme le four Malétra, le four Hasenclever et Liebig n'est

destiné qu'au grillage des pyrites en poussières. Il comprend une masse en maçonnerie entre laquelle sont disposées des dalles inclinées. La pyrite est chargée par la partie supérieure et glisse à travers ces dalles. La matière se trouve ainsi pendant très longtemps au contact de l'air.

Fours pour le grillage de la blende : Four d'Eichkorn et Liebig (fig. 20). — Il est formé d'un grand nombre de chambres comprenant au moins six soles qui sont entièrement séparées les

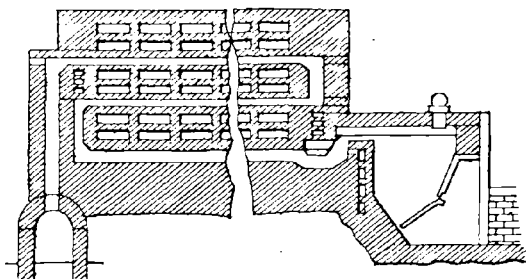


Fig. 20. — Four d'Eichkorn et Liebig.

unes des autres et qui sont chauffées par des gaz circulant dans des carneaux. L'air vient par plusieurs ouvertures se mélanger avec les gaz de chauffage.

Four mécanique de la Vieille-Montagne. — Ce four permet de griller rapidement la blende en faisant un brassage mécanique très énergique.

Le minerai en poussière est introduit par un entonnoir, et distribué sur la sole supérieure.

Là, des agitateurs mécaniques le font tomber de sole en sole. Les gaz provenant d'un foyer circulent d'abord sur la sole inférieure, où sont étalées à la fin les blendes presque complètement grillées, viennent chauffer toutes les soles et se dégagent par un carneau après avoir passé dans une chambre de poussière.

Fabrication de l'acide sulfureux liquide.
— L'industrie livre l'acide sulfureux sous deux formes :

1° L'acide sulfureux en solution ;

2° L'acide sulfureux liquide ;

La première de ces deux formes est certainement appelée à disparaître, car :

1° Il faut relativement un volume énorme de liquide pour avoir une quantité restreinte d'anhydride sulfureux ;

2° Cette solution s'altère très aisément.

La seule cause qui permette à cette branche de l'industrie des produits chimiques de survivre, c'est que, comme je l'indiquerai tout à l'heure, les Compagnies de chemin de fer ont établi des tarifs extrêmement nuisibles à l'industrie de l'anhydride sulfureux liquide et, d'une façon plus générale, à l'industrie des gaz liquéfiés.

Nous n'insisterons pas sur cette fabrication qui ne présente absolument rien d'intéressant. Nous signalerons simplement que le mouvement de la masse gazeuse peut être provoqué de deux

façons : soit par aspiration du produit formé ; soit par insufflation d'air dans le four où l'on grille le soufre ou les sulfures. La première méthode est certainement la meilleure. Dans la seconde, le réglage du four est difficile, et, de plus, s'il y a une fuite dans une conduite, tout le gaz se répand dans l'atelier.

Utilisation de gaz sulfureux impur. — Il faut, pour cette fabrication, distinguer deux cas :

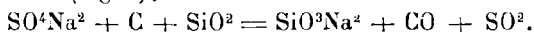
1° Utilisation de gaz sulfureux impur, sous-produit d'une autre fabrication ;

2° Préparation de gaz sulfureux pur et liquéfaction de ce gaz.

Cette méthode est très importante ; elle permet, en effet, de regarder l'obtention de l'anhydride sulfureux pur comme le complément d'autres fabrications.

De plus, on sait que, dans certains pays, notamment en Allemagne, on oblige à utiliser tous les gaz provenant du grillage des sulfures en général, de telle sorte que les usines métallurgiques qui emploient les minerais sulfurés, blendes, sulfarséniures, etc., se trouvent dans l'obligation d'utiliser l'acide sulfureux dégagé dans le grillage ; si elles ne l'emploient pas pour la fabrication de l'acide sulfurique, elles s'en servent comme matière première de la fabrication de l'anhydride sulfureux liquide.

D'autres industries produisent également comme sous-produits du gaz sulfureux, tels sont, par exemple, les fabriques d'outre-mer. On sait que l'on traite le sulfate de soude par le charbon en présence de silice ou de silicates d'alumine (argile); l'on a alors :



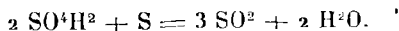
Examinons comment on peut utiliser ce gaz sulfureux impur, pour obtenir l'anhydride iquide.

Le procédé Hanisch et Schroder, créé en 1884, est le plus répandu. Le gaz sulfureux arrive d'abord dans une colonne à coke, dans laquelle coule un mince filet d'eau. On dissout ainsi tout l'acide sulfureux contenu dans la masse gazeuse, tandis que les produits non absorbés se dégagent par la partie supérieure. La dissolution ainsi préparée est envoyée dans une série de chaudières fermées où elle est soumise à ébullition assez prolongée pour en chasser la majeure partie du gaz contenu. Celui-ci, qui est alors à l'état pur, passe d'abord dans un serpentín entouré d'eau, puis dans un vase qui reçoit de l'acide sulfurique. De cette façon, toute l'eau contenue dans le gaz est condensée.

Mais cette eau, comme celle d'ailleurs qui provient des chaudières, peut encore contenir du gaz sulfureux ; pour récupérer jusqu'aux dernières traces de ce produit, ces eaux sont en-

voyées dans un récipient qui est muni d'un réseau de fils de plomb, l'eau tombe sur ces fils et rencontre un jet de vapeur amené au bas de l'appareil. Le gaz sulfureux ainsi dégagé de l'eau rejoint l'autre partie du gaz pour suivre le même chemin et arriver à une pompe aspirante et foulante ; la marche de cette pompe est réglée d'après la pression du gaz, laquelle est indiquée par un sac raccordé à l'une des conduites et qui se gonfle plus ou moins. Le gaz refoulé sous pression par la pompe arrive dans un serpentin refroidi et se liquéfie. L'anhydride liquide ainsi obtenu passe dans la chaudière. C'est là qu'on viendra puiser pour remplir les bouteilles. La chaudière principale est munie, à sa partie supérieure, d'un tube d'échappement qui permet de renvoyer à la colonne dissolvante les impuretés gazeuses qui auraient pu être entraînées, notamment l'oxygène et l'azote.

Production de gaz sulfureux pur et utilisation de ce gaz. — Il y avait autrefois deux procédés, celui de Hart, consistant à faire bouillir la pyrite de fer avec l'acide sulfurique, mais il a été abandonné. Celui de M. Melsens, qui consiste à traiter l'acide sulfurique concentré par le soufre ; on a la réaction bien connue :



Pour fabriquer l'anhydride sulfureux liquide par le procédé Melsens (*fig. 21*), on place, dans

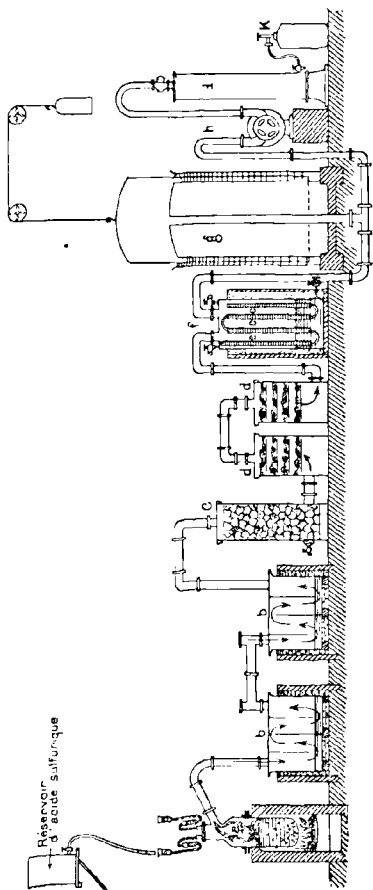


Fig. 21. — Procédé Melsens.

une cornue en fonte, 500 kilogrammes de soufre pur et, petit à petit, de l'acide sulfurique à 66° B. Ce produit doit être absolument pur et notamment exempt d'arsenic. Il faut ordinairement employer, pour 500 kilogrammes de soufre, 2^{ks},500 d'acide sulfurique et l'opération demande trente heures.

Un four permet de chauffer à l'ébullition le contenu de la cornue qui possède un brise-mousse en platine et est munie d'un tube de sûreté. Le gaz sulfureux obtenu est envoyé dans de vastes chambres garnies de plomb ; le chemin des gaz est rendu plus long au moyen de chicanes en plomb ; ces cuves sont refroidies par une circulation d'eau, on opère ainsi la condensation de la vapeur d'eau ainsi que du soufre et de l'acide sulfurique qui ne seraient pas entrés en réactions.

Les gaz passent ensuite dans une colonne à coke, imbibé d'acide sulfurique, pour arrêter l'humidité, et dans une série de chambres comportant des plateaux perforés sur lesquels on place du coton d'amiante pour arrêter les poussières entraînées.

Malgré ces précautions, le gaz sulfureux pourrait entraîner un peu d'eau, laquelle pourrait donner des hydrates. Pour éviter cela, les gaz, au sortir des chambres, viennent dans un jeu d'orgue qui est placé à l'intérieur d'une vaste

chambre, où se trouve dans le bas un peu d'acide sulfureux liquide, provenant d'une opération antérieure.

Une pompe aspirante provoque l'évaporation de ce produit, le jeu d'orgue est ainsi porté à une température de -10° , qui est suffisante pour congeler tous les hydrates. Le gaz pur se rend alors dans un vaste gazomètre dont la cloche repose sur un bain d'huile. Une pompe aspirante et foulante reprend le gaz pour le refouler dans un condenseur tubulaire en cuivre *z*, qui est refroidi par de l'eau courante.

La liquéfaction se fait et le produit se rend dans un grand récipient ou dans une bonbonne.

ÉTUDE ÉCONOMIQUE DE L'INDUSTRIE DE L'ACIDE SULFUREUX

Débouchés de l'acide sulfureux. — Outre son emploi dans l'industrie de l'acide sulfurique, le gaz sulfureux sert :

1^o A obtenir les sulfites et les hyposulfites. Nous parlerons de ces composés à propos des sels de soude, de potasse et des dérivés des autres métaux ;

2^o Pour la production du froid et l'obtention de la glace (Système Pictet) ;

3^o Pour décomposer les schistes alumineux servant dans la fabrication de l'alun.

4° Pour la fabrication du papier ;

5° Pour la conservation des produits alimentaires (bière, vin, viande) ;

6° Dans le blanchiment de la soie, de la laine, des éponges, de la paille ;

7° Dans la préparation des moûts de pommes de terre et de maïs qui doivent servir à obtenir l'alcool ;

8° Pour l'extinction des incendies (on fait souvent brûler du soufre dans ce but).

L'anhydride sulfureux est le plus souvent utilisé pour préparer des dissolutions de gaz sulfureux, par exemple, pour préparer le liquide employé en blanchiment. Mais il sert parfois pur, notamment dans la fabrication du sucre, où on l'utilise comme décolorant et antiseptique, et dans la désinfection. Pour ce dernier usage, il présente l'avantage de laisser intacts les dorures.

Production. — Il est impossible de connaître les importations et les exportations, l'anhydride sulfureux ne figurant que parmi les produits non dénommés.

Deux pays se partagent la production de ce composé : ce sont la France et l'Allemagne.

En France, deux usines : l'usine de la compagnie industrielle des procédés Pictet à Anthy-Sechex (Savoie) et une usine à Arleux (Nord).

Ces deux usines produisent 1 500 tonnes par an.

En Allemagne, il y a huit ou dix usines dont l'une des principales est celle d'Oberhausen ; toutes emploient le premier procédé, c'est-à-dire qu'elles utilisent l'acide sulfureux sous-produit d'autres fabrications, notamment de celle du zinc ; toutes sont d'ailleurs des usines métallurgiques et se trouvent dans la région de la Ruhr. Ces usines produisent annuellement 2500 tonnes.

Douanes et Transports. — L'Administration des douanes englobe tous les gaz liquéfiés dans cette fameuse rubrique : Produits chimiques non dénommés. De ce fait même, tous les gaz liquéfiés paient un droit *ad valorem* de 5 % de la valeur totale, c'est-à-dire de la valeur du liquide et de celle du récipient. Mais, en outre (et ce n'est pas le moins important), le récipient est frappé d'un droit de 25 francs par 100 kilogrammes ; cette mesure a certainement pour but de protéger notre industrie métallurgique.

Toutefois, comme l'a fort bien fait remarquer M. Mathias ⁽¹⁾, cette mesure est illusoire ; la plupart du temps, on ne l'applique pas ; il arrive donc très souvent que l'on paie seulement 1 franc pour 100 kilogrammes d'anhydride sulfureux valant 20 francs. Au contraire, lorsque notre produit arrive dans certains pays, notamment en Autriche, il paie un droit de 25 francs

(1) M. MATHIAS. — *Les gaz liquéfiés*. Revue générale des sciences pures et appliquées, 15 novembre 1901.

pour 100 kilogrammes de poids brut (liquide + récipient), ce qui fait environ 40 francs pour 100 kilogrammes d'acide sulfureux.

On voit que, de la non-application de nos tarifs, il résulte de graves inconvénients pour nos industriels.

Mais cela n'est encore rien auprès des transports.

D'après l'arrêté du 12 novembre 1897, pris par les Ministres des Travaux publics, de la Guerre et des Finances, l'anhydride sulfureux liquide appartient à la deuxième catégorie, comme les munitions, le sulfure de carbone, les allumettes, le phosphore, etc., et paient des tarifs très élevés.

Il ne peut circuler dans les trains de voyageurs ; il n'est admis dans les trains mixtes que là où il n'y a pas de trains de marchandises réguliers.

De plus, il est soumis aux prescriptions suivantes :

1^o Le récipient doit être en cuivre ou en acier doux ;

2^o Ce récipient ne peut être rempli qu'aux $\frac{9}{10}$;

3^o Les récipients doivent être soumis, avant la mise en service, à une pression de 30 kilogrammes pour ceux en fer ou acier, et 15 pour ceux en cuivre ;

4^o Cette épreuve doit être renouvelée tous les

140 L'INDUSTRIE DE L'ANHYDRIDE SULFUREUX

trois ans pour les récipients en fer ou en acier, tous les dix ans pour les récipients en cuivre ;

5° Le récipient ne peut contenir que 1 kilogramme d'anhydride sulfureux liquide par 0^l,08 de capacité ;

6° Toutes les soupapes, clapets, robinets, doivent être protégés par des couvercles en même métal que le récipient, et vissés sur eux.

En Allemagne, l'acide sulfureux liquide voyage sur les compagnies de chemins de fer en wagons-citernes, en fer, offrant une résistance suffisante.

Les difficultés sont aussi grandes pour les transports par eaux. La plupart des compagnies étrangères refusent de charger les gaz liquéfiés ; celles qui les acceptent limitent le poids à 40 ou 60 kilogrammes.

Le fût est majoré de dix fois.

Sur les compagnies françaises, l'anhydride sulfureux ne voyage que sur le pont et le fût est majoré de 50 à 100 %.

Il n'y a donc rien d'étonnant que l'industrie de l'anhydride sulfureux ne prenne pas plus d'extension.

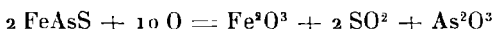
CHAPITRE X

—

L'INDUSTRIE DES ACIDES ARSÉNIEUX ET ARSÉNIQUE

I. ACIDE ARSÉNIEUX

Théorie. — L'industrie de l'acide arsénieux est basée sur le grillage à l'air de composés arséniés, notamment le mispikel :



On recueille aussi parfois l'acide arsénieux qui se forme lorsque l'on grille les minerais arséniés de nickel et de cobalt.

Fabrication. — L'opération a lieu dans un vaste moufle ; les vapeurs passent à travers des carneaux légèrement inclinés, qui servent de chambre de condensation ; on obtient ainsi la farine ou la fleur d'arsenic.

On la recueille en prenant des précautions, à cause de l'intoxication, et on sublime dans des chambres en fonte, qui sont surmontées [de cylindres en tôle. L'anhydride arsénieux vient se condenser sur leur surface en masses vitreuses que l'on casse au marteau.

Cette opération est assez dangereuse, car la masse d'anhydride arsénieux peut contenir de l'arsenic qui se combine avec le fer de la cuvette et perfore cette dernière, en écoulant la matière toxique dans l'atelier.

Si l'on voit que l'acide arsénieux a entraîné du soufre, il est nécessaire de reprendre la masse et de lui adjoindre de la potasse de façon à former une pâte que l'on soumet à la sublimation.

II. ACIDE ARSÉNIQUE

Théorie. — La fabrication de l'acide arsénique est basée sur l'oxydation de l'arsenic par l'acide azotique. La seule chose à noter est que l'acide azotique pur n'agit qu'à une assez haute température, tandis que l'acide azotique du commerce qui contient des traces d'acide chlorhydrique agit à basse température. La réaction est très vive vers 70°, elle diminue au-dessus de cette température. Ce point est très important dans l'industrie.

Fabrication. — La fabrication se divise en quatre parties bien distinctes :

- 1° Production de l'acide arsénique ;
- 2° Condensation des produits azotés ;
- 3° Neutralisation des produits obtenus ;
- 4° Concentration des liqueurs.

