

Section de l'Ingénieur



P. TRUCHOT

LES PETITS

MÉTAUX

TITANE, TUNGSTÈNE, MOLYBDÈNE

GAUTHIER-VILLARS

MASSON & C^{ie}

ENCYCLOPEDIE SCIENTIFIQUE

DES

AIDE-MÉMOIRE

PUBLIÉ

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

P. TAUCHOT — L. Petits Métaux

1

*Ce volume est une publication de l'Encyclopédie
scientifique des Aide-Mémoire; L. ISLER, Secrétaire
général, 20, boulevard de Courcelles, Paris.*

N° 359 B

ENCYCLOPÉDIE SCIENTIFIQUE DES AIDE-MÉMOIRE

PUBLIÉE SOUS LA DIRECTION

DE M. LÉAUTÉ, MEMBRE DE L'INSTITUT.

LES PETITS MÉTAUX

TITANE, TUNGSTÈNE, MOLYBDÈNE

PAR

P. TRUCHOT

Ingénieur-chimiste

PARIS

GAUTHIER-VILLARS

IMPRIMEUR-ÉDITEUR

Quai des Grands-Augustins, 55

MASSON et C^{ie}, ÉDITEURS,

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

Boulevard Saint-Germain, 120

(Tous droits réservés)

CHAPITRE PREMIER

TITANE

HISTORIQUE

Minéraux et minerais du titane. — Ce métal fut découvert en 1791, par un prêtre anglais W. Gregor, dans un sable noir, de Menachan (Cornouailles), auquel il avait donné le nom de *menaccanite* ou *menachanite*. Le nouvel élément fut nommé *ménachan*. En 1794, Klaproth, en étudiant le *rutile*, découvrit un oxyde particulier dans ce minerai et il nomma son radical *titane*, nom qui lui est définitivement resté.

Le titane que l'on classe fréquemment parmi les éléments rares forme, au contraire, comme le vanadium, avec lequel il se rencontre très fréquemment un des constituants principaux de la croûte terrestre.

Il s'y trouve en quantité plus notable que le carbone, le soufre et le manganèse, éléments

réputés à juste titre communs. On l'estimerait à 0,33 % des constituants de l'enveloppe du globe.

En effet, cet élément se rencontre très fréquemment dans les roches cristallines. Beaucoup de roches schisteuses amphiboliques ou pyroxéniques en contiennent sous forme de sphène. On le rencontre à l'état de rutilé, dans les micaschistes, les phyllades, les schistes argileux.

On rencontre le titane dans la presque totalité des argiles provenant de la décomposition des roches, depuis les kaolins réputés les plus purs, jusqu'aux argiles les plus grossières.

Ce qui fait que jusqu'ici, on a souvent méconnu la présence de l'acide titanique, dans bien des roches, argiles, bauxites, minerais de fer, etc., c'est que sa caractérisation était parfois délicate et son dosage assez difficile.

Le titane ne se rencontre pas à l'état natif.

On le trouve en assez grandes quantités sous forme d'acide titanique TiO_2 , dans le *rutilé*, l'*anatase*, et la *brookite*.

Rutilé. — Le rutilé cristallise dans le système quadratique. La variété ordinaire est brun rouge. On rencontre aussi des rutilés ferrugineux de couleur noire, et contenant 2 ou 3 % d'oxyde de fer. A St-Peter's Dome (Colorado), on a trouvé du rutilé noir contenant 3,77 % de FeO .

Dans les Black-Hills (Dakota), on a signalé certains échantillons contenant 8,01 de FeO et 1,35 de SnO^2 . Il existe aussi quelques variétés vertes colorées par l'oxyde de chrome.

M. Hasselberg a constaté que presque tous les rutiles contiennent du vanadium.

Ce minéral se rencontre ordinairement dans les granites, les gneiss, les micaschistes, quelquefois dans certains calcaires et certaines dolomies.

On le trouve aussi en beaux cristaux aciculaires, rouges ou blond dorés, pénétrant des masses de feldspath ou de quartz, et que l'on nomme *cheveux de Vénus*. Assez fréquemment, il se trouve en groupements cristallins noirs, analogues à la cassitérite (Colorado). La plupart des sables monazités terrestres ou marins contiennent des rutiles, de l'anatase, de l'ilménite, etc.

Analyses de Rutile

Corps dosés	Saint-Yrieix	Saint-Yrieix	Sibérie
TiO^2	98,47	99,26	98,59
Fe^2O^3	1,53	0,74	1,37
MnO	"	"	"

Des cristaux aciculaires de rutilé ont été observés aussi dans la phlogopite, un mica magnésien et dans certains diamants.

Il est commun dans beaucoup de sables aurifères.

On le trouve en Norvège, au Brésil, à Saint-Yrieix près de Limoges, dans la Caroline du Nord, à Crowder's Mountain, à Huntington (Connecticut) à Magnet Cove (Arkansas), à Newton (New-Jersey), en Colombie anglaise et en Sibérie.

Anatase. — Cristallise dans le système quadratique; on le rencontre dans les gneiss, les micaschistes, etc., en petits cristaux noirs, fréquemment jaune de miel. Les sables de désagrégation des roches primitives en contiennent parfois. On en trouve dans les résidus de lavage des sables monazités à Brindletown (Caroline du Nord), dans les sables brésiliens provenant de micaschistes, en cristaux tabulaires transparents et dans la dolomie à Smithfield (Rhode-Island).

Quelquefois il se trouve avec le quartz, l'albite l'épidote, les chlorites.

Il y a des gisements célèbres d'anatase dans l'Oisans (Isère). Se rencontre aussi en Bavière, Norvège, dans l'Oural, au Brésil.

Analyses d'Anatase

Corps dosés	Oural	Brindletown	Oural
TiO ²	98,36	98,10	97,60
Fe ² O ³	1,11	1,47	1,55
SuO ²	0,20	//	//

Brookite. — Cristallise dans le système rhombique. Se trouve généralement associée à l'anatase, en tables translucides, brun clair, jaunâtre, rougeâtre, quelquefois noires.

Se rencontre dans l'Oural, en Norvège, à Magnet Cove (Arkansas), en petits cristaux dans les sables aurifères de la Caroline du Nord, à la mine de plomb d'Ellenville (New-York).

Analyses de Brookite

Corps dosés	Oural	Caroline du Nord
TiO ²	94,09	95,82
Fe ² O ³	4,50	3,85
Perte au feu	1,41	//

L'acide titanique se rencontre donc dans la nature sous trois formes cristallines différentes,

le rutile, l'anatase et la brookite, le rutile étant de beaucoup le plus fréquent. Nous rencontrons ensuite, comme minéral important, la perowskite et le sphène.

Perowskite. — Formée par un titanate de chaux, TiO^2Ca .

Se présente sous forme de cristaux cubiques jaune pâle, jaune miel, brun rougeâtre, cassants, transparents ou opaques, brillants et à éclat adamantin.

Se rencontre au Mont-Rose, dans la serpentine de Syracuse (New-York) et dans le comté d'Elliott (Kentucky).

Analyses de Perowskite

Corps dosés	Mont-Rose	États-Unis	États-Unis
TiO^2	59,23	59,00	58,66
FeO	1,14	4,79	"
MnO	"	0,11	"
MgO	"		"
CaO	39,92	36,76	41,47

Sphène. — Constitué par un silico-titanate de chaux. Ses diverses variétés sont la *seméline*, l'*aspidélite* et la *greenovite*, qui est un sphène manganésifère.

Se rencontre dans les granites, gneiss, mica-schistes, sous forme de cristaux brun rouge, aplatis. On le rencontre au Saint-Gothard, à Sainte-Marie-aux-Mines, à Monroe (New-York), dans les laves anciennes (Auvergne, Vésuve), dans les minerais de fer d'Arendal, de Framont (Vosges).

Analyses de Sphène

Corps dosés	Piémont	Arendal	Grewille	Piémont	Schwartz- enstein
SiO ²	32,26	31,20	31,83	30,40	32,52
TiO ²	38,57	40,92	40,00	42,00	43,21
CaO	27,65	22,25	28,31	24,30	24,18
FeO	0,76	5,06	„	„	„
MnO	0,76	„	„	3,60	„

Les plus grandes quantités d'acide titanique qui se trouvent dans la nature, se rencontrent associées avec le fer, sous forme d'*ilménite* ou *fer titané*, *washingtonite* et autres variétés. Ces minerais titanifères sont généralement purs de soufre et de phosphore, ce qui les rend tout à fait convenables pour la fabrication du fer et de l'acier, malgré les objections qui ont été soulevées pour cette application que nous décrivons plus loin.

Ces minerais se rencontrent en Suède (Taberg), aux États-Unis et au Canada (St-Urbain), en Sibérie, sous forme de dépôts immenses, de masses montagneuses ainsi que les qualifient quelques géologues. Selon M. Birkinbine (1), le gisement le plus formidable que l'on rencontre aux États-Unis, se trouve dans les Adirondacks (New-York). Il appartient à la Mac-Intyre Iron Co et couvre une surface de 36 000 hectares.

Ces minerais sont exploités en carrière depuis plusieurs années. La géogénie de ces grandes masses de minerais titanifères a été étudiée par M. J. F. Kemp (2).

Le titane se rencontre aussi comme impureté dans les diverses bauxites, sa proportion pouvant s'élever jusqu'à 5 et 6 %.

Depuis longtemps, on a reconnu la présence de l'acide titanique dans les argiles, mais fréquemment, pour les raisons que nous avons indiquées plus haut, les chimistes négligeaient le dosage de cet élément.

Seger, dans le *Thon Industrie-Zeitung* (1883), en donne ainsi la raison : « Le fait que l'acide

(1) *Trans. Am. Inst. of Min. Engineers*, vol. XXI, p. 277.

(2) *The titaniferous Ores of the Adirondacks*. Unit. St. Geolog. Survey, XIX, 1897-98.

titanique n'est contenu le plus souvent qu'en petite quantité dans les argiles, les difficultés et la lenteur de son dosage sont les causes pour lesquelles la présence de l'acide titanique n'a pas été signalée dans la plupart des analyses » ; malgré cette opinion, Seger lui-même ne donne le dosage de l'acide titanique que fort rarement.

M. G. Vogt (5^e *Congrès Internat. de Chimie*, p. 742, vol. 1) a constaté que, sur 37 argiles analysées à Sèvres, toutes contenaient de l'acide titanique en quantité dosable :

1 ^o Argiles de la Nièvre	de 0,04 à 1,86 % TiO_2
2 ^o " de l'Orne	de 0,21 à 1,80 "
3 ^o " de Seine-et-Marne	de 0,96 à 2,08 "
4 ^o " du Midi de la France	de 0,89 à 1,79 "
5 ^o " belges	de 0,31 à 0,55 "
6 ^o Kaolin ordinaire (Limousin)	0,16 "

Comme le fait remarquer M. Vogt, les travaux de Seger ont montré l'influence que l'acide titanique a sur la fusibilité des argiles, ainsi que sur la coloration après cuisson, surtout en présence d'oxyde de fer, des produits céramiques (argiles, kaolins).

Les principales applications du titane paraissent se localiser dans les industries du fer ou de l'acier.

L'introduction dans les aciers de petites quantités de titane, sous forme de ferrotitane ou de nickelo-titane, paraissait modifier leur résistance à la traction et à la flexion. Les travaux de M. Guillet ont détruit cette supposition.

• Nous décrirons plus spécialement ces applications.

A côté de ce débouché particulier du titane se place une métallurgie spéciale, consistant à utiliser les titanates de fer naturels (ilménite, washingtonite, etc.) comme minerais de fer et dont M. Rossi s'est constitué aux États-Unis l'ardent défenseur.

Les minerais de fer titanifères, applicables à la fabrication de la fonte et de l'acier, renferment généralement de 10 à 20 % de titane, quelquefois jusqu'à 40 %. Leur faible teneur en phosphore et en soufre devrait faciliter leur utilisation pour le Bessemer. La teneur en fer de ces minerais varie de 35 % dans l'ilménite véritable à 60 % et au delà.

Malheureusement, jusqu'ici la presque totalité des métallurgistes s'est montrée réfractaire à l'emploi de pareils minerais, pour la fabrication de la fonte.

Quelques expériences, en particulier celles exécutées par M. Rossi, semblent cependant dé-

montrer que les objections soulevées ne paraissent pas irréfutables.

Ces objections sont les suivantes :

1° Augmentation de la consommation de combustible ;

2° Formation de dépôts titanifères à l'intérieur des fours, entravant leur bonne marche.

3° Formation de scories épaisses, coulant mal.

Les minerais de fer titanés, que l'on consomme actuellement, sont ceux pauvres en acide titanique.

Aux États-Unis, la plus grande quantité vient de l'État de New-Jersey. Les minerais riches en titane ont surtout été exploités en Suède (Taberg).

La concentration par lavage fut essayée sans succès il y a longtemps, à Taberg, où l'on fabrique du fer depuis des siècles, en partant de minerais titanifères.

Comme l'on considère jusqu'ici la présence de petites quantités d'acide titanique, dans les minerais de fer, comme nuisible, différentes tentatives ont été faites afin d'éliminer, soit par concentration, soit par fusion, le titane contenu.

La séparation par densité étant presque impossible à cause de la grande similitude des poids spécifiques de l'ilménite et de la magné-

tite, on a essayé la concentration magnétique, qui n'a pas donné de résultats bien nets.

En ce qui concerne l'application des minerais de fer titanés à la fabrication du fer, nous trouvons, dans un rapport de M. Kemp (1), d'intéressants renseignements : « Dès 1840, l'Adirondack Iron and Steel C^o montait un petit haut-fourneau de 5 tonnes, et, quelques années plus tard, un de 15 tonnes. Après 15 à 18 années de marche, l'entreprise s'arrêta par suite de la mort du promoteur de l'affaire et de la guerre civile. D'après l'auteur, le premier acier obtenu aux États-Unis provenait de ce fer, venant lui-même de minerais titanifères.

Il remporta une médaille à l'Exposition universelle de Londres en 1851.

M. Rossi explique que la consommation du coke qui parait anormale, dans l'emploi de ces minerais, provient de ce que chacune des expériences qui furent faites portaient sur des minerais ayant *au minimum* 50 % de gangue.

Il cite les tentatives faites en Angleterre à Norton, celles exécutées avec les minerais de Ta-berg et les minerais canadiens provenant de Saint-Urbain, Baie de Saint-Paul.

(1) KEMP. — *Geological Survey of the State of New-York*, 1895, p. 607-609.

M. Jeremiah Head, dans une note lue devant l'Iron and Steel Institute, et concernant les minerais de fer suédois, dit que la fonte obtenue des minerais titanifères est remarquablement bonne. D'autre part, l'acide titanique, à cause de sa puissante affinité pour l'oxygène, n'est pas réduit à la température du haut-fourneau et la totalité passe dans les scories; ce qui le démontre, c'est que des fontes obtenues avec du minerai de la Baie de Saint-Paul (Canada) contenant plus de 39 % d'acide titanique, n'accusaient, comme teneur en titane, que de 0,03 à 0,05.