Production de l'acide arsénique. — L'appareil de production comprend un vase en terre A (fig. 22), d'une capacité de 300 à 350 litres, qui porte trois ou-

vertures fermées par des joints hydrauliques ; de ces trois ouvertures, l'une, celle qui est au centre, est très importante et permet d'introduire un vaste cylindre en terre réfractaire, qui est perforé dans la partie inférieure. Ce cylindre qui forme panier est appelé à recevoir la poudre d'arsenic, et porte à la partie supérieure un petit orifice par laquelle on introduira l'arsenic.

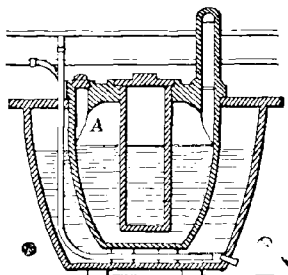


Fig. 22. — Vase producteur d'acide arsénique.

L'une des deux autres ouvertures permettra de verser les quantités nécessaires d'acide azotique ; l'autre sera jointe à un tube qui servira à entraîner les produits gazeux ayant pris naissance.

Il est de toute importance, comme nous allons le voir, que l'on puisse régler la température de cet appareil ; à cet effet, le vase est plongé dans une cuve en bois, qui reçoit de l'eau dont la température peut varier entre certaines limites

suivant que l'on introduit par l'intermédiaire du tube horizontal supérieur un courant d'eau froide, ou par l'intermédiaire du second tube de la vapeur.

Condensation des produits azotés. — La condensation des produits azotés est la partie délicate de la fabrication. Les gaz sortant d'une série d'appareils semblables à celui précédemment décrit (ordinairement au nombre de six) se

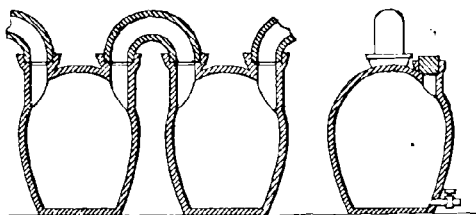


Fig. 23. — Vases condensateurs.

rendent dans quelques vases intermédiaires en terre portant trois ouvertures (*fig. 23*). Ces vases ont pour but d'empêcher les pertes provenant du débordement qui s'effectue souvent sous forme de mousse dans le vase A (*fig. 22*).

Il y en a généralement cinq qui sont accouplés de telle sorte que les vapeurs passent au moins à travers deux ou trois récipients.

De là, les produits gazeux arrivent dans les condensateurs proprement dits, en terre réfractaire, munis de deux larges ouvertures et d'une

tubulure pour introduire de l'eau pure ou de l'acide azotique et d'un robinet en terre qui se trouve à la partie inférieure.

Pour six vases producteurs, il y a généralement 60 à 80 condensateurs.

Voici comment on opère pour soutirer les liquides :

Les condensateurs contiennent de l'eau ou de l'acide azotique étendu. Lorsque, par suite de la condensation, le poids spécifique du liquide contenu dans le premier condensateur a atteint environ 1,35, on le soutire et on le remplace, non point par de l'eau ou de l'acide azotique étendu, mais bien par le liquide contenu dans le condensateur le plus éloigné de l'arrivée des gaz. Enfin, dans celui-ci on verse de l'eau ou de l'acide azotique.

Lorsque l'opération est bien conduite, comme il y a toujours assez d'air à pénétrer par les couvercles de l'appareil pour oxyder le bioxyde d'azote, on peut recueillir 75 % de l'acide azotique employé.

Voici comment on conduit l'opération :

On introduit dans chaque appareil de production 180 kilogrammes d'acide azotique brut, de densité 1,40, et, petit à petit, 150 kilogrammes d'arsenic en poudre. La réaction commence tout de suite, on maintient une température de 70° en réglant la température du bas. La réaction dure

60 heures environ ; à la fin, on chauffe fortement et l'on voit si la réaction est bien complète ; il ne doit plus se dégager de vapeurs nitreuses. On extrait alors par un siphon le contenu des appareils producteurs.

Neutralisation des produits obtenus. — Quels qu'aient été les soins apportés dans l'opération, on obtient un produit qui contient de l'acide azotique ou de l'arsenic libre. Tout le contenu des appareils producteurs est déversé dans une chaudière dite de neutralisation où l'on ajoute de l'arsenic ou de l'acide azotique, suivant le produit contenu. On chauffe toujours jusqu'à ce qu'il n'y ait plus aucun dégagement gazeux.

Concentration des liqueurs obtenues. — La masse liquide est ensuite portée dans une ou plusieurs chaudières de concentration ; on obtient alors une masse très sirupeuse que l'on laisse refroidir et que l'on soutire dans des tonneaux.

Emplois des acides arsénieux et arsénique. — L'acide arsénieux est employé en thérapeutique soit pur, soit sous forme d'arsénites alcalins ; il entre également dans la composition de certains émaux.

L'acide arsénique est utilisé comme mordant dans l'impression et pour certaines teintures.

On doit noter toutefois que les débouchés de l'acide arsénique ont singulièrement diminué.

C'est ainsi qu'il n'est plus employé pour la pré-

paration de la fuschine ; c'est d'ailleurs un produit très dangereux à manipuler. En teinture, on le remplace de plus en plus par le phosphate de sodium.

Production. Exportations et importations. — On ne possède aucun renseignement précis sur la production de l'acide arsénieux.

Il est nécessaire toutefois de faire remarquer que deux usines se montent en France pour faire ces produits : l'une, dans l'Aveyron ; l'autre, dans la Seine-Inférieure.

Le tableau suivant résume les *exportations* et les *importations* en France de l'acide arsénieux :

Années	Importations	Exportations
	tonnes	tonnes
1870	1 838	7
1875	697	10
1880	798	9
1885	662	5
1889	698	4
1890	617	7
1891	709	8
1892	528	17
1893	596	7
1894	658	8
1895	596	9
1896	295	6
1897	239	17
1898	623	7
1899	570	12

L'acide arsénieux est le seul composé d'arsenic, en dehors des couleurs, figurant au tarif des douanes.

Voici les détails pour l'année 1899 :

Importations :

333 tonnes	venant d'Angleterre.
16	// d'Allemagne.
219	// de Belgique.

Exportations :

2 tonnes	allant en Allemagne.
5	// en Belgique.
5	// dans d'autres pays.

La consommation française est donc représentée, la production étant nulle, par la différence entre les importations et les exportations, à savoir, pour 1899, 558 tonnes.

COUP D'ŒIL GÉNÉRAL SUR LA SITUATION DE L'INDUSTRIE DE L'ARSENIC

On sait que l'industrie de l'arsenic est essentiellement anglaise ; les pays de Cornouailles et le Devonshire ont, jusqu'à ces dernières années, permis de satisfaire aux demandes du monde entier.

Mais les États-Unis, d'une part, l'Allemagne, l'Espagne et la Belgique, d'autre part, se sont mis à produire de l'arsenic et des composés arsenicaux. Jusqu'ici ces pays (à l'exception de l'Allemagne) n'ont fait que couvrir leur consom-

mation. Mais il est très probable qu'ils exporteront d'ici peu. Enfin, la France va commencer à fabriquer.

Si nous examinons les prix de l'acide arsénieux, nous voyons que ce prix a descendu d'une façon continue durant ces deux dernières années. Parti de 24 £, il atteint à l'heure actuelle à peine 16 £ par tonne. Or, on estime que le prix de revient est d'environ 16 £.

Il n'y a plus de place pour les bénéfiques; aussi a-t-on assisté à la fermeture d'une mine et d'usines s'occupant de ces produits.

Les emplois de l'arsenic ont sensiblement diminué; on cherche, en effet, de plus en plus à remplacer l'arsenic qui est un produit cher et vénéneux. L'industrie de la fuschine n'en consomme plus du tout. Peut-on espérer un abaissement du prix de revient? Autrefois l'arsenic était un sous-produit de certaines industries métallurgiques, il revenait alors à 6 £ environ. Mais ces exploitations, notamment la fabrication de l'étain, ne produisent plus que des quantités très minimes de ce produit.

En résumé, l'industrie de l'arsenic et de ses composés est dans un état général extrêmement critique et les régions anglaises, qui l'avaient en quelque sorte monopolisé, souffrent beaucoup de cette mauvaise situation.

CHAPITRE XI

—

L'INDUSTRIE DE L'ACIDE BORIQUE

Théorie. — L'industrie de l'acide borique se divise en deux branches bien distinctes :

1° Fabrication par condensation de l'acide borique naturel.

2° Fabrication par décomposition d'un borate.

Historique. — Hoffer et Mascagni ont découvert les premiers, en 1770, la présence de l'acide borique dans certaines sources thermales, notamment dans les environs de Pise. Ces sources, qui jaillissent sous forme de vapeurs et de gaz, se nomment *soffioni* ou *fumarole*. Tout autour de ces sources se forment des petits lacs que l'on appelle *lagoni*.

Le premier perfectionnement apporté dans la fabrication de l'acide borique consista dans l'établissement de lagoni artificiels qui furent créés au Monte Cerboli (usine de Larderelle).

Enfin, en 1854, Durval eut l'idée d'établir des soffioni artificiels en faisant des forages dans les terrains avoisinant les soffioni naturels. Mais

il nous faut étudier en détail l'histoire de la fabrication des dérivés boraciques. Nous empruntons cet historique à l'étude qu'a publiée le regretté M. Suillot dans la *Revue générale de chimie pure et appliquée* (1).

La production de l'acide borique et du borax, qui dépasse aujourd'hui 20 000 tonnes par an, n'a pris une véritable extension que dans les trente dernières années.

La source première en fut le tincal ou borate de soude naturel retiré des lacs du Thibet dans le centre montagneux de la Chine.

Les Chinois en eurent longtemps le monopole, mais plus tard, les Anglais organisèrent, par l'Inde, des caravanes de chèvres, qui montaient au printemps jusqu'aux plus hauts plateaux du Thibet, en se nourrissant sur leur route, et redescendaient avant l'automne, avec chacune un chargement de 30 livres anglaises, soit environ 13 kilogrammes logés dans une sorte de bissac, sur chaque flanc de l'animal.

Ce tincal était assez difficile à raffiner quoique presque pur. Il fallait par une refonte le débarrasser des matières grasses dont il était souillé, ces impuretés provenant du contact avec la laine très grasse des chèvres du Thibet.

Plus tard, les moyens de communication avec l'Inde devenant plus faciles, on put retirer des

(1) Numéro de mai 1899.

quantités plus considérables de ce tincal, nécessitant toujours un travail d'épuration considérable, car il arrivait mélangé d'impuretés encore plus grandes. On ne se donnait plus la peine de trier les gros cristaux comme auparavant ; on les retirait à la pelle comme le sel des marais salants ; aussi le produit arrivait-il sur le marché, contenant plus ou moins de terre.

En tout cas, jamais cette production destinée aux marchés européens ne dépassa 200 tonnes par an. Le prix de ce produit était naturellement fort élevé et empêcha tout emploi réellement industriel du borate de soude jusqu'au moment où un Marseillais trouva le moyen de récupérer l'acide borique contenu dans les gaz sortant des suffioni de la Toscane.

M. de Larderelle parvint ainsi à récupérer industriellement cet acide borique en faisant barboter ces gaz dans des cuves remplies d'eau, entretenues à l'ébullition par la chaleur propre dégagée des suffioni, puis répandant les eaux saturées, en cascades, sur des dalles de plomb, au grand air. Ces eaux abandonnaient leur acide borique par évaporation et c'est ainsi que, vers 1860, la production de l'acide borique toscan atteignait 800 tonnes par an, chiffre qu'elle a pu dépasser depuis.

Cet acide borique toscan se présente sous l'aspect de sel un peu gris, à forme souvent

lamelleuse à l'intérieur. Il contient 15 à 20 % d'impuretés diverses principalement organiques dont il faut le débarrasser.

Combiné à la soude pour le transformer en borate de soude, il dégage de l'ammoniaque qu'on a cherché à utiliser et en tous cas donne un borate de soude très foncé qu'il faut raffiner par différentes cristallisations successives pour l'amener à l'état de sel blanc. De là vient le nom usité dans le commerce de borax raffiné, nom générique qui est resté au biborate de soude.

Le raffinage à l'état d'acide borique pur est encore plus difficile et, pendant longtemps, on ne put y parvenir que par la décomposition du borate de soude raffiné lui-même.

Cependant le prix des produits boraciques devint moins élevé : cela permit d'en augmenter les emplois industriels, soit dans la fabrication des métaux, soit dans celle de la couverte de la faïence qui prit tout de suite une grande importance en Angleterre et, plus tard, en France et en Europe en général.

La prospérité de cette dernière entreprise fit rechercher tous les gisements où l'on pouvait déceler le bore, et on en trouva des sources nouvelles, soit aux environs de Stassfurt, soit en Bolivie.

Dans les gisements salins du centre de l'Allemagne, on le trouve à l'état de petits

rognons, déliquescents à l'air, composés en majeure partie de borate de magnésie. Cette production n'a jamais dépassé 60 à 80 tonnes par an.

Mais en Bolivie, au pied des Cordillières du Sud, dans le désert d'Atakama, d'où l'on retire aujourd'hui presque tout le nitrate de soude qui suffit à la consommation du monde entier, on trouva, en très grandes quantités, un borate de chaux blanc, léger, se présentant souvent en houppes soyeuses d'une grande beauté.

Cette découverte nouvelle eut une grande importance. Il y eut une lutte acharnée entre la production de Toscane et celle de Bolivie qui, vers 1865, exportait déjà annuellement près de 7 à 800 tonnes de ce borate de chaux.

Malheureusement ce produit est assez difficile à traiter. Par sa nature spongieuse, il contient d'énormes quantités d'eau, saturées d'impuretés, de sulfates divers et même d'un peu de borate de soude.

Malgré cela, il resta, jusqu'en 1868, le seul concurrent sérieux de l'acide borique toscan et son utilisation doubla la production des produits boraciques.

Vers cette époque, un ingénieur distingué, qui avait été chargé par le gouvernement turc, à la suite de la guerre de Crimée, d'établir les phares de la mer Noire, revenait en France, porteur

d'un produit nouveau qui, au premier aspect, ressemblait à du marbre blanc et plus encore au carbonate de magnésie, natif de l'archipel grec ; j'ajouterai que ce fait fut, dans la suite, une cause fréquente d'erreurs parmi les nombreux « prospectus » à la recherche de minerais identiques.

Cet ingénieur, nommé Camille Desmazes, rapportait en France des échantillons se présentant sous la forme de gros rognons blancs, qu'il avait trouvés incrustés dans des masses de gypse noir et dans lesquels il avait reconnu nettement par le chalumeau la présence de l'acide borique en grande quantité.

Il les soumit à l'analyse dans son laboratoire et étudia ce nouveau minerai en collaboration avec son ancien maître et ami, le regretté Sainte-Claire Deville. Ils constatèrent que ces rognons étaient un borate de chaux presque chimiquement pur ou plutôt un biborate de chaux qui comprendrait deux équivalents de chaux au lieu d'un.

Ces premiers échantillons figurent dans beaucoup de laboratoires sous le nom de *desmazurite*, nom que ce minerai aurait bien dû conserver ; car c'est certainement à Camille Desmazes qu'est due la découverte de cette richesse minière qui a abaissé le prix de l'acide borique de près des trois quarts, soit de 2 500 francs, la

tonne à 700 francs, chiffre moyen depuis plusieurs années.

En 1868, la consommation totale française annuelle ne dépassait pas 300 tonnes, alors qu'elle dépasse aujourd'hui 3 000 tonnes.

Les gisements des diverses compagnies qui se sont établies depuis, auprès des gisements Desmazures, extraient actuellement près de 12 000 tonnes de minerai par an, pouvant produire, de premier jet, 12 000 tonnes d'acide borique et de borax cristallisé blanc dit raffiné.

Ces gisements se trouvent dans le gouvernement de Brousse à Sultan-Tchaïr, à une centaine de kilomètres de la mer de Marmara, le port de chargement étant Planderma.

Pendant que s'établissait cette nouvelle production, les États-Unis, s'avancant de plus en plus vers l'ouest, passant au nord de l'Amérique, cette arête montagneuse qui, du nord au sud de ce continent, s'appelle les Cordillères, tombaient sur les vastes lacs salés de la Nevada, véritables champs de la mort où rien ne pousse quand l'eau retirée par les chaleurs de l'été, laisse sur le sol des quantités énormes de sels, parmi lesquels domine le borate de soude.

Ces champs demeurèrent longtemps inexploités, en raison du manque d'eau et au moins autant du manque de combustible nécessaire pour opérer une refonte qui permit de séparer le

borax, seul traitement possible dans des parages aussi éloignés de tout. Peu à peu les moyens de communication, qui se développent si facilement aux États-Unis, rapprochèrent les distances. On put se mettre à l'œuvre et commencer une fabrication réelle vers 1878, où les premiers produits arrivèrent à San-Francisco de Californie.

Cette industrie de la Nevada eut, malgré cela, des commencements bien difficiles et ce n'est guère que depuis 1885 que l'extraction devint régulière. Aujourd'hui elle peut suffire à la consommation énorme des États-Unis qui, autrefois, s'approvisionnaient en Bolivie et principalement en Europe.

Depuis lors, on a découvert, dans ces mêmes Cordillères, un minéral analogue à la desmazurite qui, plus heureux que celle-ci, conserve le nom de l'auteur de sa découverte nommé Coleman : c'est la colemanite.

N'est-il pas extraordinaire qu'aux deux extrémités du monde civilisé, il se soit trouvé deux produits presque identiques, en tout cas de même composition chimique, provenant à l'évidence d'un soulèvement de terrains autrefois submergés par la mer ?