Des fontes provenant des minerais d'Adirondacks (10 à 18 % TiO_2) en contenaient de 0,07 à 0,03 %.

En ce qui concerne la fusibilité des scories titanifères, les expériences de M. Rossi sont extrêmement intéressantes. Elles ont porté principalement sur les titanates et silico-titanates d'alumine, de chaux et de magnésie (1).

La silice diminuait jusqu'à 1 %, pendant que l'acide titanique augmentait de 0 à 45 %.

Les laitiers de hauts-fourneaux d'Adirondacks contiennent de 25 à 30 % de TiO_2 , et ceux de Norton-on-Tyne jusqu'à 36 %.

(1) *Transactions Americ. Inst. of Min. Engin.* Vol. XXI, p. 851-856.

Analyses de laitiers titanifères

Corps dosés	I	II	III	IV
SiO ²	27,83	26,72	15,90	0,67
TiO ²	36,18	25,11	34,48	64,80
CaO	24,36	25,81	22,10	14,30
Al ² O ³	9,18	11,86	11,23	10,50
MgO	0,60	5,99	9,70	8,30
FeO	1,86	3,46	4,30	0,90

I. Laitier de Norton-on-Tyne provenant d'une ilménite de Norvège contenant 40 % TiO² et 35 à 36 % de Fe.

II. Laitier des Adirondacks en 1856.

III. Laitier d'un petit haut-fourneau de Buffalo, expériences de M. Rossi.

IV. Mélange traité au creuset en partant d'un minerai contenant 15 % TiO² et environ 58 % Fe.

D'une façon générale, les titanates de chaux sont moins fusibles que les silicates, mais les silico-titanates à proportion égale des trois corps sont beaucoup plus fusibles.

Cette question de fusibilité de ces corps serait intéressante à mettre à point, car elle ferait dispa-

raître l'objection principale à l'emploi des minerais titanés.

Il serait certainement utile que certaines questions de métallurgie, lesquelles paraissent parfaitement connues, fussent réétudiées au point de vue chimique et physico-chimique par des chimistes compétents. Combien de vieux errements seraient rejetés définitivement!

Ainsi Percy conseille de ne pas employer comme flux de la dolomie, au lieu de la calcite, la première rendant les scories infusibles.

Or, M. Rossi¹, s'étant trouvé dans des conditions d'exploitation où la dolomie était à meilleur compte, l'employa. Et il obtint des scories contenant 15 à 18 % de magnésie, parfaitement fusibles.

La connaissance parfaite des propriétés physiques des silicates, silico-aluminates, silico-titanates, aluminates et titanates complexes, n'est pas encore suffisante pour permettre *a priori* de discuter, en toute certitude, la fusibilité ou l'infusibilité d'une scorie.

M. Hulst, dans une critique de l'emploi des minerais de fer titanés en métallurgie, conclut qu'il est possible qu'une forte quantité d'acide titanique ne soit pas nuisible, alors qu'une quantité minima serait mauvaise, fait qui a été dé-

montré par l'emploi du procédé basique pour les minerais de fer phosphoreux. Cette remarque humoristique ne serait-elle pas vraie ?

De toutes façons, il serait intéressant d'arriver à prouver que l'on peut fondre économiquement des minerais de fer titanés à haute teneur en titane, ces minerais se rencontrant purs de phosphore et de soufre, en énormes quantités facilement exploitables.

La principale application actuelle du titane est la fabrication de ses alliages, soit avec le fer, soit avec le nickel, principalement avec le premier d'entre eux.

Pour obtenir les diverses classes de ferro-titane, il ya deux méthodes :

1° L'emploi d'un *bain d'aluminium* fondu comme agent réducteur. Dans ce cas, l'alliage obtenu contient de 0,1 à 0,5 % de carbone, de 10 à 75 % de titane et est parfaitement pur de phosphore et de soufre ;

2° L'emploi du *carbone*, comme agent réducteur. On obtient un alliage à 10 % et plus de titane, convenable pour le traitement de la fonte.

Par un procédé spécial, des minerais ne contenant que 10 à 14 % d'acide titanique ont donné un ferro-titane à 75 % de titane.

Le ferro-titane peut s'obtenir aussi par le pro-

cédé Goldschmidt (*aluminothermie*); mais si les matières premières ne sont pas pures, le produit obtenu sera souillé de silicium, carbone, phosphore, soufre et, en général, il contient de l'aluminium.

M. Rossi a constaté qu'un bain d'aluminium fondu, maintenu à sa température de fusion par le courant électrique, produit les mêmes résultats que l'emploi de la poudre d'aluminium.

L'emploi du four électrique a permis de produire facilement ces alliages de fer et de titane.

M. Rossi décrit ainsi l'opération : « Les électrodes ayant été soulevées, on charge de l'aluminium en lingots ou en rognures, avec une certaine quantité de tournure de fer, celle-ci dépendant de la composition du minerai et du pourcentage de titane exigé dans le produit final. On abaisse ensuite les charbons, jusqu'à les amener en contact avec l'aluminium, on fait passer le courant et le reste de la charge est introduit dans l'espace existant entre les charbons et les côtés du creuset. Selon le produit désiré, la charge consiste en minerai titané grossièrement écrasé, à forte ou faible teneur en titane ou d'un mélange de minerais de fer titanés et de rutil, ou de rutil seul, ou d'un concentré titanifère. La température s'élève bientôt et l'aluminium entre en fusion. Une vive

Analyses de Ferro-titane

Titane . . .	35,24	35,64	10,81	10,06	21,52	28,64	25,17	10,28	75,84	53,92	47,70
Carbone . .	0,687	0,750	0,848	0,810	0,790	0,184	0,590	0,284	0,311	0,291	0,591
Phosphore .	0,07	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,09	0,042	0,059	0,081
Soufre . . .	0,015	"	"	"	"	"	0,011	0,010	"	"	"

incandescence en résulte avec production de fumées d'alumine.

« La réaction se continue alors presque d'elle-même et l'on modère le courant en élevant les charbons de façon à les maintenir en un point déterminé par la pratique, pour obtenir l'alliage bien fondu. Si le four a été bien clos, l'alumine est recueillie, à la partie supérieure de l'alliage, sous forme de scorie fondue. Ce laitier tient, en moyenne, sous forme d'alumine, 90 % de l'aluminium employé. »

Les fours électriques, employés à l'usine de Buffalo, permettaient d'obtenir 1 tonne d'alliage par 24 heures. L'alliage fondu peut être affiné par l'addition de minerais titani-fères dans le four, le courant étant maintenu pendant quelque temps. On obtient ainsi des alliages de fer et de titane,

dont la teneur en titane oscille entre 10 et 75 %.

Ces alliages ont été obtenus à l'aide des minerais de fer titanés dont les analyses sont données dans le tableau de la p. 26.

Il faut ajouter, en moyenne, le tiers du poids d'oxyde de fer du minerai, en aluminium, soit 333^{gr} par kilogramme. On diminue la dépense en aluminium en employant, au lieu des minerais titanés, des concentrés titanés obtenus à l'aide des premiers. De cette façon, des minerais d'Adirondack, à 15 % de TiO_2 , ont produit un alliage à 75,84 % de titane, et ont permis de réduire la quantité d'aluminium requise à celle pratiquement nécessaire pour la réduction de l'oxyde de titane seul.

Les concentrés sont obtenus comme suit : on emploie une charge de minerai d'Adirondack et de charbon, mélangés en proportion telle que l'on réduise l'oxyde de fer, mais pas l'acide titanique.

Le mélange est soumis à un courant d'intensité suffisamment faible (une centaine d'ampères) pour obtenir une température approximativement semblable à celle du haut-fourneau, à laquelle l'acide titanique ne peut être réduit. On ajoute suffisamment de chaux ou de calcaire pour former un titanate de chaux. On obtient

ainsi : 1° une fonte pure de phosphore et de soufre, et contenant la plus grande partie du silicium réduit ; 2° une scorie contenant presque tout l'acide titanique combiné avec les bases et constituant le « concentré ».

Analyses de concentrés

Acide titanique .	54,26	58,10	58,64	60,06	53,70	59,84
Alumine . . .	2,30	2,43	6,32	5,54	4,04	3,46
Protoxyde de fer.	4,00	4,01	2,34	4,50	4,26	5,14
Magnésie . . .	2,75	2,85	4,50	2,85	3,55	2,79
Chaux	33,16	28,50	25,62	26,06	25,96	27,62
Silice	2,50	4,11	2,80	2,06	7,44	2,00

*Analyses de scories alumineuses
provenant du traitement direct des minerais
par l'aluminium*

Résidu insoluble. (C. SiO ² . TiO ²)	6,42	8,00	2,88	3,90	4,30
Alumine	75,50	82,22	84,45	87,10	86,30
Chaux	traces	0,00	traces	2,30	traces
Magnésie	16,60	5,12	6,97	1,05	1,09
Protoxyde de fer .	1,15	5,50	4,87	5,80	8,40

Ces alliages obtenus par l'aluminium sont blancs d'argent et présentent, à la fracture, de grandes facettes cristallines pour les alliages à basse teneur, tandis que, dans ceux à haute teneur, le grain est plus fin et la couleur est moins

blanche. La fragilité et la dureté augmentent avec les fortes teneurs. Tous ces alliages rayent et coupent le verre et peuvent, lorsqu'ils sont en petits fragments, être pulvérisés finement, dans un mortier d'acier ; les alliages les plus riches donnant les produits les plus fins.

Les alliages obtenus par le charbon sont gris d'acier foncé ; ils sont généralement à basse teneur, 10 à 12 % de titane, leur cassure offre des facettes cristallines de graphite qui brillent comme des diamants.

Ils sont moins durs que ceux obtenus par l'aluminium ; quoique rayant encore le verre, ils se pulvérisent difficilement. Le carbone s'y trouve principalement à l'état graphitique.

Actuellement, on commence à fabriquer de nouveaux alliages, dont l'étude et les applications sont encore dans la période d'essai.

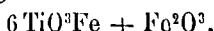
Ce sont les nickelo-titane, nickelo-chrome, nickelo-tungstène, nickelo-bore, moins oxydables que les composés semblables à base de fer, possédant une plus grande fluidité, ce qui facilite leur incorporation dans un bain d'acier fondu.

De même, la fabrication de ces petits métaux purs tend à se développer. En France, la Société la Néo-Métallurgie fabrique ainsi à Rochefort-

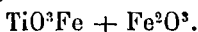
sur-Mayenne, du titane, du tungstène, du chrome et du molybdène.

On fait également de petites quantités de molybdène et de vanadium à l'usine d'Albertville (Savoie).

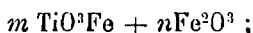
La formule générale de l'ilménite est



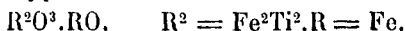
La formule générale de la washingtonite



La formule générale des fers titanés rhomboédriques étant :



tandis que celle des fers titanés octaédriques, dont le type est l'isérine serait



Analyses de Minerais de fer titanés industriels

Corps dosés	Adirondacks (Mill-Pond)	Taberg (Suède)	Canada	Caroline du Nord
TiO ²	14,5	6,30	36,28	42,00
SiO ²	1,5	21,25	2,5	7,50
Fe ² O ³	80,01	44,93	50,76	38,00
FeO				
MgO	2,01	18,30	3,32	„
CaO	0,4	„	1,70	„
Al ² O ³	2,1	„	3,44	11,50
Phosphore	0,017	„	0,043	„
Soufre	0,025	„	0,073	„

ANALYSES D'ILMÉNITE ET WASHINGTONITE

Corps dosés	Analyses d'Ilménite						Analyses de Washingtonite		
	Monts Ilmen		Oural	Egersund	Gastein	Arendal	Litchfield	Oural	
	TiO ₂	45,93	46,92	42,59	43,24	59,00	24,19	22,21	20,13
FeO	36,52	37,86	"	27,91	35,00	19,90	18,72	"	
Fe ₂ O ₃	14,30	10,74	57,41	28,66	4,25	53,01	59,07	79,87	
MnO	2,72	2,73	"	"	1,65	"	"	"	
CaO	"	"	"	"	"	0,33	"	"	
MgO	0,59	1,14	"	"	"	0,68	"	"	

Nous donnons dans le tableau de la page suivante diverses analyses concernant la composition de plusieurs minerais rares contenant du titane.

Caractères des principaux minéraux du titane.

Rutile. — Insoluble dans les acides, sauf dans les acides sulfurique et fluorhydrique. Soluble par fusion dans les alcalis ou carbonates alcalins. La solution se colore en violet, quand on y introduit une lame d'étain ou de zinc.

Réaction de Lévy à l'hydroquinone et à l'eau oxygénée. Infusible au chalumeau.

Au sel de phosphore donne une perle incolore qui, au feu de réduction avec addition d'étain, devient violette. Avec les rutilés riches en fer, la coloration est rouge sang.

Anatase. — Insoluble dans acides. Chauffée devient incandescente. Réactions semblables à celles du rutile.

Brookite. — Comme le rutile et l'anatase.

Perowskite. — Complètement attaquable par SO_4H^2 chaud. Infusible au chalumeau. Au sel de phosphore, réaction du fer et du titane.

Corps dosés	Mosandrite	Hydro- titanite	Aeschynite		Euxénite		Polycrase			Crichtonite	Picrotitanite de New-York
			Alve	Eydland Hitterøe	Comte d'Henderson	Comte Greeville	Comte Stallaker				
TiO ₂	9,90	29,01	21,20	34,96	29,31	28,51	25,24	52,57	57,71		
Nb ₂ O ₅	"	"	51,45	33,39	19,48	19,37	28,82	"	"		
Ce ₂ O ₃	"	0,32	18,49	8,43	"	"	3,07	"	"		
La ₂ O ₃	26,56	"	19,41	"	"	"	"	"	"		
Y ₂ O ₃	"	9,62	3,10	14,60	27,55	21,23	13,06	"	"		
ThO ₂	"	"	15,75	4,78	"	"	3,51	"	"		
Er ₂ O ₃	"	"	"	7,30	"	"	6,45	"	"		
UO ₂	"	"	"	12,12	7,75	13,77	19,47	"	"		
Fe ₂ O ₃	1,83	6,35	"	1,38	"	"	8,45	1,20	"		
FeO	"	"	3,17	"	3,25	2,54	"	2,76	46,53	26,82	
MnO	"	0,67	"	"	"	"	"	"	"	0,90	
MgO	0,75	"	"	"	"	3,92	"	"	"	13,71	
CaO	19,07	18,92	2,75	1,36	"	1,63	"	"	"	"	
Al ₂ O ₃	"	6,09	"	"	"	5,41	"	"	"	"	
SiO ₂	29,93	50,00	"	"	"	"	"	"	"	"	