Théorie de la formation de l'acide borique. — Il nous est nécessaire de rappeler ces diverses théories, ainsi que les faits sur lesquels elles s'appuient.

On sait que, dans les régions des soffioni, l'on remarque, en même temps que l'acide borique, la présence d'hydrogène sulfuré, d'ammoniaque et de sel ammoniac.

Dumas et Payen admettent l'existence d'un sulfure de bore qui serait décomposé en acide borique et hydrogène sulfuré, au contact de l'eau de la mer.

Wagner opine pour la décomposition du borure d'azote en acide borique et ammoniaque par la vapeur d'eau.

Becchi pense simplement à la décomposition du borate de calcium par la vapeur d'eau à haute température.

Bolley suppose la décomposition de la boracite par le sel ammoniac. Enfin, Dieulafait suppose que le terrain contenant du chlorure de magnésium, celui-ci a été décomposé par la vapeur d'eau en donnant de l'acide chlorhydrique qui réagit sur les borates.

Fabrication de l'acide borique en partant du produit naturel. — Cette fabrication comprend trois parties :

- 1° Extraction de l'acide borique ;
- 2° Concentration des solutions ;
- 3° Cristallisation et purification.

Extraction. — Pour l'extraction, on établit des soffioni artificiels qui viennent se dégager dans une succession de bassins où l'on a placé

de l'eau. L'acide borique se dissout ; lorsque la solution est suffisamment concentrée, on la fait évacuer par un canal et une rigole dans un vaste bassin. L'un des perfectionnements les plus importants et les plus récents consiste à condenser une partie des vapeurs qui se dégagent des soufflons, et ce sont ces eaux de condensation qui sont placées dans les bassins au lieu d'eau pure.

Concentration. — La dissolution d'acide borique, d'abord rassemblée dans un vaste bassin en maçonnerie, est envoyée aux chaudières de concentration.

Le seul point à noter consiste en ce que ces chaudières sont chauffées par les vapeurs des lagoni qui ne peuvent être utilisées à cause de leur situation désavantageuse. Dans cette évaporation, il se dépose diverses impuretés, notamment du sulfate de calcium.

Cristallisation et purification. — Lorsque la densité, à la température de 80°, a atteint environ 1 080, on amène la solution dans les cristallisoirs. Ceux-ci sont formés par de vastes cuves en bois doublées de plomb. Les cristaux se déposent et, après trois jours, on soutire, au moyen de siphon, les eaux-mères que l'on entraîne au dehors par des rigoles. Les cristaux sont ensuite égouttés et placés en couche de 5 à 8 centimètres d'épaisseur sur le sol d'une étuve en maçonnerie, qui est chauffée par en dessous.

Fabrication de l'acide borique par décomposition des borates. — Les borates naturels les plus employés sont :

Le tiza ou boronatrocalcite qui contient 30 à 45 % d'acide borique ;

L'ulexite et la franklinite et surtout la boracite, formée de borate de magnésium et de chlorure de magnésium, qui contient 62,5 % d'acide borique. Ce sel se trouve en grandes quantités à Stassfurt.

La fabrication est basée simplement sur la décomposition du borate par l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique.

Elle comprend quatre phases :

1° La décomposition du borate par l'acide sulfurique ;

2° La concentration jusqu'à consistance sirupeuse. Cette opération se passe dans une chaudière en plomb ;

3° La purification de la masse qui se fait en chauffant le produit au rouge, avec de la vapeur surchauffée, qui entraîne l'acide borique ;

4° La condensation de l'acide borique entraîné dans de vastes chambres revêtues de plomb.

On a cherché à purifier l'acide borique par sublimation ; mais ce procédé est trop coûteux.

Il a été breveté quelques autres procédés de fabrication de l'acide borique ; peu ont donné lieu à des exploitations régulières.

Nous citerons toutefois un procédé breveté par la Maison Chenal-Douilhet qui consiste à faire réagir des solutions de chlorure d'ammonium sur les borates naturels.

ÉTUDE ÉCONOMIQUE DE L'INDUSTRIE DE L'ACIDE BORIQUE

Les principaux usages de l'acide borique sont :

- 1° La fabrication du borax ;
- 2° La fabrication de certains autres borates, notamment de celui d'ammonium, qui est utilisé comme ignifuge ;
- 3° L'industrie de la porcelaine en utilise certaines quantités pour le vernissage ;
- 4° La thérapeutique et la pharmacopée en consomment beaucoup comme antiseptique ;
- 5° Pour la même propriété, l'industrie des conserves alimentaires en emploie de certaines quantités ;
- 6° L'acide borique sert à humecter les mèches dans la fabrication des bougies stéariques ou des bougies de paraffine. C'est l'acide borique qui permet aux cendres de la mèche de fondre aisément ;
- 7° On en consomme également pour décaper le fer et l'acier, pour préparer le flint-glass ;

8° Enfin la fabrication du vert Guignet, qui est un hydrate d'oxyde de chrome, en utilise aussi. Ce produit s'obtient, en effet, en chauffant au rouge une partie de bichromate de potassium avec trois parties d'acide borique que l'on lave et pulvérise.

Le produit ainsi obtenu est connu aussi sous le nom de vert de chrome.

Production d'acide borique. — Il faut distinguer dans la production de l'acide borique :
1° L'acide provenant des sources naturelles. La production est annuellement de 3 000 tonnes environ. Cette production est expédiée surtout en Angleterre ; 2° Celui provenant de la décomposition des borates.

Cette production est en France de 1 250 tonnes. Les producteurs sont :

La Maison Chenal-Douilhet à Billancourt ;

La Borax Company Limited à Maisons Lafitte ;

Les Établissements Malétra à Petit-Quévilly ;

La Société Lyonnaise des mines et usines de borax à Lyon-la-Mouche.

La production dans les autres pays est moins bien connue. Toutefois on peut dire que la production totale du monde, en acide borique et borax, est d'environ 14 000 tonnes.

Imports et exports en France

Années	Imports	Exports
	tonnes	tonnes
1870	73	"
1875	39	"
1880	49	"
1885	141	"
1889	213	151
1890	277	79
1891	307	59
1892	450	58
1893	556	20
1894	478	48
1895	388	73
1896	513	93
1897	521	138
1898	358	227
1899	488	271

Voici les détails pour la dernière année (1899) :

Imports :

24 tonnes provenant d'Angleterre.
464 " " d'Italie.

Exports :

15 tonnes allant en Belgique.
104 " en Espagne.
16 " en Italie.
138 " en Turquie.
25 " en Argentine.
69 " dans les autres pays.

Le reste allant aux colonies françaises.

Importations et exportations en Allemagne

Années	Importations	Exportations
	tonnes	tonnes
1891	15 647	14 072
1892	18 887	12 878
1893	18 434	13 658
1894	23 213	17 416
1895	29 896	19 052
1896	23 389	18 167
1897	"	"
1898	"	"
1899	"	"

Variation des prix de l'acide borique. —

Cette variation a été énorme ; au moment où l'Angleterre avait le monopole de l'acide borique, les commerçants ont pu faire monter subitement le prix de 1 800 francs à 2 800 francs. Mais lorsque M. Desmazures découvrit, en Asie Mineure, des mines importantes de borate et que l'on commença à fabriquer l'acide borique en partant de ce produit à Maisons-Laffitte, on vit le prix d'acide borique baisser jusqu'à 800 francs la tonne. Dans ces dernières années, le cours a subi moins de fluctuation et il s'est maintenu autour des chiffres suivants :

720 à 780 ^{fr}	la tonne	d'acide en poudre.
680 à 720	"	crystallisé.
760 à 820	"	en demi-paquettes.
800 à 860	"	en paquettes.

CHAPITRE XII

L'INDUSTRIE DE L'ACIDE CARBONIQUE LIQUIDE

Historique. — L'acide carbonique a d'abord été employé dans l'industrie, notamment dans les sucreries, sous forme gazeuse.

C'est ainsi qu'on l'a utilisé tout d'abord pour la fabrication des eaux minérales artificielles et des boissons gazeuses. C'est en 1877 que fut pris le premier brevet pour la liquéfaction de l'acide carbonique, bien que les premiers essais de laboratoire relatifs à cette liquéfaction datent du commencement du siècle.

Mais la fabrication proprement dite prit son véritable essor en 1879, lorsque le docteur Raydt, de Hanovre, et Krupp, le grand métallurgiste d'Essen, l'entreprirent.

La première usine fut établie en 1883, à Berlin.

Dans l'industrie de l'acide carbonique liquide, il faut distinguer deux phases :

- 1° Obtention du gaz carbonique ;
- 2° Purification de l'acide ;
- 3° Liquéfaction du gaz préparé.

OBTENTION DU GAZ CARBONIQUE

Cette fabrication peut être faite par l'un des procédés suivants :

- 1° Utilisation du gaz carbonique naturel ;
- 2° Combustion du coke dans des foyers spéciaux ;
- 3° Décomposition des carbonates par un acide.
- 4° Décomposition d'un carbonate alcalino-terreux par la chaleur ;
- 5° Utilisation du gaz carbonique qui se dégage dans certaines transformations, notamment en distillerie, dans la transformation du saccharose en alcool.

Passons rapidement en revue chacun de ces modes de production.

Utilisation du gaz carbonique naturel.

— Il existe quelques sources importantes d'acide carbonique gazeux, surtout en Allemagne. Les principales sont à Driburg ; elles fournissent, par 24 heures, 40 000 mètres cubes d'acide carbonique.

D'après Schabel, il existe à Sondra (Thuringe) une source d'acide carbonique que l'on a découverte en effectuant des forages en vue de la recherche des sels de potasse. Le gaz qui jaillit de cette source contiendrait 99 % d'anhydride carbonique et 1 % d'azote.

Dans le trou de forage, la pression du gaz, après évaporation, atteint 17 atmosphères et l'on pourrait utiliser par heure 1 000 mètres cubes d'acide carbonique à 60 atmosphères. D'après ces renseignements qui datent de 1899, le gaz n'était jusqu'alors utilisé que pour produire la force motrice et un peu d'acide carbonique liquide. Ce sont là à peu près les seuls renseignements que nous ayons pu nous procurer sur ces sources naturelles.

Combustion du coke dans les foyers spéciaux. — Il n'y a rien de particulier à signaler sur ce mode de production, si ce n'est qu'il faut éviter à tout prix la production de l'oxyde de carbone.

On emploie généralement les foyers Kindler. Les gaz sont formés par de l'acide carbonique, de l'azote, des traces d'hydrogène et un peu d'hydrogène sulfuré et d'acide sulfureux provenant du soufre contenu dans le coke.

En général, on envoie un excès d'air de façon à être sûr que l'oxydation soit complète.

En théorie, on aurait 20,8 volumes p. % de CO^2 ; si l'on conduit le four comme nous venons de l'indiquer, on n'obtient que 18 volumes p. % de CO^2 . Assez souvent, l'on ne produit dans le four que des gaz partiellement oxydés et on les mélange ensuite à de l'air préalablement chauffé, en quantité convenable.

L'on doit surtout éviter le plus possible la production d'hydrogène sulfuré, que l'on ne peut pas éliminer dans les lavages.

Décomposition des carbonates par un acide. — On emploie généralement le carbonate de chaux ou le carbonate de magnésie et l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique. Mais ce mode de production n'est presque plus employé.

Décomposition d'un carbonate alcalino-terreux par la chaleur. — On décompose, dans les fours, du carbonate de chaux ou du carbonate de magnésie. Quelques usines utilisent pour cette fabrication des cornues en fer, mais ce procédé exige de grandes dépenses en charbon.

Utilisation du gaz carbonique qui se produit dans la fermentation. — Dans les distilleries qui utilisent le gaz carbonique de fermentation, les cuves de fermentation sont surmontées d'un cylindre en bois qui prolonge ces cuves jusqu'à une certaine hauteur. Le gaz carbonique s'accumule dans ce réservoir et c'est là que l'on vient l'y puiser par intermédiaire d'un entonnoir et d'un conduit relié à une pompe aspirante.

On a reproché à l'acide carbonique provenant de cette fabrication d'être impur. Ces reproches sont parfois justifiés, mais il est nécessaire de rappeler qu'une nouvelle méthode de fermenta-

tion, dans laquelle on emploie certains mucors, notamment l'*Amylomyces Rouxii* du Docteur Calmette, produisent des gaz absolument purs, exempts d'acide butyrique et d'hydrogène; il semble d'ailleurs que l'on peut s'attendre à un certain développement de l'utilisation du gaz carbonique, dans les procédés utilisant cette nouvelle méthode de fermentation.

PURIFICATION ET LIQUÉFACTION DU GAZ CARBONIQUE

Le procédé le plus employé est le procédé Ozouff.

Voici, d'après M. Schmatolla ⁽¹⁾, en quoi consiste ce procédé :

Les gaz après avoir été lavés sont dirigés dans un appareil d'absorption où ils entrent en contact intime avec une solution de potasse à 18° B. On obtient ainsi du bicarbonate de potasse; on sait qu'en chauffant ce sel à 100°, il se décompose avec dégagement d'acide carbonique et formation de carbonate neutre. Si l'on dirige la lessive saturée d'acide carbonique dans une chaudière, on obtient du CO² pur, qui n'est

(1) E. SCHMATOLLA. — *La fabrication de l'acide carbonique*. Zeitschrift für angewandte Chemie, 1900. — *Moniteur Scientifique*. Août 1901.

mélangé que de vapeur d'eau ; on élimine celle-ci par un refroidissement et un séchage convenable.

La *fig. 24* résume l'établissement pratique de ce procédé. On y a représenté schématiquement

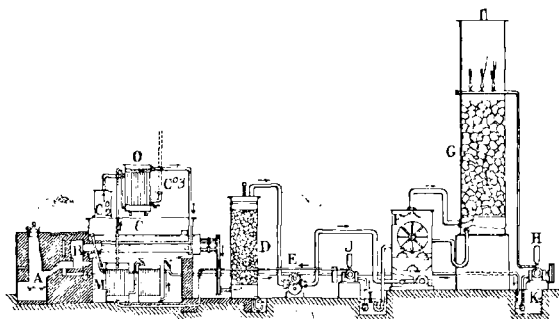


Fig. 24. — Procédé Ozouff.

une installation pour la préparation d'acide carbonique pur à partir des gaz de combustion du coke.

La chaleur produite par la combustion du coke est utilisée dans la chaudière G. Dans la figure, le chauffage de cette chaudière est interne ; les gaz sortant de la chambre de combustion B sont dirigés à l'intérieur de cette chaudière par une série de tubes longitudinaux. En sortant de la chaudière, les gaz, dont la température est d'environ 140° , pénètrent par en bas, dans la tour de lavage D. Dans celle-ci cir-

cule de l'eau répartie également au moyen d'une pomme d'arrosoir. Ce lavage débarrasse les gaz des poussières et de l'acide sulfureux. Afin que l'épuration soit complète et surtout que l'acide sulfureux soit parfaitement éliminé, il est bon de faire suivre cette tour d'une seconde tour remplie de coke sur lequel on fait ruisseler de l'eau. Il suffit de deux tours de 3 à 4 mètres de haut pour débarrasser complètement les gaz de l'acide sulfureux. Quand les gaz proviennent d'un four à chaux, il suffit d'une seule tour, la proportion de SO^2 étant plus faible.

Après la tour de lavage est installé le ventilateur E (ventilateur ordinaire ou centrifuge) qui aspire les gaz à travers le four A et la chambre B, le laveur C et les refoule de l'autre côté dans les appareils d'absorption F et G où ils entrent en contact avec la solution potassique.

On a inventé jusqu'ici divers absorbeurs, mais aucun d'eux ne peut être considéré comme parfait. Le type le plus avantageux, analogue à la tour G, représentée sur la figure, consiste en un cylindre en tôle, haut de 20 mètres, large de 1 à 1^m,50 rempli de coke. A la partie supérieure se trouve un distributeur par lequel s'écoulent les solutions pauvres (non encore saturées d'acide carbonique) de potasse. Les gaz et le liquide circulent en sens inverse, les gaz entrant par le bas, le liquide par le haut de la

tour. Dans un appareil ayant les dimensions indiquées ci-dessus, on absorbe environ le tiers de l'acide carbonique total. Avec deux tours successives, on arrive à 50 % du CO^2 total. En ajoutant de nouvelles tours, on n'augmente pas beaucoup l'effet produit. En effet, l'absorption diminue rapidement avec la concentration, à la pression qui règne dans les appareils. Les anciennes fabriques d'acide carbonique obtenaient, avec un ou deux absorbeurs, 1 à 1 kilogramme et demi d'acide liquide par kilogramme de coke, tandis que le rendement théorique est de 3 kilogrammes deux tiers CO^2 .

Malgré leur faible puissance, ces appareils sont souvent recommandés à cause de leur construction simple et durable et de la force minime qu'ils nécessitent.

Dans une fabrique de l'Est, on emploie un absorbeur qui a été décrit d'une façon très complète par M. O. Guth (*Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure*, 1897). Il consiste en une série de six cylindres remplis de lessive de potasse dans lesquels on comprime les gaz à 6 atmosphères. Dès que le contenu d'un cylindre est saturé, on interrompt l'arrivée de gaz dans ce cylindre et on envoie le liquide, au moyen du compresseur, directement dans la chaudière. Un appareil de ce genre dans lequel les gaz doivent, sous forme de petites bulles, traverser une couche

de liquide haute de plusieurs mètres, produit une absorption très complète (75 % du CO_2 total). Ils nécessitent une force motrice assez considérable, une surveillance active et des réparations fréquentes ; en outre, la marche n'en est pas tout à fait automatique ni continue.

On emploie aussi souvent comme absorbeurs de longues caisses dans lesquelles sont installées des roues munies de palettes en forme de cuiller, on y verse de la potasse de façon à former une couche de quelques centimètres. On place à la suite les unes des autres plusieurs de ces caisses ; elles sont longues de 6 mètres, larges de 1 mètre ; la solution et les gaz circulent en sens inverse, suivant la longueur des appareils. Ces absorbeurs sont assez efficaces (absorption de 75 %), mais ils nécessitent aussi une force motrice assez considérable et il faut souvent réparer les roues.

La *fig. 24* présente un dispositif d'absorbeurs combinés. La solution diluée que renferme le bassin K est prise par une pompe H et refoulée dans l'extrémité supérieure de la tour G. La solution sort de la canalisation au moyen d'un injecteur Körtling. La partie inférieure de la tour, qui ne contient pas de coke, est constamment remplie d'une fine pluie de solution. L'embouchure supérieure donne, en outre, une bonne répartition du liquide dans la tour. La

solution, qui arrive au bas de la tour G et qui a déjà absorbé une notable quantité d'acide carbonique, s'écoule par un siphon dans une seconde partie de l'appareil d'absorption, la chambre de saturation F. C'est une caisse fermée, allongée, remplie jusqu'à une certaine hauteur, qui dépend de la pression que donne le ventilateur, de la solution venant de la tour. Dans cette partie de l'appareil, sont immergés un certain nombre de tubes en forme de demi-canaux renversés, comme le montre la figure. Le gaz arrive dans le tube inférieur, en remplit la capacité, puis passe dans ceux placés au-dessus. Le gaz est donc, dans ces conditions, en contact avec une large surface de solution et soumis, en même temps, à une certaine pression. Dans l'espace libre, au-dessus de la solution, est installée une roue à palettes.

Un appareil tout analogue pourrait certainement être employé avec avantage comme chambre de saturation pour d'autres absorbeurs, surtout si l'on emploie un compresseur permettant d'atteindre une pression de 2 ou 3 mètres d'eau.

La solution saturée qui sort du récipient F se rassemble dans un réservoir L; elle est reprise par la pompe I, traverse les réchauffeurs M et O et arrive à la chaudière C. Elle traverse cette chaudière en sens inverse des gaz du foyer,

cède tout l'acide carbonique qu'elle a absorbé et coule, à une température un peu supérieure à 100°, dans le réchauffeur M. Cet appareil est analogue à une chaudière tubulaire; la solution, sortant de la chaudière, y cède une partie de sa chaleur et élève à 60° la température de la solution, riche en acide carbonique, qui se rend à la chaudière. On épargne ainsi du combustible en quantité importante. La solution pauvre quitte cet appareil à la température de 45° environ, qu'un réfrigérant à eau N abaisse encore à 30 ou 35° avant que le liquide arrive au bassin K pour recommencer son cycle d'opération.

L'anhydride carbonique, mélangé de vapeur d'eau, qui sort de la chaudière, traverse d'abord le réchauffeur O, analogue au réchauffeur M. La solution venant de M entre dans O à la température de 60° environ; dans ce dernier, elle atteint 90° et l'acide carbonique commence déjà à se dégager.

L'installation générale de ces appareils permet donc une épargne considérable en combustible et en eau de réfrigération; ils n'existent cependant, à ma connaissance, qu'en un nombre restreint de fabriques.

Pour que la marche soit rationnelle, il est de toute importance que la quantité de chaleur perdue soit la plus faible possible.

On arrivera à une fabrication économique à condition d'employer le plus possible des appareils permettant l'échange de calorique entre les solutions et les gaz pauvres en CO^2 .

Une autre condition d'économie réside dans la construction de la chaudière ou séparateur. Souvent cet appareil est construit d'une façon irrationnelle et imparfaite.

On emploie encore souvent des chaudières de Cornwall ou des chaudières tubulaires. A l'une des extrémités arrive la solution froide, elle s'écoule à l'autre extrémité après avoir dû bouillir. La solution riche, froide, se mélange au liquide bouillant et, au lieu que tout l'acide carbonique soit éliminé, on n'obtient jamais, avec ces chaudières primitives, que des solutions contenant encore du bicarbonate. La puissance absorbante d'un tel liquide est naturellement beaucoup amoindrie. L'ébullition elle-même n'est pas régulière, cela du fait du mélange continu de la solution froide à la solution bouillante. Tous ces inconvénients peuvent être évités si l'on divise la chaudière en compartiments longitudinaux, disposés de telle sorte que le liquide ne puisse passer de l'un à l'autre qu'aux deux extrémités de la chaudière. Les compartiments sont chauffés par les gaz du foyer circulant en sens inverse de la solution. On obtiendra ce résultat en logeant dans chaque

compartiment un tube longitudinal où circulent les gaz chauds.

Dans une chaudière de ce genre, chaque particule de solution est soumise, durant son long parcours, à une chaleur toujours plus intense. La solution qui sort de la chaudière ne doit plus contenir de bicarbonate et sa puissance absorbante est maxima.

On n'a pas indiqué, sur le schéma représentatif d'une installation pour la production du CO_2 pur, un réfrigérant destiné à purger le gaz obtenu de la vapeur d'eau, ni le gazomètre où il se rassemble.

Quant à la liquéfaction, elle a lieu dans des compresseurs en cascades; deux procédés sont actuellement employés. Dans l'un, on comprime d'abord à 8 ou 10 atmosphères, puis à 60 ou 70 atmosphères.

Dans l'autre, on fait trois opérations au lieu de deux, on comprime successivement à 6,25 et 60 atmosphères.

L'acide carbonique est ensuite soutiré dans des bouteilles en acier doux de 22 kilogrammes environ et d'une contenance de 13,4 pour 10 kilogrammes d'acide liquéfié.

ETUDE ÉCONOMIQUE
DE L'INDUSTRIE DE L'ACIDE CARBONIQUE

Débouchés. — Les débouchés réservés à l'acide carbonique liquide sont fort nombreux ; je les énumérerai par ordre d'importance :

1° Le soutirage de la bière dans les cafés ;
2° la fabrication des eaux gazeuses et minérales ;
3° la fabrication des sodas et limonades ; 4° la fabrication des vins de Champagne ; 5° la mise en bouteille de la bière en brasserie ; 6° dans la même industrie, pour l'opération du bon-donnement qui consiste à bonifier la bière, au moment de la fermeture du tonneau, en lui ajoutant un peu d'acide carbonique ; 7° la production du froid ; 8° en médecine, pour divers traitements.

Enfin, on doit signaler que l'on a essayé d'utiliser l'acide carbonique liquide pour la conservation des denrées alimentaires, pour opérer des moulages sous forte pression, et même comme force motrice.

Production en France. — Il a été produit en France, durant l'année 1899, 3 800 tonnes d'acide carbonique liquide ; 2 600 ont été fabriquées par la province et 1 200 par les usines de la région parisienne.

Les fabriques sont : 1° pour Paris et ses environs : l'usine de la Carbonique française à Paris, la distillerie de MM. Springer et C^{ie} à Maisons-Alfort, l'usine de Villers-Saint-Sépulcre (Oise) et l'usine de Nogent.

Depuis 1889, une nouvelle usine a été construite à Bobigny, près Pantin.

2° Pour la province : les usines de Bordeaux, de Lyon, de Marseille, de Nancy et de Chambéry. Il y avait une usine à Nantes, mais elle a cessé sa fabrication. Enfin, une distillerie qui venait d'entrer en fonctionnement près de Rouen a fermé dernièrement ses portes.

La France compte donc huit usines en plein fonctionnement.

La première de ces usines produit son gaz carbonique par calcination du carbonate de magnésie, dans des fours spéciaux. La seconde utilise l'acide carbonique provenant des cuves de fermentation de moûts de distillerie. A l'usine de Villers et à l'usine de Lyon, on fait brûler du coke dans des gazogènes spéciaux ; il en était de même à Nantes, et on utilise aussi ce procédé à Bobigny. A Bordeaux et à Marseille, on calcine la pierre à chaux. Seule, l'usine de Chambéry utilise la décomposition des carbonates par les acides.

Production allemande. — En 1891, il y avait vingt-trois fabriques dont la production a été de 3 millions de kilogrammes.

Jusqu'en 1893, l'Allemagne a satisfait seulement sa propre consommation. En 1894, on a commencé à exporter.

En 1899, il y avait soixante fabriques faisant annuellement 14 millions de kilogrammes.

Plus de la moitié provient d'acide carbonique obtenu avec le coke.

Importations et exportations en France. — On ignore les importations et les exportations de l'acide carbonique qui ne figure pas au tarif des douanes.

Importations et exportations allemandes. — Voici quelques chiffres relatifs aux exportations et importations allemandes.

Les exportations ont commencé en 1894. Elles se sont élevées à une valeur de 382 000 marks.

Voici les quantités exportées durant ces dernières années :

1896	2 826 300 kilogrammes.
1897	2 478 300 "
1898	3 005 400 "

Quant aux importations, elles se maintiennent aux environs de 50 000 kilogrammes.

Prix de revient. — Voici un devis d'installation pour liquéfier 3 000 kilogrammes d'acide

carbonique provenant des cuves de fermentation (procédé Amylo-) :

1 gazomètre de 500 à 800 hectolitres.	5 000 francs
2 jeux de pompes à liquéfier.	40 000 "
2 batteries de filtres.	16 000 "
Tuyauterie et robinetterie.	4 000 "
Licence (procédé Mœus)	40 000 "
Courroies.	800 "
8000 bouteilles à 30 francs	240 000 "
Total.	<u>345 800 francs</u>

La force motrice nécessaire à une telle usine est de 20 à 25 chevaux ; la consommation d'eau est de 80 à 90 hectolitres à l'heure.

On peut admettre que l'installation coûte 400 000 francs.

Le prix de revient sur trois cents jours par an est donc :

Intérêts et amortissements.	60 000 francs
600 tonnes de charbon à 30 francs	18 000 "
Main-d'œuvre : 6 hommes à 3 francs	5 480 "
Ingrédients divers.	7 000 "
Total	<u>90 480 francs</u>

Une telle usine fait $3\ 000 \times 300 = 900\ 000$ kilogrammes d'acide carbonique liquide.

Le prix de revient est donc $\frac{90\ 480}{900\ 000} = 0^{\text{r}}, 10$ le kilogramme.

Mais il faut bien observer que si la distillerie fabrique elle-même l'acide carbonique liquide, il n'y a pas à compter la force motrice, puisqu'or-

dinairement on dirige tous les échappements vers la colonne à distiller ou vers le rectificateur.

Le prix de revient dans ce cas sera donc

$$\frac{90\,480 - 18\,000}{900\,000} = \frac{72\,480}{900\,000} = 0^{\text{fr}},08.$$

En admettant comme prix de vente du kilogramme $0^{\text{fr}},50$, ce qui est plutôt faible, le bénéfice serait de $900\,000 \times 0,40 = 360\,000$ fr.

Variations du prix de vente. — Le prix de vente a beaucoup varié.

L'acide carbonique sorti de la première usine de Berlin se vendait $2^{\text{fr}},50$ le kilogramme.

En 1897 le kilogramme valait . . .	$1^{\text{fr}},50$
En 1899 " " . . .	$0,50$
En 1900 " " . . .	$0,40$

Douanes et transports. — L'acide carbonique rentre dans la même catégorie que l'acide sulfureux liquide.

Une proposition de loi a été déposée dernièrement à la Chambre des députés à l'effet d'établir une taxe à l'entrée en France de l'acide carbonique.

La Chambre de commerce, par l'intermédiaire de M. Lefèbre, au nom de la Commission des douanes et questions économiques, a émis un avis contraire et très motivé.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION	5
CHAP. I ^{er} . <i>L'industrie de l'acide sulfurique au point de vue technique.</i>	14
CHAP. II. <i>L'industrie de l'acide sulfurique obtenu par les procédés de contact</i> .	34
CHAP. III. <i>Étude économique de l'industrie de l'acide sulfurique</i>	49
CHAP. IV. <i>L'industrie de l'acide chlorhydrique au point de vue technique</i>	66
CHAP. V. <i>Étude de la fabrication de l'acide chlorhydrique au point de vue économique.</i>	86
CHAP. VI. <i>L'industrie de l'acide azotique au point de vue technique</i>	92
CHAP. VII. <i>L'industrie de l'acide azotique au point de vue économique.</i>	114
CHAP. VIII. <i>L'industrie de l'acide fluorhydrique.</i>	123
CHAP. IX. <i>L'industrie de l'anhydride sulfureux</i>	126
CHAP. X. <i>L'industrie des acides arsénieux et arsénique</i>	141
CHAP. XI. <i>L'industrie de l'acide borique.</i> . . .	150
CHAP. XII. <i>L'industrie de l'acide carbonique liquide</i>	165

SAINT-AMAND (CHER). — IMPRIMERIE BUSSIÈRE

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS

55, QUAI DES GRANDS-AUGUSTINS, A PARIS (6^e).

Envoi *franco* contre mandat-poste ou valeur sur Paris.

HISTOIRE DES MATHÉMATIQUES DANS L'ANTIQUITÉ ET AU MOYEN AGE,

Par **H.-G. ZEUTHEN**,
Professeur à l'Université de Copenhague.

ÉDITION FRANÇAISE, REVUE ET CORRIGÉE PAR L'AUTEUR
Traduite par JEAN MASCART.

Un volume in-8 de xv-296 pages, avec 31 figures; 1902..... 9 fr.

HISTOIRE DE L'OBSERVATOIRE DE PARIS DE SA FONDATION A 1793,

Par **C. WOLF**,
Membre de l'Institut, Astronome honoraire de l'Observatoire.

Un volume gr. in-8 de xii-392 pages, avec 16 planches; 1902. 15 fr.

TIR DES FUSILS DE CHASSE

Par **JOURNÉE**,
Lieutenant-Colonel au 69^e régiment d'Infanterie.

DEUXIÈME ÉDITION ENTièrement REFOUNDUE.

Un beau volume gr. in-8 de vi-387 pages, avec 147 fig.; 1902.. 12 fr.

COURS DE MÉCANIQUE

A L'USAGE DES CANDIDATS
A L'ÉCOLE CENTRALE DES ARTS ET MANUFACTURES,

Par **P. APPELL**,
Membre de l'Institut, Professeur à l'École Centrale,
Professeur à la Faculté des Sciences de Paris.

Un volume in-8 de 272 pages, avec 143 figures; 1902.. 7 fr. 50 c.

1

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS

LEÇONS SUR L'ÉLECTRICITÉ

PROFESSÉES A L'INSTITUT ÉLECTROTECHNIQUE MONTEFIORE
annexé à l'Université de Liège,

Par **Eric GÉRARD**,

Directeur de cet Institut.

6^e ÉDITION, DEUX VOLUMES GRAND IN-8, SE VENDANT SÉPARÉMENT.

TOME I : *Théorie de l'Électricité et du Magnétisme. Électrométrie. Théorie et construction des générateurs et des transformateurs électriques*; avec 388 figures; 1900..... 12 fr.

TOME II : *Canalisation et distribution de l'énergie électrique. Applications de l'Électricité à la téléphonie, à la télégraphie, à la production et à la transmission de la puissance motrice, à la traction, à l'éclairage, à la métallurgie et à la chimie industrielle*; avec 397 figures; 1900..... 12 fr.

TRACTION ÉLECTRIQUE,

Par **Eric GÉRARD**,

(Extrait des *Leçons sur l'Électricité* du même Auteur.)

Volume grand in-8 de vi-136 pages, avec 92 figures; 1900..... 3 fr. 50 c.

MESURES ÉLECTRIQUES,

Par **Eric GÉRARD**,

2^e édition, gr. in-8 de 532 p., avec 217 fig.; 1901. Cartonné toile anglaise.... 12 fr.

LES DÉCHARGES ÉLECTRIQUES DANS LES GAZ,

Par **J.-J. THOMSON**, D. Sc. F. R. S.

OUVRAGE TRADUIT DE L'ANGLAIS, AVEC DES NOTES; PAR LOUIS BARBILLION,
ET UNE PRÉFACE DE CH.-ED. GUILLAUME.

Volume in-8 de xiv-172 pages, avec 41 figures; 1900..... 5 fr.

TRAITÉ DE MAGNÉTISME TERRESTRE,

Par **E. MASCART**,

Membre de l'Institut.

Volume grand in-8 de vi-441 pages, avec 94 figures; 1900..... 15 fr.

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS

COURS DE LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

TRAITÉ D'ANALYSE

Par **Émile PICARD**,

Membre de l'Institut, Professeur à la Faculté des Sciences.

TOME I : Intégrales simples et multiples. — L'équation de Laplace et ses applications. Développement en séries. — Applications géométriques du Calcul infinitésimal. 2^e édition, revue et corrigée; 1901..... **16 fr.**

TOME II : Fonctions harmoniques et fonctions analytiques. — Introduction à la théorie des équations différentielles. Intégrales abéliennes et surfaces de Riemann. 1893..... **15 fr.**

TOME III : Des singularités des intégrales des équations différentielles. Étude du cas où la variable reste réelle et des courbes définies par des équations différentielles. Equations linéaires; analogies entre les équations algébriques et les équations linéaires. 1896..... **18 fr.**

TOME IV : Équations aux dérivées partielles..... (*En préparation.*)

LEÇONS

SUR LA THÉORIE DES FONCTIONS

Par **Émile BOREL**,

Maître de Conférences à l'École Normale supérieure.