Nom du minéral	Variétés	Densité	Dureté	Forme cristalline
Rutile	Nigrine-Ilmeno- rutile- Hydrorutile	4,22-4,30	6-6,5	Prisme quadratique
Anatase		Wiserine	3,83-3,93	5,5-6,0
Brookite	Eumanite	4,12-4,17	6,0	Prisme orthorhombique
Perowskite	Arkansite	3,99-4,01	5,5	Rhomboèdre
	Rutherfordite	4,811-4,873	5-6	Rhomboèdre
	Ilménite		"	"
Fers titanés	Washingtonite	4,992	"	"
	Isérine	"	"	"
	Crichtonite	"	"	"
	Pyromélane	"	"	"
	Moshite	"	"	"
	Paracolumbite	"	"	"
	Picrotitanite	"	"	"
Sphène	Titanite	3,3-3,7	5-5,5	Système monoclinique
	Guarinite	"	"	"
	Ligurite	"	"	"
Astrophyllite	Greenovite	"	"	"
Dysanalite	Grothite	"	"	"
Polymignite	"	"	"	"
	Polycrase	4,77-4,85	6,5	Prisme orthorhombique
	Mégite	"	"	"
Yttrotitanite	Keilhaute	3,52-3,73	6-7	Prisme clinorhombique
Rutherfordite	"	5,55-5,69	5,5-5,0	Cristaux clinorhombiques
Aeschnite	"	4,9-5,14	5-6	Orthorhombique
Polycrase	"	5-5,15	5-6	Prisme orthorhombique
Zirkelite	"	4,706	5,5	"

DU TITANE

Couleur	Formule	Habitat
Rouge Brun. Jaune	TiO ² "	Schistes métamorphiques "
Bleuâtre. Brun. Jaune	TiO ²	Gneiss, micaschistes
Brun jaune Rougeâtre	TiO ²	Chloritoschistes-calcaires
Noir jaune gris	CaO. TiO ²	Chloritoschistes-calcaires
Noir Noir brun	nTi ² O ³ . mFe ² O ³	"
"	"	"
"	"	"
"	"	"
"	"	"
"	+ 10-15 ⁰ /0 MgO	"
"	"	"
Jaune jaune vert Brun	CaO. TiO ² . SiO ² "	Granite, Gneiss, syénites Micaschistes, Calc. sacchar.
"	"	"
"	(NaK) ¹ (Fe. Mn) ¹ . Ti (SiO ¹) ⁴ . (?)	"
Noir fer	6. (Ca. Fe) TiO ³ (Ca. Fe) Nb ² O ⁶	Calcaire
Noir	Titanate Zr. Fe. Mn. Y. Ca.	Syénite zircouienne
Brun noir	Silicotitanate CaO. Y. Fe. Al.	Feldspath
Rouge Brun Jaune foncé	" TiO ² (Nb. Zr. Ce. Fe. Y. La. Ca.) + F	Sables monazités "
"	Titanotantalate Zr. Fe. U. Y. Ce. Al.	"
"	ZrO. TiO ² (Fe. Ca. Mg) O	"

Ilménite. — Difficilement soluble dans HCl chaud. Réduction avec coloration bleue par l'étain. Au chalumeau, à la flamme réductrice, fond légèrement sur les bords.

Réaction de l'eau oxygénée et de Lévy, en présence d'acide sulfurique.

Sphène. — Complètement attaquable par les acides fluorhydrique et sulfurique. Au chalumeau, fond sur les bords avec bouillonnement en un verre foncé. La solution chlorhydrique donne avec l'étain la coloration violette du sesquichlorure de titane.

Réaction de l'eau oxygénée et de Lévy.

CHAPITRE II

RECHERCHE ET DOSAGE DU TITANE.
ANALYSE ET CARACTÉRISATION
DES MINÉRAIS DE TITANE.
ANALYSE DES FERRO-TITANES, FONTES
ET ACIERS AU TITANE

Le titane forme trois oxydes :

Le sesquioxyde de titane, Ti^2O^3 ;

L'acide titanique, TiO^2 ;

Le peroxyde de titane, TiO^3 .

L'*acide titanique* (TiO^2) est blanc lorsqu'il est pur. Légèrement chauffé au rouge, il devient jaune citron et, à température plus élevée, jaune brun. Il est totalement infusible.

Il est insoluble dans l'eau et les acides, sauf les acides sulfurique concentré et fluorhydrique.

La solution fluorhydrique additionnée de SO^4H^2 et chauffée, ne dégage pas de fluorure de titane, ce qui permet de le séparer de la silice (voir p. 50).

Il est insoluble dans les alcalis étendus et soluble partiellement dans les alcalis concentrés.

Il se dissout très bien dans 5 à 6 parties de bisulfate de potasse ou d'ammoniaque. La masse fondue reprise par l'eau froide reste absolument limpide.

Il se dissout facilement dans le fluorhydrate de fluorure de potassium et, en reprenant par l'acide chlorhydrique, on obtient une solution complète.

Fondus avec des carbonates alcalins, il donne un titanate alcalin, insoluble dans l'eau, soluble dans les acides HCl et AzO^3H .

Les solutions acides de l'acide titanique, précipitées par un alcali ou un titanate alcalin dissous par un acide, donnent un hydrate ($\text{TiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) perdant une molécule d'eau à 100°C .

Cet hydrate traverse facilement les filtres, et se dépose lentement. Il est entraîné plus rapidement en présence de sel ammoniac.

Récemment précipité et encore humide, il se dissout facilement dans les acides étendus, sauf dans l'acide sulfureux, l'acide formique et l'acide acétique, même précipité à froid. Il se reprécipite par une longue ébullition.

Il est soluble partiellement dans les alcalis et les carbonates alcalins. Cet hydrate desséché ou

chauffé au rouge devient partiellement ou totalement insoluble dans les acides et les alcalis.

Les *solutions acides d'acide titanique* sont peu stables. Par dilution, elles deviennent louches et laissent déposer l'hydrate incomplètement à l'ébullition.

La *solution sulfurique* est la plus stable. En neutralisant presque tout l'acide par un alcali, on arrive à précipiter, en solution sulfurique, la presque totalité de l'acide titanique.

La *solution chlorhydrique* se trouble toujours par dilution. Ce louche peut être entravé par addition d'acide citrique ou tartrique, mais pas complètement.

La *solution nitrique* évaporée à sec laisse déposer $TiO_2 \cdot 2H_2O$, lequel devient insoluble dans l'acide nitrique très dilué, surtout si on a chauffé à une température supérieure à $100^\circ C$. On peut laver avec une solution d' AzO^3H dilué contenant un peu de sel ammoniac.

Ces solutions acides donnent les réactions suivantes :

Carbonates alcalins. — Précipité blanc se redissolvant partiellement.

Alcalis. — Précipité blanc gélatineux, se redissolvant difficilement.

Ammoniaque et sulfure d'ammonium. —
Même réaction.

Hyposulfite de soude. — Précipite complètement l'acide titanique mélangé de soufre à l'ébullition, en solution faiblement acide.

Phosphate de soude. — Précipite presque complètement le titane à l'état de phosphate titanique blanc.

Acide gallique. — Produit des précipités volumineux, rouge sang, en liqueur acidifiée par un acide minéral et un peu étendue. En présence de l'acide tartrique, le précipité est orangé, et il est presque vert en présence des sels ammoniacaux (Rivot).

Réaction de Lévy. — Cette réaction que l'on néglige ordinairement pour l'essai à l'eau oxygénée est cependant beaucoup plus sensible.

Elle est basée sur la coloration que donne l'hydroquinone en présence d'acide titanique, *en solution sulfurique*. Cet essai se pratique ainsi, par exemple sur un résidu d'attaque de minéral, résidu pouvant contenir SiO_2 , TaO_2 , Nb_2O_3 , SnO_2 , TiO_2 , etc. WO_3 gêne la réaction. On fond avec quatre à cinq fois son poids de bisulfate jusqu'à production de fumées blanches, on ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique concentré, en agitant de manière à former une

bouillie suffisamment fluide, puis on laisse *refroidir complètement*. On projette alors sur la surface refroidie quelques cristaux d'hydroquinone, lesquels donnent aussitôt lieu à la formation d'une coloration rouge grenat splendide, qui se développe suivant la teneur en acide titanique. Cette réaction est caractéristique pour l'acide titanique et permet de déceler $\frac{1}{100\ 000}$ de milligramme. La réaction se produit même parfois sans qu'il soit besoin de fondre avec du bisulfate, une simple chauffe avec de l'acide sulfurique jusqu'à fumées blanches, étant suffisante après refroidissement pour donner lieu, en présence d'hydroquinone, à la coloration. Les acides tungstique et vanadique gênent.

Réaction de Veller à l'eau oxygénée. — Moins sensible que la précédente. Le minerai ou le résidu, attaqué dans les mêmes conditions que précédemment, donne lieu à une coloration jaune ou orangée, due à la formation de peroxyde de titane, $TiO^3 + nH^2O$. L'éther n'absorbe pas la coloration et le zinc la détruit.

Réaction de Jorissen. — Consiste à mélanger un peu de substance à six fois son poids de bisulfate et à chauffer sur l'écillet d'un fil de platine jusqu'à fusion tranquille. Après refroidissement, on broie avec une solution contenant 1 à

2 centigrammes d'acide salicylique dans 20 à 30 gouttes d'acide sulfurique concentré. Il se produit une coloration rouge sulfocyanure.

Le vanadium, le tungstène et le molybdène entravent la réaction.

Ces deux premières réactions colorées, principalement la réaction de Lévy, permettent de détecter en toute certitude des traces d'acide titanique, particulièrement dans les résidus d'attaque des minerais de fer, des bauxites et des diverses argiles et roches.

On constate ainsi que peu de ces substances sont pures d'acide titanique.

L'étain ou le zinc métallique réduisent les solutions d'acide titanique en sesquioxyde de titane. Les solutions se colorent en violet pâle et en bleu, puis il se forme un précipité bleu, devenant blanc peu à peu.

Sur cette réaction sont basées quelques méthodes de dosage volumétrique du titane.

Le liquide bleu de réduction, additionné de potasse ou d'ammoniaque, donne un précipité bleu d'hydrate de sesquioxyde. En présence d'acide fluorhydrique, la solution réduite devient verte.

Dosage de l'acide titanique. — Le titane se dose toujours sous forme d'acide titanique (TiO_2) correspondant à 60,25 % Ti.

Comme nous l'avons dit plus haut, cet élément se rencontre très fréquemment dans la nature. Malheureusement, jusqu'ici son dosage, principalement lorsqu'il se trouve en très petites quantités, comme dans les bauxites, argiles et minerais de fer, avait été négligé, ou souvent faussé par l'emploi de méthodes peu satisfaisantes, le dosant comme fer ou comme alumine.

La mise en dissolution de l'acide titanique est parfois assez difficile et l'on a recours ordinairement aux méthodes suivantes :

1° Attaque par l'acide sulfurique d'une concentration déterminée (méthode Philipps et Hancock) ;

2° Fusion au bisulfate de potasse ou d'ammoniaque (méthode Béringer), etc. ;

3° Fusion au fluorhydrate de fluorure de potassium (méthode Marignac) ;

4° Fusion aux carbonates alcalins (méthode Leclère, Taurel, etc).

Il est important de signaler ce fait que nous avons déjà indiqué, que l'acide titanique, naturel ou calciné, est soluble dans l'acide sulfurique et dans l'acide fluorhydrique et insoluble dans l'acide chlorhydrique, même à l'ébullition.

Les méthodes de dosage de l'acide titanique peuvent se diviser en deux grandes classes ;

1° Les méthodes pondérales (Marignac, Will, Taurel, etc.) ;

2° Les méthodes volumétriques (Pisani, Marignac, Wells et Mitchell, Baud).

MÉTHODES PONDÉRALES

1° *Méthodes basées sur l'emploi de l'acide sulfurique.* — Ces méthodes, telles que celle de MM. Philipps et Hancock, sont utilisées principalement pour le dosage de l'acide titanique dans les bauxites.

Le minerai, pulvérisé finement, est attaqué par de l'acide sulfurique à 50°Bé, en chauffant, sans atteindre l'ébullition, jusqu'à ce que les grains de silice flottant dans le liquide indiquent que l'attaque est terminée. Les auteurs prélèvent une partie aliquote de la prise d'essai (0^{gr},5), neutralisent avec de l'ammoniaque jusqu'à léger précipité, redissolvent exactement par l'acide sulfurique, étendent à 400 centimètres cubes, et font bouillir pendant une heure, en maintenant le volume constant. S'il y a beaucoup de fer, ils réduisent au préalable par l'acide sulfureux. La précipitation est toujours incomplète et le précipité contient fréquemment du fer.

Pour avoir la totalité du titane, il faudrait fondre la silice résiduaire.

2° *Méthodes basées sur l'emploi du bisulfate de potasse ou d'ammoniaque.* — Le minerai est fondu avec six fois son poids de bisulfate de potasse ou d'ammoniaque au rouge sombre jusqu'à fusion tranquille et obtention d'un liquide clair, dans lequel peuvent nager des flocons de silice inattaquée. On reprend la masse fondue par une assez grande quantité d'eau froide et on acidule avec un peu d'acide sulfurique dilué.

Si besoin est, on filtre pour séparer la partie insoluble et on lave à l'eau froide.

Ce mode d'attaque convient bien pour le rutil.

L'acide titanique qui se trouve sous forme d'acide métatitanique est alors précipité par l'un quelconque des procédés suivants :

a) Soit par une *ébullition prolongée*, pendant au moins une heure et demie, en étendant fortement la liqueur avec de l'eau, neutralisant au préalable la plus grande partie de l'acide libre et maintenant le volume du liquide pendant toute la durée de l'ébullition.

Par ce procédé long et ennuyeux, on n'arrive jamais à précipiter complètement la totalité de l'acide titanique, lequel fréquemment est telle-

ment ténu, qu'il passe au travers des filtres. De plus, en présence de notables quantités de fer et d'alumine, le précipité en entraîne toujours de petites portions.

b) Soit par une séparation préalable de l'acide titanique et du fer par l'eau oxygénée, méthode conseillée par M. P. H. Walker, et ébullition ultérieure de la solution contenant l'acide titanique.

La solution légèrement acide et froide des sulfates, d'un volume d'environ 150 centimètres cubes est additionnée de 100 centimètres cubes d'eau oxygénée à 10 volumes. Puis on verse lentement, dans ce mélange, une solution composée de 100 centimètres cubes d'eau oxygénée et 30 centimètres cubes d'ammoniaque concentrée, en agitant continuellement. L'oxyde ferrique se précipite, on filtre, on lave avec une solution diluée d'ammoniaque contenant un peu d'eau oxygénée. On redissout le précipité par un mélange d'acide chlorhydrique et d'eau oxygénée. On reprécipite comme précédemment et on répète l'opération une troisième fois. Les filtrats contenant le titane sont réunis et précipités à l'ébullition.

c) Soit en précipitant le fer et l'acide titanique par le *sulphhydrate d'ammoniaque*, et redissol-

vant le précipité de sulfure de fer, par une dissolution d'acide sulfureux, l'acide titanique hydraté $\text{TiO}(\text{OH})_2$ restant insoluble (procédé Will). Ce procédé, très ancien, décrit par Will en 1850, dans son *Traité d'analyse*, est incommodé en présence de grandes quantités de fer; ou, il est nécessaire avant la fusion, d'éliminer la plus grande partie du fer par une attaque à l'acide chlorhydrique.