TOME I : *Exposé de la théorie des ensembles et applications*; 1898... **3 fr. 50 c.**

TOME II : *Leçons sur les fonctions entières*; 1900..... **3 fr. 50 c.**

TOME III : *Leçons sur les séries divergentes*; 1901..... **4 fr. 50 c.**

TOME IV : *Leçons sur les séries à termes positifs*; 1902..... **3 fr. 50 c.**

COURS D'ANALYSE MATHÉMATIQUE

Par **E. GOURSAT**,

Professeur à la Faculté des Sciences de Paris.

TOME I : *Dérivées et différentielles. Intégrales définies. Développement en séries. Applications géométriques.* Grand in-8. Un fascicule (368 pages) est paru. Prix du volume complet pour les souscripteurs..... **17 fr.**

LE SYSTÈME MÉTRIQUE

DES POIDS ET MESURES

SON ÉTABLISSEMENT ET SA PROPAGATION GRADUELLE

Par **G. BIGOURDAN**,

Astronome titulaire à l'Observatoire de Paris.

Petit in-8 en caractères elzéviens, titre en 2 couleurs, 17 figures et 10 planches ou portraits; 1901..... **10 fr.**

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS

SERVICE GÉOGRAPHIQUE DE L'ARMÉE

NOUVELLES TABLES DE LOGARITHMES A CINQ DÉCIMALES

POUR LES LIGNES TRIGONOMÉTRIQUES
DANS LES DEUX SYSTÈMES DE LA DIVISION **CENTÉSIMALE**
ET DE LA DIVISION **SEXAGÉSIMALE** DU QUADRANT
ET POUR LES NOMBRES 1 A 12000.

*Édition spéciale à l'usage des Candidats aux Ecoles Polytechnique
et de Saint-Cyr.*

UN VOLUME GRAND IN-8; 1901. CARTONNÉ..... 3 FR.

LEÇONS SUR LA THÉORIE DES GAZ

Par L. BOLTZMANN,

Professeur à l'Université de Leipzig.

TRADUITES PAR A. GALLOTTI, ancien Élève de l'École Normale;
AVEC UNE Introduction ET DES Notes

PAR M. BRILLOUIN, Professeur au Collège de France.

1^{re} PARTIE. GRAND IN-8 DE XIX-204 PAGES AVEC FIGURES; 1902. 8 fr.

LA CONVENTION DU MÈTRE

ET LE BUREAU INTERNATIONAL DES POIDS ET MESURES.

Par Ch.-Ed. GUILLAUME,

Directeur adjoint du Bureau International des Poids et Mesures.

UN VOLUME IN-4, AVEC NOMBREUSES FIGURES; 1901... 7 FR. 50 C.

LEÇONS SUR LES MOTEURS A GAZ ET A PÉTROLE,

FAITES A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE BORDEAUX,

Par L. MARCHIS,

Professeur adjoint de Physique à la Faculté des Sciences de Bordeaux.

UN VOLUME IN-16 DE L-175 PAGES AVEC 19 FIGURES; 1901. 2 FR. 75 C.

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS

TRAVAUX

DU

CONGRÈS DE PHYSIQUE

RÉUNI A PARIS EN 1900, SOUS LES AUSPICES DE LA SOCIÉTÉ
FRANÇAISE DE PHYSIQUE,

Rassemblés et publiés par

Ch.-Éd. GUILLAUME et L. POINCARÉ,

Secrétaires généraux du Congrès.

QUATRE VOLUMES GRAND IN-8, AVEC FIGURES.

TOMES I, II et III. *Rapports présentés au Congrès.* 3 volumes se vendant ensemble..... 50 fr.

On vend séparément :

TOME I : *Questions générales. Métrologie. Physique mécanique. Physique moléculaire*..... 18 fr.

TOME II : *Optique. Électricité. Magnétisme*..... 18 fr.

TOME III : *Électro-optique et ionisation. Applications. Physique cosmique. Physique biologique*..... 18 fr.

TOME IV : *Procès-verbaux. Annexes. Liste des membres; 1901*..... 6 fr.

LEÇONS ÉLÉMENTAIRES

D'ACOUSTIQUE ET D'OPTIQUE

A L'USAGE DES CANDIDATS AU CERTIFICAT D'ÉTUDES PHYSIQUES,
CHIMIQUES ET NATURELLES (P. C. N.),

Par **Ch. FABRY,**

Professeur adjoint à la Faculté des Sciences de Marseille.

Un volume in-8, avec 205 figures; 1898..... 7 fr. 50 c.

TRAITÉ ÉLÉMENTAIRE

DE

MÉTÉOROLOGIE

Par **Alfred ANGOT,**

Météorologiste titulaire au Bureau Central météorologique,
Professeur à l'Institut national agronomique et à l'École supérieure
de Marine.

UN VOLUME GRAND IN-8, AVEC 103 FIG. ET 4 PL.; 1899. 12 FR.

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS

COURS DE PHYSIQUE

DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,

Par J. JAMIN et E. BOUTY.

Quatre tomes in-8, de plus de 4000 pages, avec 1587 figures et 14 planches; 1885-1891. (OUVRAGE COMPLET)..... 72 fr.

TOME I. — 9 fr.

1^{er} fascicule. — *Instruments de mesure. Hydrostatique*; avec 150 figures et 1 planche..... 5 fr.

2^e fascicule. — *Physique moléculaire*; avec 93 figures..... 4 fr.

TOME II. — CHALEUR. — 15 fr.

1^{er} fascicule. — *Thermométrie, Dilatations*; avec 98 figures. 5 fr.

2^e fascicule. — *Calorimétrie*; avec 48 fig. et 2 planches..... 5 fr.

3^e fascicule. — *Thermodynamique. Propagation de la chaleur*; avec 47 figures..... 5 fr.

TOME III. — ACOUSTIQUE; OPTIQUE. — 22 fr.

1^{er} fascicule. — *Acoustique*; avec 123 figures..... 4 fr.

2^e fascicule. — *Optique géométrique*; 139 fig. et 3 planches. 4 fr.

3^e fascicule. — *Etude des radiations lumineuses, chimiques et calorifiques; Optique physique*; avec 249 fig. et 5 planches, dont 2 planches de spectres en couleur..... 14 fr.

TOME IV (1^{re} Partie). — ÉLECTRICITÉ STATIQUE ET DYNAMIQUE. — 13 fr.

1^{er} fascicule. — *Gravitation universelle. Électricité statique*; avec 155 figures et 1 planche..... 7 fr.

2^e fascicule. — *La pile. Phénomènes électrothermiques et électrochimiques*; avec 161 figures et 1 planche..... 6 fr.

TOME IV (2^e Partie). — MAGNÉTISME; APPLICATIONS. — 13 fr.

3^e fascicule. — *Les aimants. Magnétisme. Électromagnétisme. Induction*; avec 240 figures..... 8 fr.

4^e fascicule. — *Météorologie électrique; applications de l'électricité. Théories générales*; avec 84 figures et 1 planche..... 5 fr.

TABLES GÉNÉRALES des quatre volumes. In-8; 1891..... 60 c.

Des suppléments destinés à exposer les progrès accomplis viennent compléter ce grand Traité et le maintenir au courant des derniers travaux.

1^{er} SUPPLÉMENT. — *Chaleur. Acoustique. Optique*, par E. BOUTY, Professeur à la Faculté des Sciences. In-8, avec 41 fig.; 1896. 3 fr. 50 c.

2^e SUPPLÉMENT. — *Électricité. Ondes hertziennes. Rayons X*; par E. BOUTY. In-8, avec 48 figures et 2 planches; 1899. 3 fr. 50 c.

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS

ENCYCLOPÉDIE DES TRAVAUX PUBLICS

ET ENCYCLOPÉDIE INDUSTRIELLE.

TRAITÉ DES MACHINES A VAPEUR

RÉDIGÉ CONFORMÉMENT AU PROGRAMME DU COURS DE L'ÉCOLE CENTRALE

PAR

ALHEILIG,

Ingénieur de la Marine.

Camille ROCHE,

Ancien Ingénieur de la Marine.

DEUX BEAUX VOLUMES GRAND IN-8, SE VENDANT SÉPARÉMENT (E. I.) :

TOME I : avec 412 figures; 1895..... 20 fr.

TOME II : avec 281 figures; 1895..... 18 fr.

CHEMINS DE FER

MATÉRIEL ROULANT. RÉSISTANCE DES TRAINS. TRACTION.

PAR

E. DEHARME,

Ing^r principal à la Compagnie du Midi.

A. PULIN,

Ing^r Insp^r pal aux chemins de fer du Nord.

Un volume grand in-8, xxii-441 pages, 95 figures, 1 planche; 1895 (E. I.). 15 fr.

CHEMINS DE FER.

ÉTUDE DE LA LOCOMOTIVE. -- LA CHAUDIÈRE.

PAR

E. DEHARME,

Ing^r principal à la Compagnie du Midi.

A. PULIN,

Ing^r Insp^r pal aux chemins de fer du Nord.

Un volume grand in-8 de vi-608 p. avec 131 fig. et 2 pl.; 1900 (E. I.). 15 fr.

TRAITÉ PRATIQUE

DES

CHEMINS DE FER D'INTÉRÊT LOCAL

ET DES

TRAMWAYS

Par **Pierre GUÉDON,**

Ingénieur, Chef de traction à la C^{ie} générale des Omnibus de Paris.

Un beau volume grand in-8, de 393 pages et 141 figures (E. I.); 1901..... 11 fr.

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS

INDUSTRIES DU SULFATE D'ALUMINIUM, DES ALUNS ET DES SULFATES DE FER,

Par Lucien GESCHWIND, Ingénieur-Chimiste.

Un volume grand in-8, de VIII-364 pages, avec 195 figures; 1899 (E. I.). 10 fr.

COURS DE CHEMINS DE FER

PROFESSÉ A L'ÉCOLE NATIONALE DES PONTS ET CHAUSSEES,

Par C. BRICKA,

Ingénieur en chef de la voie et des bâtiments aux Chemins de fer de l'État.

DEUX VOLUMES GRAND IN-8; 1894 (E. T. P.)

TOME I : avec 326 fig.; 1894.. 20 fr. | TOME II : avec 177 fig.; 1894.. 20 fr.

COUVERTURE DES ÉDIFICES

ARDOISES, TUILES, MÉTAUX, MATIÈRES DIVERSES,

Par J. DENFER,

Architecte, Professeur à l'École Centrale.

UN VOLUME GRAND IN-8, AVEC 429 FIG.; 1893 (E. T. P.).. 20 FR.

CHARPENTERIE MÉTALLIQUE

MENUISERIE EN FER ET SERRURERIE,

Par J. DENFER,

Architecte, Professeur à l'École Centrale.

DEUX VOLUMES GRAND IN-8; 1894 (E. T. P.).

TOME I : avec 479 fig.; 1894.. 20 fr. | TOME II : avec 571 fig.; 1894.. 20 fr.

ÉLÉMENTS ET ORGANES DES MACHINES

Par A. GOUILLY,

Ingénieur des Arts et Manufactures.

GRAND IN-8 DE 406 PAGES, AVEC 710 FIG.; 1894 (E. I.).... 12 FR.

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS

VERRE ET VERRERIE

PAR

Léon APPERT et Jules HENRIVAUX, Ingénieurs.

Grand in-8, avec 130 figures et 1 atlas de 14 planches; 1894 (E. I.).... 20 fr.

BLANCHIMENT ET APPRÊTS TEINTURE ET IMPRESSION

PAR

Ch.-Er. GUIGNET,

Directeur des teintures aux Manufac-
tures nationales
des Gobelins et de Beauvais,

F. DOMMER,

Professeur à l'École de Physique
et de Chimie industrielles
de la Ville de Paris,

E. GRANDMOUGIN,

Chimiste, ancien Préparateur à l'École de Chimie de Mulhouse.

UN VOLUME GRAND IN-8 DE 674 PAGES, AVEC 368 FIGURES ET ÉCHAN-
TILLONS DE TISSUS IMPRIMÉS; 1895 (E. I.)..... 30 FR.

RÉSISTANCE DES MATÉRIAUX

ET

ÉLÉMENTS DE LA THÉORIE MATHÉMATIQUE DE L'ÉLASTICITÉ

Par Aug. FÖPPL,

Professeur à l'Université technique de Munich.

TRADUIT DE L'ALLEMAND PAR E. HAHN,

Ingénieur diplômé de l'École Polytechnique de Zurich.

GRAND IN-8, DE 489 PAGES, AVEC 74 FIG.: 1901 (E. I.)... 15 FR.

CONSTRUCTION PRATIQUE des NAVIRES de GUERRE

Par A. CRONEAU,

Ingénieur de la Marine,

Professeur à l'École d'application du Génie maritime.

DEUX VOLUMES GRAND IN-8 ET ATLAS; 1894 (E. I.):

TOME I : avec 305 fig. et un Atlas de 11 pl. in-4°; 1894..... 18 fr.

TOME II : avec 359 fig.; 1894..... 15 fr.

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS

**PONTS SOUS RAILS ET PONTS-ROUTES A TRAVÉES
MÉTALLIQUES INDÉPENDANTES.**

FORMULES, BARÈMES ET TABLEAUX

Par Ernest HENRY,

Inspecteur général des Ponts et Chaussées.

UN VOLUME GRAND IN-8, AVEC 267 FIG.; 1894 (E. T. P.). 20 FR.

Calculs rapides pour l'établissement des projets de ponts métalliques et pour le contrôle de ces projets, sans emploi des méthodes analytiques ni de la statique graphique (économie de temps et certitude de ne pas commettre d'erreurs).

CHEMINS DE FER.

EXPLOITATION TECHNIQUE

PAR MM.

SCHÖLLER,

Chef adjoint des Services commerciaux
à la Compagnie du Nord.

FLEURQUIN,

Inspecteur des Services commerciaux
à la même Compagnie.

UN VOLUME GRAND IN-8, AVEC FIGURES: 1901 (E. I.). 12 FR.

TRAITÉ DES INDUSTRIES CÉRAMIQUES

TERRES CUITES.

PRODUITS RÉFRACTAIRES. FAÏENCES. GRÈS. PORCELAINES.

Par E. BOURRY,

Ingénieur des Arts et Manufactures.

GRAND IN-8, DE 755 PAGES, AVEC 349 FIG.; 1897 (E. I.). 20 FR.

RÉSUMÉ DU COURS

DE

MACHINES A VAPEUR ET LOCOMOTIVES

PROFESSÉ A L'ÉCOLE NATIONALE DES PONTS ET CHAUSSÉES,

Par J. HIRSCH,

Inspecteur général honoraire des Ponts et Chaussées,
Professeur au Conservatoire des Arts et Métiers.

2^e édition. Gr. in-8 de 510 p. avec 314 fig.; 1898 (E. T. P.). 18 fr.

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS

LE VIN ET L'EAU-DE-VIE DE VIN

Par **Henri DE LAPPARENT**,

Inspecteur général de l'Agriculture.

INFLUENCE DES CÉPAGES, DES CLIMATS, DES SOLS, ETC., SUR LA QUALITÉ DU VIN, VINIFICATION, CUVERIE ET CHAIS, LE VIN APRÈS LE DÉCUVAGE, ÉCONOMIE, LÉGISLATION.

GR. IN-8 DE XII-533 P., AVEC 111 FIG. ET 28 CARTES; 1895 (E.I.) 12 FR.

TRAITÉ DE CHIMIE ORGANIQUE APPLIQUÉE

Par **A. JOANNIS**,

Professeur à la Faculté des Sciences de Bordeaux,
Chargé de cours à la Faculté des Sciences de Paris.

DEUX VOLUMES GRAND IN-8; 1896 (E. I.).

TOME I: 688 p., avec fig.; 1896. 20 fr. | TOME II: 718 p., avec fig. 1896. 15 fr.

MANUEL DE DROIT ADMINISTRATIF

SERVICE DES PONTS ET CHAUSSÉES ET DES CHEMINS VICINAUX,

Par **G. LECHALAS**, Ingénieur en chef des Ponts et Chaussées.

DEUX VOLUMES GRAND IN-8, SE VENDANT SÉPARÉMENT (E. T. P.):

TOME I; 1889; 20 fr. — TOME II: 1^{re} partie; 1893; 10 fr. 2^e partie; 1898; 10 fr.

MACHINES FRIGORIFIQUES

PRODUCTION ET APPLICATIONS DU FROID ARTIFICIEL,

Par **H. LORENZ**,

Ingénieur, Professeur à l'Université de Halle.

TRADUIT DE L'ALLEMAND AVEC L'AUTORISATION DE L'AUTEUR, PAR

P. PETIT,

Prof^r à la Faculté des Sciences de Nancy,
Directeur de l'École de Brasserie.

J. JAQUET,

Ingénieur civil.

Grand in-8 de ix-186 pages, avec 131 figures; 1898 (E. I.)... 7 fr.

COURS DE GÉOMÉTRIE DESCRIPTIVE

ET DE GÉOMÉTRIE INFINITÉSIMALE,

Par **Maurice D'OCAGNE**,

Ingr et Prof^r à l'École des Ponts et Chaussées, Répétiteur à l'École Polytechnique.

GR. IN-8, DE XI-428 P., AVEC 340 FIG.; 1896 (E. T. P.)... 12 FR

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS

LES ASSOCIATIONS OUVRIÈRES
ET LES ASSOCIATIONS PATRONALES,

Par P. HUBERT-VALLEROUX,
Avocat à la Cour de Paris, Docteur en Droit.

GRAND IN-8 DE 361 PAGES; 1899 (E. I.)..... 10 FR.

TRAITÉ DES FOURS A GAZ
A CHALEUR RÉGÉNÉRÉE.

DÉTERMINATION DE LEURS DIMENSIONS.

Par Friedrich TOLDT,

Ingénieur, Professeur à l'Académie impériale des Mines de Leoben.

TRADUIT DE L'ALLEMAND SUR LA 2^e ÉDITION REVUE ET DÉVELOPPÉE PAR L'AUTEUR,

Par F. DOMMER,

Ingénieur des Arts et Manufactures.

Professeur à l'École de Physique et de Chimie industrielles de la Ville de Paris.

Un volume grand in-8 de 392 pages, avec 68 figures; 1900 (E. I.). 11 fr.

ANALYSE INFINITÉSIMALE
A L'USAGE DES INGÉNIEURS,

Par E. ROUCHÉ et L. LÉVY,

2 VOLUMES GRAND IN-8, AVEC FIGURES (E. T. P.) :

TOME I : *Calcul différentiel*. VIII-557 pages, avec 45 figures; 1900..... 15 fr.

TOME II : *Calcul intégral*..... (Sous presse.)

COURS D'ÉCONOMIE POLITIQUE
PROFESSÉ A L'ÉCOLE NATIONALE DES PONTS ET CHAUSSÉES,

Par G. COLSON,

Ingénieur en chef des Ponts et Chaussées, Conseiller d'État.

TROIS BEAUX VOLUMES GRAND IN-8, SE VENDANT SÉPARÉMENT (E. T. P.) :

TOME I : *Exposé général des Phénomènes économiques. Le travail et les questions ouvrières*. Volume de 600 pages; 1901..... 10 fr.

TOMES II et III..... (Sous presse.)

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS

BIBLIOTHÈQUE PHOTOGRAPHIQUE

La Bibliothèque photographique se compose de plus de 200 volumes et embrasse l'ensemble de la Photographie considérée au point de vue de la Science, de l'Art et des applications pratiques.

A côté d'Ouvrages d'une certaine étendue, comme le *Traité* de M. Davanne, le *Traité encyclopédique* de M. Fabre, le *Dictionnaire de Chimie photographique* de M. Fournier, la *Photographie médicale* de M. Londe, etc., elle comprend une série de monographies nécessaires à celui qui veut étudier à fond un procédé et apprendre les tours de main indispensables pour le mettre en pratique. Elle s'adresse donc aussi bien à l'amateur qu'au professionnel, au savant qu'au praticien.

A B C DE LA PHOTOGRAPHIE MODERNE,

Par W.-K. BURTON.

5^e édition. Traduction sur la 12^e édition anglaise, par G. HUBERSON.

In-18 jésus, avec figures; 1901..... 3 fr.

LA PHOTOGRAPHIE DES COULEURS,

PAR LA MÉTHODE INTERFÉRENTIELLE DE M. LIPPMANN,

Par A. BERGET.

2^e édition, entièrement refondue. In-18 jésus, avec fig.; 1901... 1 fr. 75 c.

FABRICATION DES PLAQUES AU GÉLATINOBROMURE,

Par BURTON. — Traduction par HUBERSON.

In-18 jésus, avec figures; 1901..... 0 fr. 50 c.

REPRODUCTION DES GRAVURES, DESSINS, PLANS, MANUSCRITS,

Par A. COURRÈGES, Praticien.

In-18 jésus, avec figures; 1900..... 2 fr.

LA PHOTOGRAPHIE. TRAITÉ THÉORIQUE ET PRATIQUE,

Par A. DAVANNE.

2 beaux volumes grand in-8, avec 234 fig. et 4 planches spécimens... 32 fr.
Chaque volume se vend séparément..... 16 fr.

LES AGRANDISSEMENTS PHOTOGRAPHIQUES,

Par A. COURRÈGES, Praticien.

In-18 jésus, avec 12 figures; 1901..... 2 fr.

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS

TRAITÉ ENCYCLOPÉDIQUE DE PHOTOGRAPHIE,

Par C. FABRE, Docteur ès Sciences.

4 beaux vol. grand in-8, avec 724 figures et 2 planches; 1889-1891... 48 fr.
Chaque volume se vend séparément 14 fr.

Des suppléments destinés à exposer les progrès accomplis viennent compléter ce Traité et le maintenir au courant des dernières découvertes.

1^{er} Supplément (A). Un beau vol. gr. in-8 de 400 p. avec 176 fig.; 1892. 14 fr.

2^e Supplément (B). Un beau vol. gr. in-8 de 424 p. avec 221 fig.; 1897. 14 fr.

Les 6 volumes se vendent ensemble..... 72 fr.

LA PHOTOGRAPHIE D'ART

A L'EXPOSITION UNIVERSELLE DE 1900.

Par C. KLARY.

Grand in-8 de 88 pages, avec nombreuses illustrations et planches; 1901..... 6 fr. 50 c.

MANUEL DU PHOTOGRAPHE AMATEUR,

Par F. PANAJOU,

Chef du Service photographique à la Faculté de Médecine de Bordeaux.

3^e ÉDITION COMPLÈTEMENT REFONDUE ET CONSIDÉRABLEMENT AUGMENTÉE.

Petit in-8, avec 63 figures; 1899..... 2 fr. 75 c.

LA PHOTOGRAPHIE ANIMÉE,

Par E. TRUTAT.

Avec une Préface de M. MAREY.

Un volume grand in-8, avec 146 figures et 1 planche; 1899..... 5 fr.

ESTHÉTIQUE DE LA PHOTOGRAPHIE,

Un volume de grand luxe in-4 raisin, avec 14 planches et 150 figures. 16 fr.

**TRAITÉ PRATIQUE
DES AGRANDISSEMENTS PHOTOGRAPHIQUES
A L'USAGE DES AMATEURS,**

Par E. TRUTAT.

2^e édition, revue et augmentée. 2 vol. in-18 jésus..... 5 fr.

On vend séparément :

I^{re} PARTIE : *Obtention des petits clichés*, avec 81 figures; 1900.... 2 fr. 75 c.

II^e PARTIE : *Agrandissements*, avec 60 figures; 1897..... 2 fr. 75 c.

**TRAITÉ PRATIQUE
DE PHOTOGRAVURE EN RELIEF ET EN CREUX,**

Par Léon VIDAL.

In-18 jésus de xiv-445 p. avec 65 figures et 6 planches; 1900 6 fr. 50 c.

31573. — Paris, Imp. Gauthier-Villars, 55, quai des Grands-Augustins.

MASSON & C^{ie}, Éditeurs
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, Boulevard Saint-Germain, Paris (6^e)
P. n^o 273.

EXTRAIT DU CATALOGUE (1)
(Mars 1902)

La Pratique *Dermatologique*

Traité de Dermatologie appliquée

Publié sous la direction de MM

ERNEST BESNIER, L. BROCCQ, L. JACQUET

Par MM. AUDRY, BALZER, BARBE, BAROZZI, BARTHÉLÉMY, BERNARD, ERNEST BESNIER
BOUIN, BROCCQ, DE BRUN, DU CASTEL, J. DARIER
DEHU, DOMINICI, W. DUBREUILH, HÜDELO, L. JACQUET, J.-B. LAFFITTE
LENGLET, LEREDDE, MERKLEN, PERRIN

* RAYNAUD, RIST, SABOURAUD, MARCEL SÈE, GEORGES THIBIERGE, VEYRIÈRES
4 volumes richement cartonnés toile formant ensemble environ
3.600 pages, très largement illustrés de figures en noir et de planches
en couleurs. En souscription jusqu'à la publication du tome III. 150 fr.
Chaque volume sera vendu séparément.

TOME PREMIER

1 fort vol. gr. in-8^o avec 230 figures en noir et 24 planches en couleurs.
Richement cartonné toile. . . . 36 fr.

Anatomie et Physiologie de la Peau. — Pathologie générale de la Peau. — Symptomatologie générale des Dermatoses. — Acanthosis Nigricans. — Acnés. — Actinomyose. — Adénomes. — Alopecies. — Anesthésie locale. — Balanites. — Bouton d'Orient. — Brûlures. — Charbon. — Classifications dermatologiques. — Dermatitis polymorphes douloureuses. — Dermatophytes. — Dermatozoaires. — Dermites infantiles simples. — Ecthyma.

TOME II

1 fort vol. gr. in-8^o avec 168 figures en noir et 21 planches en couleurs.
Richement cartonné toile. . . . 40 fr.

Eczéma. — Electricité. — Eléphantiasis. — Epithélioma. — Eruptions artificielles. — Erythème. — Erythrasma. — Erythrodermes. — Esthiomène. — Favus. — Folliculites. — Furonculose. — Gale. — Gangrène cutanée. — Gerçures. — Greffe. — Hématodermites. — Herpès. — Hydroa vacciniiforme. — Ichtyose. — Impétigo. — Kératodermie. — Kératose pileaire. — Langue.

TOME III (pour paraître en mai 1902)

Lèpre. Lichen. — Lupus. — Lymphangiome. — Mycosis fongoiide. — Œdème. — Ongles. — Pelade. — Pemphigus. — Phtiriase. — Pityriasis.

(1) La librairie envoie gratuitement et franco de port les catalogues suivants à toutes les personnes qui lui en font la demande. — Catalogue général. — Catalogues de l'Encyclopédie scientifique des Aide-Mémoire : I. Section de l'ingénieur. II. Section du biologiste. — Catalogue des ouvrages d'enseignement.

Traité de Chirurgie

PUBLIÉ SOUS LA DIRECTION DE MM.

Simon DUPLAY

Professeur à la Faculté de médecine
Chirurgien de l'Hôtel-Dieu
Membre de l'Académie de médecine

Paul RECLUS

Professeur agrégé à la Faculté de médecine
Chirurgien des hôpitaux
Membre de l'Académie de médecine

PAR MM.

BERGER, BROCA, PIERRE DELBET, DELENS, DEMOULIN, J.-L. FAURE FORGUE, GÉRARD MARCHANT, HARTMANN, HEYDENREICH, JALAGUIER KIRMISSON, LAGRANGE, LEJARS, MICHAUX, NÉLATON, PEYROT PONCET, QUÉNU, RICARD, RIEFFEL, SEGOND, TUFFIER, WALTHER

Ouvrage complet

DEUXIÈME ÉDITION ENTIÈREMENT REFOUNDUE

8 vol. gr. in-8° avec nombreuses figures dans le texte. 150 fr.

TOME I. — 1 vol. grand in-8° de 912 pages avec 218 figures 18 fr.

RECLUS. — Inflammations, traumatismes, maladies virulentes.
BROCA. — Peau et tissu cellulaire sous-cutané.

QUÉNU. — Des tumeurs.

LEJARS. — Lymphatiques, muscles, synoviales tendineuses et bourses séreuses.

TOME II. — 1 vol. grand in-8° de 996 pages avec 361 figures 18 fr.

LEJARS. — Nerfs.

MICHAUX. — Artères.

QUÉNU. — Maladies des veines.

RICARD et DEMOULIN. — Lésions traumatiques des os.

PONCET. — Affections non traumatiques des os.

TOME III. — 1 vol. grand in-8° de 940 pages avec 285 figures 18 fr.

NÉLATON. — Traumatismes, entorses, luxations, plaies articulaires.

QUÉNU. — Arthropathies, arthrites sèches, corps étrangers articulaires.

LAGRANGE. — Arthrites infectieuses et inflammatoires.

GÉRARD MARCHANT. — Crâne.

KIRMISSON. — Rachis.

S. DUPLAY. — Oreilles et annexes.

TOME IV. — 1 vol. grand in-8° de 896 pages avec 354 figures 18 fr.

DELENS. — L'œil et ses annexes.

GERARD MARCHANT. — Nez, fosses

nasales, pharynx nasal et sinus.

HEYDENREICH. — Mâchoires.

TOME V. — 1 vol. grand in-8° de 948 pages avec 187 figures 20 fr.

BROCA. — Face et cou. Lèvres, cavité buccale, gencives, palais, langue, larynx, corps thyroïde.

HARTMANN. — Plancher buccal, glan-

des salivaires, œsophage et pharynx.

WALTHER. — Maladies du cou.

PEYROT. — Poitrine.

PIERRE DELBET. — Mamelle.

TOME VI. — 1 vol. grand in-8° de 1127 pages avec 218 figures 20 fr.

MICHAUX. — Parois de l'abdomen.

BERGER. — Hernies.

JALAGUIER. — Contusions et plaies de l'abdomen, lésions traumatiques et corps étrangers de l'estomac et de l'intestin. Occlusion intestinale, péritonites, appendicite.

HARTMANN. — Estomac.

FAURE et RIEFFEL. — Rectum et anus.

HARTMANN et GOSSET. — Anus contre nature. Fistules stercorales.

QUÉNU. — Mésentère. Rate. Pancréas.

SEGOND. — Foie.

TOME VII. 1 fort vol. gr. in-8° de 1272 pages, 297 fig. dans le texte 25 fr.

WALTHER. — Bassin.

FORGUE. — Urètre et prostate.

RECLUS. — Organes génitaux de l'homme.

RIEFFEL. — Affections congénitales de la région sacro-coccygienne.

TUFFIER. — Rein. Vessie. Urètres. Capsules surrénales.

TOME VIII. 1 fort vol. gr. in-8° de 971 pages, 163 fig. dans le texte 20 fr.

MICHAUX. — Vulve et vagin.

PIERRE DELBET. — Maladies de l'utérus.

SEGOND. — Annexes de l'utérus,

ovaires, trompes, ligaments larges, péritoine pelvien.

KIRMISSON. — Maladies des membres.

Traité d'Anatomie Humaine

PUBLIÉ SOUS LA DIRECTION DE

P. POIRIER

Professeur agrégé
à la Faculté de Médecine de Paris
Chirurgien des Hôpitaux.

A. CHARPY

Professeur d'anatomie
à la Faculté de Médecine
de Toulouse.

AVEC LA COLLABORATION DE MM.

O. Amoëdo — A. Branca — Cannieu — B. Cunéo — Paul Delbet
P. Fredet — Glantenay — Gosset — P. Jacques — Th. Jonnesco
E. Laguesse — L. Manouvrier — A. Nicolas — Nobécourt — O. Pasteau
M. Picou — A. Prenant — H. Rieffel — Ch. Simon. — A. Soulia

5 volumes grand in-8°. *En souscription* : 150 fr.

Chaque volume est illustré de nombreuses figures en noir et en couleurs.

ÉTAT DE LA PUBLICATION (MARS 1902)

- TOME PREMIER** (*Deuxième édition, entièrement refondue*). — **Embryologie**.
Notions d'embryologie. — **Ostéologie**. Considérations générales, des
membres, squelette du tronc, squelette de la tête. — **Arthrologie**.
Développement des articulations, structure, articulations des mem-
bres, articulations du tronc, articulations de la tête. 1 vol. gr. in-8°
avec 807 figures. 20 fr.
- TOME II** (*Deuxième édition, entièrement refondue*). — 1^{er} Fascicule : **Myo-
logie**. Embryologie, histologie, peauciers et aponévroses. 1 vol. gr.
in-8° avec 331 figures. 12 fr.
- 2^e Fascicule (*Deuxième édition, entièrement refondue*) : **Angéiologie**.
Cœur et Artères. Histologie. 1 vol. gr. in-8° avec 150 figures. 8 fr.
- 3^e Fascicule : **Angéiologie** (*Capillaires, Veines*). 1 vol. gr. in-8°
avec 75 figures. 6 fr.
- 4^e Fascicule : **Les Lymphatiques** (sous presse).
- TOME III** (*Deuxième édition, entièrement refondue*). — 1^{er} Fascicule :
Système nerveux. Méninges, moelle, encéphale, embryologie, his-
tologie. 1 vol. gr. in-8° avec 265 figures 10 fr.
- 2^e Fascicule (*Deuxième édition, entièrement refondue*) : **Système
nerveux**. Encéphale. 1 vol. grand in-8° avec 131 figures. 10 fr.
- 3^e Fascicule : **Système nerveux**. Les nerfs, nerfs craniens, nerfs
rachidiens. 1 vol. gr. in-8° avec 205 figures. 12 fr.
- TOME IV**. 1^{er} Fascicule (*Deuxième édition, entièrement refondue*) : **Tube
digestif**. Développement, bouche, pharynx, œsophage, estomac,
intestins. 1 vol. gr. in-8°, avec 205 figures 12 fr.
- 2^e Fascicule : **Appareil respiratoire**. Larynx, trachée, poumons,
plèvre, thyroïde, thymus. 1 vol. gr. in-8°, avec 121 figures. 6 fr.
- 3^e Fascicule : **Annexes du tube digestif**. Dents, glandes salivaires,
foie, voies biliaires; pancréas, rate, Péritoine. 1 vol. gr. in-8° avec
361 fig. en noir et en couleurs. 16 fr.
- TOME V**. 1^{er} Fascicule : **Organes génito-urinaires**. Reins, uretère, ves-
sic, urètre, prostate, verge, périnée, appareil génital de l'homme,
appareil génital de la femme. 1 vol. gr. in-8° avec 431 figures. 20 fr.
- 2^e Fascicule : **Les Organes des Sens** (sous presse).