3° *Méthodes basées sur l'emploi du fluorhydrate de fluorure de potassium.* — Le minerai est fondu avec quatre fois son poids de fluorhydrate de fluorure de potassium et donne lieu à la formation de fluorure double de potassium et de titane (K^2TiF_6) difficilement soluble dans l'eau (une partie exige 94 parties d'eau à 14° C.), mais se dissolvant facilement à chaud dans l'acide chlorhydrique étendu ($D = 1,105$). On chauffe d'abord doucement, jusqu'à élimination de l'acide fluorhydrique libre, puis plus fort jusqu'à fusion complète.

4° *Méthodes basées sur l'emploi des carbonates alcalins.* — Le minerai (2 grammes de minerai de fer, bauxite, rutile, etc.), broyé finement, porphyrisé si c'est du rutile, est additionné de six fois son poids d'un mélange à parties égales de carbonate de soude et de carbonate

de potasse. On chauffe d'abord doucement, puis plus fortement au rouge sombre jusqu'à fusion tranquille. On refroidit ensuite le creuset rapidement dans de l'eau, afin de faciliter le décollement de la masse fondue. Celle-ci est ensuite reprise, dans le cas d'une substance riche en fer, par l'acide chlorhydrique, de façon à faciliter la dissolution de l'oxyde de fer, puis la liqueur est additionnée d'acide sulfurique et évaporée, jusqu'à formation d'abondantes fumées blanches, de façon à assurer la dissolution totale de l'acide titanique.

Dans le cas de bauxites blanches, rutilé, perowskite, on peut reprendre directement par l'acide sulfurique. On laisse ensuite refroidir, puis on reprend par l'eau froide jusqu'à dissolution complète des sulfates, ce que l'on reconnaît à la disparition des veines moirées du liquide et à son éclaircissement.

On filtre pour séparer la silice et on lave. On neutralise soigneusement le liquide filtré par l'ammoniaque jusqu'à formation d'un léger précipité, que l'on redissout, soit, suivant M. Tau-rel, dans l'acide formique, en en ajoutant un excès de 10 centimètres cubes (M. Leclère a, en effet, signalé ce fait que la silice et l'acide titanique sont entièrement précipités d'une solution

sulfurique contenant 5 % d'acide formique libre); soit, comme nous l'avons pratiqué, à l'aide d'acide acétique, avec un même excès d'acide libre. Les résultats sont très bons. Donc, l'acidulation étant faite, soit par l'acide formique, soit par l'acide acétique, on réduit complètement par un courant de gaz sulfureux, et on fait bouillir doucement pendant une heure en remplaçant l'eau qui s'évapore par un peu d'eau chargée d'acide sulfureux, ce qui prévient la précipitation possible du fer. On filtre ensuite le précipité d'acide titanique, en garnissant, au préalable, le filtre, de pâte à papier, obtenue en broyant du papier à filtrer dans de l'eau. Le liquide passe immédiatement clair. Le précipité se lave bien et possède parfois une teinte légèrement grisâtre. On sèche le filtre et on calcine. L'acide titanique ainsi obtenu est blanc, parfois légèrement jaunâtre, teinte due à des traces de fer. Cette méthode, étudiée par M. Taurel, donne de bons résultats, même avec la modification que nous lui avons fait subir en employant l'acide acétique.

La méthode par fusion aux carbonates alcalins peut aussi être modifiée ainsi : La masse fondue est reprise par l'eau, qui laisse insoluble le titanate de potasse et l'oxyde de fer.

On lave bien à l'eau froide, puis on redissout, dans l'acide chlorhydrique, l'oxyde de fer et le titanate alcalin. On dilue et on fait bouillir longtemps. Cette méthode est défectueuse en ce sens que la précipitation de l'acide titanique en solution chlorhydrique n'est jamais complète et qu'il passe très facilement à travers le filtre.

La méthode à l'acide formique ou acétique et réduction à l'acide sulfureux est bien préférable et donne des résultats très exacts. C'est celle que nous conseillons d'employer.

Pour les minerais de fer, nous citerons, en dernier lieu, la méthode d'Arnold, modifiée par M. Morgan, qui consiste à séparer le titane sous forme de phosphotitanate de fer. A un poids déterminé de minerais, 5 grammes, on ajoute 1 gramme de phosphate d'ammoniaque, dissous dans très peu d'eau, puis 50 centimètres cubes d'acide chlorhydrique. On évapore à sec en chauffant fortement, on redissout dans l'acide chlorhydrique dilué, dans lequel le phosphotitanate de fer est insoluble. On filtre et on lave d'abord avec HCl dilué et chaud, puis à l'eau froide jusqu'à élimination complète des sels de fer. Le filtre (et son contenu) est séché, calciné dans un creuset de platine et fondu avec 10 grammes de carbonate

de potasse. On reprend par l'eau le titanate de potasse insoluble, on filtre, on lave et on calcine, puis on le fond de nouveau avec 6 parties de bisulfate de potasse. Après refroidissement, on reprend par 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique et 50 centimètres cubes de solution saturée d'acide sulfureux, on chauffe doucement, on filtre et on lave. On dilue le filtratum et on ajoute 20 grammes d'acétate de soude et $1/6$ d'acide acétique. On fait bouillir quelques minutes. On filtre et on lave avec un peu d'eau acétique, on calcine et on pèse l'acide titanique.

MÉTHODES VOLUMÉTRIQUES

Dans toutes les méthodes volumétriques, le titane est d'abord réduit en sesquioxyde, puis réoxydé en acide titanique, par une solution titrée de permanganate de potassium.

MM. Wells et Mitchell ajoutent, à un gramme de minerai en solution sulfurique, 25 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré et une baguette de zinc, qui plonge dans le liquide, le tout contenu dans un vase recouvert d'un couvercle. On chauffe 30 à 40 minutes, jusqu'à réduction de l'acide titanique. Puis on fait barboter un courant d'acide carbonique dans le li-

quide, en refroidissant rapidement, et on titre au permanganate en continuant de faire passer le courant de gaz carbonique afin d'empêcher toute réoxydation au contact de l'air.

Pisani emploie ordinairement, pour le dosage volumétrique du titane, la solution chlorhydrique ou la dissolution du fluorure double dans l'acide chlorhydrique étendu. Comme dans la méthode précédente, on opère la réduction à l'abri de l'air. En présence de quantités assez notables de titane, la solution chlorhydrique devient violette, celle du fluorure double se colore en vert. On titre ensuite au permanganate jusqu'à coloration rose.

En présence de fer, M. Baud sépare ce dernier (particulièrement pour les bauxites) (1), en neutralisant la liqueur au carbonate de soude, faisant bouillir et ajoutant de l'hyposulfite de soude, jusqu'à cessation de dégagement d'acide sulfureux. L'alumine se précipite complètement avec le titane. On redissout dans l'acide sulfurique, on filtre et on réduit par le zinc, puis on titre au permanganate de potasse.

Les diverses causes d'inexactitude de ces méthodes volumétriques sont les suivantes :

(1) M. BAUD. — *Industrie de la Bauxite*, Revue Générale de Chimie, 1903, p. 388.

- 1° Difficulté de constater la fin de la réduction ;
- 2° Erreurs apportées par la présence de corps facilement réductibles, dans les conditions de dosage du titane ; tels que le tantale, le niobium, le tungstène, le molybdène, le vanadium, le fer, etc. ;
- 3° Extrême facilité de réoxydation du titane au minimum d'oxydation.