CHARCOT -- BOUCHARD -- BRISSAUD

BAIBNSKI, BALLRT, P. BLOCQ, BOIX, BRAULT, CHANTEMESSE, CHARRIN, CHAUFFARD, COURTOIS-SUFFIT, DUTIL, GILBERT, GUIGNARD, L. GUINON, G. GUINON, HALLION, LAMY, LE GENDRE, MARFAN, MARIE, MATHIEU, NETTER, CÉTINGER, ANDRÉ PETIT, RICHARDIÈRE, ROGER, RUAULT, SOUQUES, THIBERGE, THOINOT, FERNAND WIDAL.

Traité de Médecine

DEUXIÈME ÉDITION

PUBLIÉ SOUS LA DIRECTION DE MM.

BOUCHARD

Professeur à la Faculté de médecine de Paris,
Membre de l'Institut.

BRISSAUD

Professeur à la Faculté de médecine de Paris,
Médecin de l'hôpital Saint-Antoine.

10 vol. gr. in-8^o, av. fig. dans le texte. *En souscription.* 150 fr.

TOME 1^{er}

1 vol. gr. in-8^o de 845 pages, avec figures dans le texte. 16 fr.

Les Bactéries, par L. GUIGNARD, membre de l'Institut et de l'Académie de médecine, professeur à l'École de Pharmacie de Paris. — **Pathologie générale infectieuse**, par A. CHARRIN, professeur remplaçant au Collège de France, directeur du laboratoire de médecine expérimentale, médecin des hôpitaux. — **Troubles et maladies de la Nutrition**, par PAUL LE GENDRE, médecin de l'hôpital Tenon. — **Maladies infectieuses communes à l'homme et aux animaux**, par G.-H. ROGER, professeur agrégé, médecin de l'hôpital de la Porte-d'Aubervilliers.

TOME II

1 vol. grand in-8^o de 894 pages avec figures dans le texte. 16 fr.

Fièvre typhoïde, par A. CHANTEMESSE, professeur à la Faculté de médecine de Paris, médecin des hôpitaux. — **Maladies infectieuses**, par F. WIDAL, professeur agrégé, médecin des hôpitaux de Paris. — **Typhus exanthématique**, par L.-H. THOINOT, professeur agrégé, médecin des hôpitaux de Paris. — **Fièvres éruptives**, par L. GUINON, médecin des hôpitaux de Paris. — **Erysipèle**, par E. BOIX, chef de laboratoire à la Faculté. — **Diptérie**, par A. RUAULT. — **Rhumatisme**, par CÉTINGER, médecin des hôpitaux de Paris. — **Scorbut**, par TOLLEMER, ancien interne des hôpitaux.

TOME III

1 vol. grand in-8^o de 702 pages avec figures dans le texte. 16 fr.

Maladies cutanées, par G. THIBERGE, médecin de l'hôpital de la Pitié. — **Maladies vénériennes**, par G. THIBERGE. — **Maladies du sang**, par A. GILBERT, professeur agrégé, médecin des hôpitaux de Paris. — **Intoxications**, par A. RICHARDIÈRE, médecin des hôpitaux de Paris.

TOME IV

1 vol. grand in-8^o de 680 pages avec figures dans le texte. 16 fr.

Maladies de la bouche et du pharynx, par A. RUAULT. — **Maladies de l'estomac**, par A. MATHIEU, médecin de l'hôpital Andral. — **Maladies du pancréas**, par A. MATHIEU. — **Maladies de l'intestin**, par COURTOIS-SUFFIT, médecin des hôpitaux. — **Maladies du péritoine**, par COURTOIS-SUFFIT.

TOME V

1 vol. gr. in-8^o avec fig. en noir et en coul. dans le texte. 18 fr.

Maladies du foie et des voies biliaires, par A. CHAUFFARD, professeur agrégé, médecin des hôpitaux. — **Maladies du rein et des capsules surrénales**, par A. BRAULT, médecin des hôpitaux. — **Pathologie des organes hémato-poïétiques et des glandes vasculaires sanguines**, par G.-H. ROGER, professeur agrégé, médecin de l'hôpital de la Porte d'Aubervilliers.

TOME VI

1 vol. grand in-8° de 612 pages avec figures dans le texte. 14 fr.

Maladies du nez et du larynx, par A. RUAULT. — **Asthme**, par E. BRISAUD, professeur à la Faculté de médecine de Paris, médecin de l'hôpital Saint-Antoine. — **Coqueluche**, par P. LE GENDRE, médecin des hôpitaux. — **Maladies des bronches**, par A.-B. MARFAN, professeur agrégé à la Faculté de médecine de Paris, médecin des hôpitaux. — **Troubles de la circulation pulmonaire**, par A.-B. MARFAN. — **Maladies aiguës du poumon**, par NETTER, professeur agrégé à la Faculté de médecine de Paris, médecin des hôpitaux.

TOME VII

1 vol. grand in-8° de 550 pages avec figures dans le texte. 14 fr.

Maladies chroniques du poumon, par A.-B. MARFAN, professeur agrégé à la Faculté de médecine de Paris, médecin des hôpitaux. — **Phtisie pulmonaire**, par A.-B. MARFAN. — **Maladies de la plèvre**, par NETTER, professeur agrégé à la Faculté de médecine de Paris, médecin des hôpitaux. — **Maladies du médiastin**, par A.-B. MARFAN.

TOME VIII

(Pour paraître en mars 1902.)

1 vol. grand in-8° avec figures dans le texte. (*Sous presse.*)

Maladies du cœur. Pouls lent permanent, par ANDRÉ PETIT, médecin des hôpitaux. — **Maladies des vaisseaux sanguins**, par W. ÖETTINGER, médecin des hôpitaux.

Traité de Physiologie

J.-P. MORAT

Professeur à l'Université de Lyon.

PAR

Maurice DOYON

Professeur agrégé
à la Faculté de médecine de Lyon

5 vol. gr. in-8° avec fig. en noir et en couleurs. En souscription. 50 fr.

- I. — **Fonctions de nutrition** : Circulation, par M. Doyon; Calorification, par P. MORAT. 1 vol. gr. in-8° avec 173 figures en noir et en couleurs. 12 fr.
 II. — **Fonctions de nutrition (suite et fin)** : Respiration, excrétion, par J.-P. MORAT; Digestion, Absorption, par M. Doyon. 1 vol. gr. in-8° avec 167 figures en noir et en couleurs. 12 fr.

Sous presse : **Système nerveux.**

Traité des Maladies de l'Enfance

PUBLIÉ SOUS LA DIRECTION DE MM.

J. GRANCHER

Professeur à la Faculté de médecine de Paris,

Membre de l'Académie de médecine, médecin de l'hôpital des Enfants-Malades.

J. COMBY

Médecin des hôpitaux.

A.-B. MARFAN

Agrégé, Médecin des hôpitaux

5 vol. grand in-8° avec figures dans le texte. . 90 fr.

CHAQUE VOLUME EST VENDU SÉPARÉMENT

Traité de Pathologie générale

Publié par **Ch. BOUCHARD**

Membre de l'Institut

Professeur de pathologie générale à la Faculté de Médecine de Paris.

SECRÉTAIRE DE LA RÉDACTION : **G.-H. ROGER**

Professeur agrégé à la Faculté de médecine de Paris, Médecin des hôpitaux.

COLLABORATEURS :

MM. ARNOZAN, D'ARSONVAL, BENKI, R. BLANCHARD, BOULAY, BOURCY, BRUN, CADIOT, CHABRIÉ, CHANTEMESSE, CHARRIN, CHAUFFARD, COUNNONT, DEJERINE, PIERRE DELBET, DEVIC, DUCAMP, MATHIAS DUVAL, FÈRE, FRÉMY, GAUCHER, GILBERT, GLEY, GUIGNARD, LOUIS GUINON, J.-F. GUYON, HALLE, HÉNOQUE, HUGOUNENQ, LAMBLING, LANDOUZY, LAVERAN, LEBRETON, LE GENDRE, LEJARS, LE NOIR, LERMOYERZ, LETULLE, LUBET-BARRON, MARFAN, MAYOR, MÉNÉTRIER, NETTER, PIERRET, G.-H. ROGER, GABRIEL ROUX, RUFFER, RAYMOND, TRIPIER, VUILLEMIN, FERNAND VIDAL.

6 volumes grand in-8°, avec figures dans le texte.

Prix en souscription jusqu'à la publication du t. VI. 420 fr.

TOME I

1 vol. grand in-8° de 1018 pages avec figures dans le texte : 48 fr.

Introduction à l'étude de la pathologie générale. — Pathologie comparée de l'homme et des animaux. — Considérations générales sur les maladies des végétaux. — Pathologie générale de l'embryon. Tératogénie. — L'hérédité et la pathologie générale. — Prédilection et immunité. — La fatigue et le surmenage. — Les Agents mécaniques. — Les Agents physiques. Chaleur. Froid. Lumière. Pression atmosphérique. Son. — Les Agents physiques. L'énergie électrique et la matière vivante. — Les Agents chimiques : les caustiques. — Les intoxications.

TOME II

1 vol. grand in-8° de 940 pages avec figures dans le texte : 48 fr.

L'infection. — Notions générales de morphologie bactériologique. — Notions de chimie bactériologique. — Les microbes pathogènes. — Le sol, l'eau et l'air, agents des maladies infectieuses. — Des maladies épidémiques. — Sur les parasites des tumeurs épithéliales malignes. — Les parasites.

TOME III

1 vol. in-8° de 1400 pages, avec figures dans le texte, publié en deux fascicules : 28 fr.

Fasc. I. — Notions générales sur la nutrition à l'état normal. — Les troubles préalables de la nutrition. — Les réactions nerveuses. — Les processus pathogéniques de deuxième ordre.

Fasc. II. — Considérations préliminaires sur la physiologie et l'anatomie pathologiques. — De la fièvre. — L'hypothermie. — Mécanisme physiologique des troubles vasculaires. — Les désordres de la circulation dans les maladies. — Thrombose et embolie. — De l'inflammation — Anatomie pathologique générale des lésions inflammatoires. — Les altérations anatomiques non inflammatoires. — Les tumeurs.

TOME IV

1 vol. in-8° de 749 pages avec figures dans le texte : 46 fr.

Evolution des maladies. — Sémiologie du sang. — Spectroscopie du sang. Sémiologie. — Sémiologie du cœur et des vaisseaux. — Sémiologie du nez et du pharynx nasal. — Sémiologie du larynx. — Sémiologie des voies respiratoires. — Sémiologie générale du tube digestif.

TOME V

1 fort vol. in-8° de 1180 pages avec nombr. figures dans le texte : 28 fr.

Sémiologie de la foie. — Pancréas. — Analyse chimique des urines. — Analyse microscopique des urines (Histo-bactériologique). — Le rein, l'urine et l'organisme. — Sémiologie des organes génitaux. — Sémiologie du système nerveux.

TOME VI

1 vol. grand in-8° avec figures dans le texte (sous presse)

Les troubles de l'intelligence. — Sémiologie de la peau. — Sémiologie de l'appareil visuel. — Sémiologie de l'appareil auditif. — Considérations sur le diagnostic et le pronostic. — Diagnostic et pronostic. — Radiographie. — Hygiène. — Thérapeutique générale.

Traité de Physique Biologique

publié sous la direction de MM.

D'ARSONVAL

Professeur au Collège de France
Membre de l'Institut et de l'Académie
de médecine.

GARIEL

Ingénieur en chef des Ponts et Chaussées
Prof. à la Faculté de médecine de Paris
Membre de l'Académie de médecine.

CHAUVEAU

Profes. au Muséum d'histoire naturelle
Membre de l'Institut
et de l'Académie de médecine.

MAREY

Professeur au Collège de France
Membre de l'Institut
et de l'Académie de médecine.

Secrétaire de la rédaction : M. WEISS

Ingénieur des Ponts et Chaussées
Professeur agrégé à la Faculté de médecine de Paris

3 vol. in-8°. En souscription 60 fr.

TOME PREMIER. 1 fort vol. in-8°, avec 591 figures dans le texte. . 25 fr.

Sous Presse : Tome II

L'ŒUVRE MÉDICO-CHIRURGICAL

D^r CRITZMAN, directeur

Suite de Monographies cliniques

SUR LES QUESTIONS NOUVELLES

en Médecine, en Chirurgie et en Biologie

Chaque monographie est vendue séparément. 1 fr. 25

Il est accepté des abonnements pour une série de 10 Monographies au prix payable d'avance de 10 fr. pour la France et 12 fr. pour l'étranger (port compris).

DERNIÈRES MONOGRAPHIES PUBLIÉES

- N° 25. **L'Asepsie opératoire**, par PIERRE DELBET, chirurgien des hôpitaux, professeur agrégé à la Faculté de médecine, et BIGEARD, chef de clinique.
- N° 26. **Anatomie chirurgicale et médecine opératoire de l'Oreille moyennue**, par AUG. BROCA, professeur agrégé à la Faculté de médecine de Paris, chirurgien des hôpitaux.
- N° 27. **Traitements modernes de l'Hypertrophie de la Prostate**, par le D^r E. DESNOS, ancien interne des hôpitaux.
- N° 28. **La Gastro-entérostomie**, par MM. ROUX et BOURGET, professeurs de l'Université à Lausanne.
- N° 29. **Les Ponctions rachidiennes accidentelles et les complications des plaies pénétrantes du rachis par armes blanches sans lésions de la moelle**, par le D^r E. MATHIEU, médecin inspecteur de l'armée, ancien directeur et professeur au Val-de-Grâce.

- Manuel de Pathologie externe**, par MM. RECLUS, KIR-MISSON, PEYROT, BOUILLY, professeurs agrégés à la Faculté de médecine de Paris, chirurgiens des hôpitaux. Édition complète illustrée de 720 figures. 4 volumes in-8°. 40 fr.
Chaque volume est vendu séparément. 10 fr.
- Leçons sur les maladies du sang** (*Clinique de l'Hôpital Saint-Antoine*), par Georges HAYEM, professeur à la Faculté de médecine de Paris, membre de l'Académie de médecine, recueillies par MM. E. PARMENTIER, médecin des hôpitaux, et R. BENSAUDE, chef du laboratoire d'anatomie pathologique à l'hôpital Saint-Antoine. 1 vol. in-8°, broché, avec 4 planches en couleurs, par M. KARMANSKI 15 fr.
- Précis d'Histologie**, par Mathias DUVAL, professeur à la Faculté de médecine de Paris, membre de l'Académie de médecine. *Deuxième édition, revue et augmentée*, illustrée de 427 figures dans le texte. 1 vol. gr. in-8° de 1020 pages 12 fr.
- Traité de Microbiologie**, par E. DUCLAUX, membre de l'Institut de France, directeur de l'Institut Pasteur, professeur à la Sorbonne et à l'Institut national agronomique. 1 vol. gr. in-8°.
- I. Microbiologie générale. — II. Diastases, toxines et venins. — III. Fermentation alcoolique. — IV. Fermentations variées des diverses substances ternaires.
- Chaque volume grand in-8°, avec figures dans le texte . . . 15 fr.
- La pression artérielle de l'homme à l'état normal et pathologique**, par le Professeur POTAIN, membre de l'Institut. 1 volume in-8° avec figures et tracés. 5 fr.
- Traité élémentaire de Clinique thérapeutique**, par le Dr Gaston LYON, ancien chef de clinique médicale à la Faculté de médecine de Paris. *Quatrième édition revue et augmentée.* 1 fort volume in-8° de 1.540 pages, cartonné toile 25 fr.
- Les Maladies du cuir chevelu.** — I. Maladies séborrhéiques : **Séborrhée, Acnés, Calvitie**, par le Dr R. SABBOURAUD, chef du laboratoire de la Ville de Paris à l'hôpital Saint-Louis, membre de la Société de Dermatologie. 1 volume in-8°, avec 91 figures dans le texte dont 40 aquarelles en couleurs . . . 10 fr.
- Leçons cliniques de Chirurgie infantile**, par Aug. BROCA, professeur agrégé à la Faculté de médecine, chirurgien de l'hôpital Tenon (Enfants-Malades). 1 volume in-8° broché, avec 73 figures et 6 planches hors texte 10 fr.

Bibliothèque Diamant

des Sciences médicales et biologiques

Cette collection est publiée dans le format in-16 raisin, avec nombreuses figures dans le texte, cartonnage à l'anglaise, tranches rouges.

Viennent de paraître

Précis de Microbie. *Technique et microbes pathogènes*, par M. le Dr L.-H. THOINOT, professeur agrégé à la Faculté de médecine de Paris, et E.-J. MASSELIN, médecin-vétérinaire. Ouvrage couronné par la Faculté de médecine. *Quatrième édition entièrement refondue.* 1 volume, avec figures en noir et en couleurs. 8 fr.

Éléments de Physiologie, par Maurice ARTHUS, chef de laboratoire à l'Institut Pasteur de Lille. 1 vol., avec figures. 8 fr.

Derniers volumes publiés dans la Collection

Manuel de Thérapeutique, par le Dr BERLIOZ, professeur à l'École de médecine de Grenoble, avec préface du Professeur BOUCHARD. *Quatrième édition revue et augmentée.* 1 vol. 6 fr.

Manuel de Pathologie interne, par G. DIEULAFOY, professeur à la Faculté de médecine de Paris. *Treizième édition entièrement refondue et augmentée.* 4 vol. avec fig. en n. et en coul. 28 fr.

Manuel d'Anatomie microscopique et d'Histologie, par M. P.-E. LAUNOIS, professeur agrégé à la Faculté de médecine. Préface de M. le Professeur Mathias DUVAL. *Deuxième édition entièrement refondue.* 1 volume avec 261 figures 8 fr.

Éléments de Chimie physiologique, par Maurice ARTHUS, professeur à l'Université de Fribourg (Suisse). *Troisième édition revue et corrigée.* 1 volume, avec figures 4 fr.

Précis de Bactériologie clinique, par le Dr R. WURTZ, professeur agrégé à la Faculté de médecine de Paris. *Deuxième édition revue et augmentée.* 1 volume, avec tableaux et figures. 6 fr.

Précis d'Anatomie pathologique, par M. L. BARD, professeur à la Faculté de médecine de Lyon. *Deuxième édition revue et augmentée.* 1 volume, avec 125 figures 7 fr. 50

Sous presse

Manuel de Diagnostic médical et d'exploration clinique, par P. SPILLMANN, professeur de clinique médicale à la Faculté de médecine de Nancy, et P. HAUSHALTER, professeur agrégé. *Quatrième édition entièrement refondue.* 1 vol. avec figures.

Bibliothèque

d'Hygiène thérapeutique

DIRIGÉE PAR

Le Professeur PROUST

Membre de l'Académie de médecine, Médecin de l'Hôtel-Dieu,
Inspecteur général des Services sanitaires.

*Chaque ouvrage forme un volume in-16, cartonné toile, tranches rouges,
et est vendu séparément : 4 fr.*

Chacun des volumes de cette collection n'est consacré qu'à une seule maladie ou à un seul groupe de maladies. Grâce à leur format, ils sont d'un maniement commode. D'un autre côté, en accordant un volume spécial à chacun des grands sujets d'hygiène thérapeutique, il a été facile de donner à leur développement toute l'étendue nécessaire.

L'hygiène thérapeutique s'appuie directement sur la pathogénie ; elle doit en être la conclusion logique et naturelle. La genèse des maladies sera donc étudiée tout d'abord. On se préoccupera moins d'être absolument complet que d'être clair. On ne cherchera pas à tracer un historique savant, à faire preuve de brillante érudition, à encombrer le texte de citations bibliographiques. On s'efforcera de n'exposer que les données importantes de pathogénie et d'hygiène thérapeutique et à les mettre en lumière.

VOLUMES PARUS

- L'Hygiène du Goutteux**, par le professeur PROUST et A. MATHIEU, médecin de l'hôpital Andral.
- L'Hygiène de l'Obèse**, par le professeur PROUST et A. MATHIEU, médecin de l'hôpital Andral.
- L'Hygiène des Asthmatiques**, par E. BRISSAUD, professeur agrégé, médecin de l'hôpital Saint-Antoine.
- L'Hygiène du Syphilitique**, par H. BOURGES, préparateur au laboratoire d'hygiène de la Faculté de médecine.
- Hygiène et thérapeutique thermales**, par G. DELFAU, ancien interne des hôpitaux de Paris.
- Les Cures thermales**, par G. DELFAU, ancien interne des hôpitaux de Paris.
- L'Hygiène du Neurasthénique**, par le professeur PROUST et G. BALLEZ, professeur agrégé, médecin des hôpitaux de Paris. (*Deuxième édition.*)
- L'Hygiène des Albuminuriques**, par le Dr SPRINGER, ancien interne des hôpitaux de Paris, chef de laboratoire de la Faculté de médecine à la Clinique médicale de l'hôpital de la Charité.
- L'Hygiène du Tuberculeux**, par le Dr CHUQUET, ancien interne des hôpitaux de Paris, avec une introduction du Dr DAREMBERG, membre correspondant de l'Académie de médecine.
- Hygiène et thérapeutique des maladies de la Bouche**, par le Dr CRUET, dentiste des hôpitaux de Paris, avec une préface de M. le professeur LANGELOUNG, membre de l'Institut.
- Hygiène des maladies du Cœur**, par le Dr VAQUEZ, professeur agrégé à la Faculté de médecine de Paris, médecin des hôpitaux, avec une préface du professeur POTAIN.
- Hygiène du Diabétique**, par A. PROUST et A. MATHIEU.
- L'Hygiène du Dyspeptique**, par le Dr LINOSSIER, professeur agrégé à la Faculté de médecine de Lyon, membre correspondant de l'Académie de médecine, médecin à Vichy.

Traité

DE

Chimie industrielle

Par R. WAGNER et F. FISCHER

QUATRIÈME ÉDITION FRANÇAISE ENTIÈREMENT REFOUNDUE

.Rédigée d'après la quinzisième édition allemande

par le D^r L. GAUTIER

2 vol. grand in-8° avec de nombreuses figures dans le texte

En souscription. 30 fr.

A l'apparition du Tome II, le prix de l'ouvrage sera porté à 35 francs.

Dans cette quatrième édition, l'ouvrage a subi un remaniement si complet et si profond qu'on peut le considérer comme un livre nouveau, absolument au niveau des progrès de la science et répondant de la manière la plus complète aux besoins de l'industrie chimique actuelle. Tous les perfectionnements de la chimie technologique y sont exposés avec tous les développements qu'ils comportent et afin de rendre encore plus facile l'intelligence du texte, de nombreuses figures nouvelles ont été introduites.

Ainsi refondue et mise au courant, nous espérons que la nouvelle édition française de la *Chimie industrielle* recevra de la part du public un accueil aussi favorable que celui qui a été fait aux éditions précédentes.

Charles Gerhardt. *Sa vie, son Œuvre, sa Correspondance* (1816-1856). Document d'histoire de la Chimie, par MM. Édouard Grimaud, de l'Institut et Charles Gerhardt, ingénieur. 1 vol. in-8° de xi-595 p. avec portrait. 15 fr.

Le Constructeur, principes, formules, tracés, tables et renseignements pour l'établissement des *projets de machines* à l'usage des ingénieurs, constructeurs, architectes, mécaniciens, etc., par F. Reuleaux. *Troisième édition française*, par A. Debize, ingénieur des manufactures de l'Etat. 1 volume in-8° avec 184 figures. 30 fr.

Traité d'analyse chimique qualitative, par R. Frésenius. Traité des opérations chimiques, des réactifs et de leur action sur les corps les plus répandus, essais au chalumeau, analyse des eaux potables, des eaux minérales, du sol, des engrais, etc. Recherches chimico-légales, analyse spectrale. *Dixième édition française* d'après la 16^e édition allemande, par L. Gautier. 1 vol. in-8° avec grav. et un tableau chromolithographique. 7 fr.

Traité d'analyse chimique quantitative, par R. Frésenius. Traité du dosage et de la séparation des corps simples et composés les plus usités en pharmacie, dans les arts et en agriculture, analyse par les liqueurs titrées, analyse des eaux minérales, des cendres végétales, des sols, des engrais, des minerais métalliques, des fontes, dosage des sucres, alcalimétrie, chlorométrie, etc. *Septième édition française*, traduite sur la 8^e édition allemande, par L. Gautier. 1 vol. in-8° avec 251 grav. dans le texte. . . 16 fr.

- Traité d'Analyse chimique quantitative par Electrolyse*, par **J. RIBAN**, professeur Chargé du cours d'Analyse chimique et maître de Conférences à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris. 1 volume grand in-8°, avec 96 figures dans le texte 9 fr.
- Manuel pratique de l'Analyse des Alcools et des Spiritueux*, par **Charles GIRARD**, directeur du Laboratoire municipal de la Ville de Paris, et **Lucien CUNIASSE**, chimiste-expert de la Ville de Paris. 1 volume in-8° avec figures et tableaux dans le texte. Relié toile 7 fr.
- Chimie Végétale et Agricole (Station de Chimie végétale de Meudon, 1883-1889)*, par **M. BERTHELOT**, sénateur, secrétaire perpétuel de l'Académie des Sciences, professeur au Collège de France. 4 volumes in-8° avec figures dans le texte. 36 fr.
- Précis de Chimie analytique. Analyse qualitative, Analyse quantitative par liqueurs titrées, Analyse des gaz, Analyse organique élémentaire, Analyses et Dosages relatifs à la Chimie agricole, Analyse des vins, Essais des principaux minerais*, par **J.-A. MUL-
LER**, docteur ès sciences, professeur à l'École supérieure des Sciences d'Alger. 1 volume in-12, broché. 3 fr.

COURS PRÉPARATOIRE AU CERTIFICAT

D'ÉTUDES PHYSIQUES, CHIMIQUES & NATURELLES (P. C. N.)

- Cours élémentaire de Zoologie*, par **Rémy PERRIER**, maître de Conférences à la Faculté des Sciences de Paris, chargé du Cours de Zoologie pour le Certificat d'études P. C. N. *Deuxième édition*, entièrement revue. 1 volume in-8° avec 699 figures dans le texte, relié toile 10 fr.
- Traité des Manipulations de Physique*, par **B.-C. DAMIEN**, professeur de Physique à la Faculté des Sciences de Lille, et **R. PAILLOT**, agrégé, chef des Travaux pratiques de physique à la Faculté des Sciences de Lille. 1 vol. in-8° avec 246 fig. 7 fr.
- Eléments de Chimie organique et de Chimie biologique*, par **W. OEHSNER DE CONINCK**, professeur à la Faculté des Sciences de Montpellier. 1 volume in-16. 2 fr.
- Eléments de Chimie des métaux*, par **W. OEHSNER DE CONINCK**, professeur à la Faculté des Sciences de Montpellier. 1 volume in-16 2 fr.
- Eléments de Botanique*, par **Ph. VAN TIEGHEM**, membre de l'Institut, professeur au Muséum d'histoire naturelle. *Troisième édition*, revue et augmentée. 2 volumes in-16 de 1.170 pages avec 380 figures, cartonnés toile 12 fr.

OUVRAGES DE M. A. DE LAPPARENT

Membre de l'Institut, professeur à l'École libre des Hautes-Études.

TRAITÉ DE GÉOLOGIE

QUATRIÈME ÉDITION ENTIÈREMENT REFONDUE ET CONSIDÉRABLEMENT AUGMENTÉE

3 vol. grand in-8°, avec nomb. fig. cartes et croquis . . 35 fr.

- Abrégé de géologie. Quatrième édition, entièrement refondue.** 1 vol. in-16 de VIII-299 pages avec 141 gravures et une carte géologique de la France en chromolithographie, cartonné toile 3 fr.
- Notions générales sur l'écorce terrestre.** 1 vol. in-16 de 156 pages avec 33 figures, broché. 4 fr. 20
- La géologie en chemin de fer.** Description géologique du Bassin parisien et des régions adjacentes Bretagne aux Vosges. — Belgique à Auvergne). 1 vol. in-18 de 608 pages, avec 3 cartes chromolithographiées, cartonné toile. 7 fr. 50
- Cours de minéralogie. Troisième édition, revue et augmentée.** 1 vol. grand in-8° de XX-703 pages avec 619 gravures dans le texte et une planche chromolithographiée. 15 fr.
- Précis de minéralogie. Troisième édition, revue et augmentée.** 1 vol. in-16 de XII-398 pages avec 235 gravures dans le texte et une planche chromolithographiée, cartonné toile. 5 fr.
- Leçons de géographie physique. Deuxième édition, revue et augmentée.** 1 vol. grand in-8° de XVI-718 pages avec 462 figures dans le texte et une planche en couleurs. 12 fr.
- Le siècle du Fer.** 1 vol. in-18 de 360 pages, broché 2 fr. 50

Guides du Touriste, du Naturaliste et de l'Archéologue

publiés sous la direction de **M. Marcellin BOULE**

Pour paraître en mai 1902 :

LA HAUTE SAVOIE

VOLUMES PUBLIÉS

Le Cantal, par M. BOULE, docteur ès sciences, et L. FARGES, archi-
viste-paléographe. 1 vol. avec 85 fig. et 2 cartes en coul.

La Lozère, par E. CORD, ingénieur-agronome, G. CORD, docteur en
droit, avec la collaboration de M. A. VIRÉ, docteur ès sciences.
1 vol. in-16 avec 87 fig. et cartes en coul.

Le Puy-de-Dôme et Vichy, par M. BOULE, docteur ès
sciences, Ph. GLANGEAUD, maître de conférences à l'Université de
Clermont, G. ROUCHON, archiviste du Puy-de-Dôme, A. VERNIÈRE,
ancien président de l'Académie de Clermont. 1 vol. avec 109 figures
et 3 cartes en coul.

Chaque volume in-16, relié toile anglaise 4 fr. 50

MISSION SAHARIENNE FOUREAU-LAMY

D'Alger au Congo par le TchadPar **F. FOUREAU**

Lauréat de l'Institut.

1 fort volume in-8°, avec 170 figures reproduites directement d'après les photographies de l'auteur, et une carte en couleurs des régions explorées par la Mission.

Broché : 12 francs. — Richement cartonné : 15 francs.

Traité de ZoologiePar **Edmond PERRIER**

Membre de l'Institut et de l'Académie de médecine,
Directeur du Muséum d'Histoire Naturelle.

FASCICULE I : Zoologie générale. 1 vol. gr. in-8° de 412 p. avec 458 figures dans le texte.	12 fr.
FASCICULE II : Protozoaires et Phytozoaires. 1 vol. gr. in-8° de 452 p., avec 243 figures.	10 fr.
FASCICULE III : Arthropodes. 1 vol. gr. in-8° de 480 pages, avec 278 figures.	8 fr.
Ces trois fascicules réunis forment la première partie. 1 vol. in-8° de 1344 pages, avec 980 figures.	30 fr.
FASCICULE IV : Vers et Mollusques. 1 vol. gr. in-8° de 792 pages, avec 566 figures dans le texte.	16 fr.
FASCICULE V : Amphioxus, Tuniciers. 1 vol. gr. in-8° de 221 pages, avec 97 figures dans le texte.	6 fr.
FASCICULE VI : Vertébrés. (Sous presse).	

PETITE BIBLIOTHÈQUE DE " LA NATURE "

Recettes et Procédés utiles, recueillis par Gaston TISSANDIER, rédacteur en chef de *la Nature*. Neuvième édition.

Recettes et Procédés utiles. Deuxième série : La Science pratique, par Gaston TISSANDIER. Cinquième édition, avec figures dans le texte.

Nouvelles Recettes utiles et Appareils pratiques. Troisième série, par Gaston TISSANDIER. Quatrième édition, avec 91 figures dans le texte.

Recettes et Procédés utiles. Quatrième série, par Gaston TISSANDIER. Troisième édition, avec 38 figures dans le texte.

Recettes et Procédés utiles. Cinquième série, par J. LAFFARGUE, secrétaire de la rédaction de *la Nature*. Avec figures dans le texte.

Chacun de ces volumes in-18 est vendu séparément

Broché 2 fr. 25 | Cartonné toile 3 fr.

La Physique sans appareils et la Chimie sans laboratoire, par Gaston TISSANDIER, rédacteur en chef de *la Nature*. Septième édition des *Récréations scientifiques. Ouvrage couronné par l'Académie (Prix Montyon)*. Un volume in-8° avec nombreuses figures dans le texte. Broché, 3 fr. Cartonné toile, 4 fr.

LA GÉOGRAPHIE

BULLETIN

DE LA

Société de Géographie

PUBLIÉ TOUS LES MOIS PAR

LE BARON HULOT, Secrétaire général de la Société

ET

M. CHARLES RABOT, Secrétaire de la Rédaction

ABONNEMENT ANNUEL : PARIS : 24 fr. — DÉPARTEMENTS : 26 fr.

ÉTRANGER : 28 fr. — Prix du numéro : 2 fr. 50

Chaque numéro, du format grand in-8°, composé de 80 pages et accompagné de cartes et de gravures nombreuses, comprend des mémoires, une chronique, une bibliographie et le compte rendu des séances de la Société de Géographie. Cette publication n'est pas seulement un recueil de récits de voyages pittoresques, mais d'observations et de renseignements scientifiques.

La chronique, rédigée par des spécialistes pour chaque partie du monde, fait connaître, dans le plus bref délai, toutes les nouvelles reçues des voyageurs en mission par la Société de Géographie, et présente un résumé des renseignements fournis par les publications étrangères : elle constitue, en un mot, un résumé du *mouvement géographique* pour chaque mois.

La Nature

REVUE ILLUSTRÉE

des sciences et de leurs applications aux arts et à l'industrie

DIRECTEUR : **Henri de PARVILLE**

Abonnement annuel : Paris : 20 fr. — Départements : 25 fr. —

Union postale : 26 fr.

Abonnement de six mois : Paris : 10 fr. — Départements : 12 fr. 50.

— Union postale : 13 fr.

Fondée en 1873 par GASTON TISSANDIER, la *Nature* est aujourd'hui le plus important des journaux de vulgarisation scientifique par le nombre de ses abonnés, par la valeur de sa rédaction et par la sûreté de ses informations. Elle doit ce succès à la façon dont elle présente la science à ses lecteurs en lui ôtant son côté aride tout en lui laissant son côté exact, à ce qu'elle intéresse les savants et les érudits aussi bien que les jeunes gens et les personnes peu familiarisées avec les ouvrages techniques; à ce qu'elle ne laisse, enfin, rien échapper de ce qui se fait ou se dit de neuf dans le domaine des découvertes qui trouvent chaque jour des applications nouvelles et modifient sans cesse les conditions de notre vie.

Paris. — L. MARETHEUX, imprimeur, 1, rue Cassette. — 1410.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1