Il nous paraît donc que les méthodes pondérales sont de beaucoup préférables et n'exigent pas plus de temps. Nous conseillons principalement : 1° celles consistant à fondre avec du fluorhydrate du fluorure de potassium ; 2° celle consistant à fondre le minerai avec les carbonates alcalins et à précipiter ensuite le titane sous forme d'acide titanique, par l'ébullition de la liqueur sulfurique, traitée au préalable par un courant de gaz sulfureux et additionnée, soit d'acide formique, soit d'acide acétique libre.

MÉTHODES COLORIMÉTRIQUES

Dans les aciéries où ces méthodes sont employées, ce procédé peut être considéré comme la suite du dosage de manganèse par le tétr oxyde de bismuth. La légère coloration rose de l'acide permanganique est détruite par quelques gouttes de sulfate ferreux. La solution contenant le titane est

introduite dans une fiole et placée côte à côte avec une autre fiole semblable contenant une solution de fer, mais sans titane (procédé de dosage du titane dans les aciers). On ajoute 10 centimètres cubes de H^2O^2 ; en présence de titane, il y a coloration jaune. La solution type ne changeant pas, à l'aide d'une solution titrée de titane, on la ramène à égalité de teinte avec l'échantillon.

Le molybdène et le vanadium sont gênants.

On peut ainsi déceler 0,005 % de titane.

La solution d' H^2O^2 se prépare en dissolvant 6 à 7 grammes de peroxyde de sodium dans 25 centimètres cubes SO^4H^2 étendu (1 : 3) et complétant à 1 litre.

Séparation de la silice et de l'acide titanique. — Le titane, comme le silicium, donne un fluorure (TiF^4) volatil. Riley, le premier, signala la volatilisation de l'acide titanique sous cette forme.

L'acide titanique se dissout dans l'acide fluorhydrique en donnant un liquide sirupeux, lequel, évaporé, fournit une masse écaillée à éclat perlé, constituée, supposons-nous, par de l'acide hydrofluotitanique, H^2TiF^6 .

Chauffée au rouge sombre, il se dégage des vapeurs blanches de TiF^4 , donnant une flamme

blanche éclatante. D'après nos expériences, la perte en titane ainsi volatilisé peut être énorme. Ainsi, dans une expérience où l'on avait pesé 2 grammes de TiO_2 et calciné chaque fois, après trois reprises à l'acide fluorhydrique, on a trouvé les chiffres suivants :

Désignation	TiO_2 pris	TiO_2 retrouvé
1 ^{re} reprise	2,00	0,6644
2 ^o //	//	0,5776
3 ^o //	//	0,5044

Au contraire, si avant de calciner pour chasser le fluorure de silicium, dans le cas d'un mélange de SiO_2 et TiO_2 , on reprend *deux fois* successives par l'acide sulfurique, au bain de sable et que l'on calcine ensuite, il n'y a aucune perte en titane, ainsi qu'il résulte des expériences suivantes, qui confirment celles de M. Béringer et de MM. Philipps et Hancock.

TiO_2 pris	TiO_2 retrouvé
0,0652	0,0650
0,0425	0,0420
0,1215	0,1214

Il est donc nécessaire, dans cette séparation, de reprendre au moins deux fois par l'acide sulfurique en évaporant lentement au bain de sable. Si SiO^2 et TiO^2 sont souillés d'un peu d'oxyde de fer, on réduirait ce dernier par l'hydrogène pur et sec au rouge et on reprendrait à l'acide chlorhydrique (Rivot).

Séparation des acides niobique, tantalique et titanique ; des acides tungstique et stannique. — Semblable à de nombreux autres corps simples, tels que le thorium, le cérium, l'yttrium, etc., que l'on considérait anciennement comme des curiosités de laboratoire, et qui sont fabriqués actuellement en grandes quantités pour les besoins industriels, le tantale vient d'être appliqué d'une manière fort intéressante à l'éclairage électrique. La lampe *Tantale* est constituée par un filament de ce métal, ayant une longueur de 65 centimètres, et disposée d'une façon particulière dans une ampoule électrique. Cette lampe ne consommerait, au dire des inventeurs, que 1,5 watt. Cette digression nous démontre combien il est actuellement intéressant de doser séparément les divers éléments rares que l'on peut rencontrer dans les minerais.

Lorsqu'on se trouve en présence du mélange

de ces cinq acides, si l'on n'a que peu de matière, on fera digérer à une douce chaleur avec du sulfhydrate d'ammoniaque qui dissoudra le tungstène et l'étain. Si le résidu d'acide titanique, tantalique et niobique est coloré par un peu de sulfure de fer, on les reprendra par l'acide sulfureux.

Lorsque la masse à purifier est plus importante, on fondra avec six fois le poids d'un mélange à parties égales de soufre et de carbonate de soude. On reprend par l'eau qui dissout les sulfosels de tungstène et d'étain.

Séparation des acides titanique et niobique. — Cette séparation est actuellement presque impossible et l'on n'arrive à obtenir, avec les méthodes connues, que des dosages approximatifs. Si l'un des acides domine dans le mélange, il entraîne en combinaison la majeure partie de l'autre, malgré leurs propriétés distinctes, quand ils fonctionnent isolés.

Séparation de l'acide titanique et de l'acide tungstique (E. Defacqz). — La prise d'essai, soit le mélange des acides calcinés, ou l'alliage ; est fondue au creuset de platine avec sept à huit fois son poids d'un mélange oxydant ($8 \text{ p. } \text{K}_2\text{O}^3 + 2 \text{ p. } \text{K}_2\text{CO}^3$). On chauffe environ

une demi-heure au rouge sombre. Le produit fondu est repris, après refroidissement, par l'eau. On évapore à sec au bain-marie, on filtre, en lavant d'abord par décantation, puis sur le filtre, à l'aide d'eau contenant de l'azotate d'ammoniaque. La liqueur, dans ces conditions, filtre claire.

On dose dans la liqueur, y compris les eaux de lavage, le tungstène sous forme de tungstate mercurieux (voir p. 91).

Le résidu contenu dans le filtre est séché et calciné; on le fond au bisulfate de potassium et on y dose le titane par précipitation à l'acide formique ou acétique, comme il a été indiqué.

Il est important de ne pas élever la température au rouge et de ne pas la maintenir trop longtemps (Defacqz, C.R. de l'Ac. des Sc., 16 nov. 1896).

Analyse du rutile, de l'anatase, de la brookite. — Le minerai est soigneusement porphyrisé, attaqué d'abord par l'acide sulfurique dans un creuset de platine, au bain de sable, puis fondu, comme nous l'avons vu plus haut, avec du bisulfate de potasse ou d'ammoniaque, en retirant du feu avant la disparition des vapeurs blanches de SO^3 . On laisse refroidir et on reprend par de l'eau froide sulfurique jusqu'à dissolution complète.

On filtre, on lave à l'eau froide le résidu de silice, on le sèche, on calcine et on pèse.

On étend la liqueur avec de l'eau froide, on neutralise la plus grande partie de l'acide avec de l'ammoniaque, on fait passer un courant de gaz sulfureux. On acidule à l'acide formique ou acétique (voir p. 45), et on fait bouillir. L'acide titanique se précipite; on finit comme il est indiqué à la p. 46.

Analyse des minerais de fer titanés, ilménite, washingtonite, etc. — Ces minerais contiennent fréquemment du fer oligiste, du fer magnétique, de la sidérose, etc.

Afin de faciliter l'attaque au bisulfate ou au carbonate, on élimine la plus grande partie du fer, en opérant sur 2 grammes finement porphyrisés, que l'on réduit dans un courant d'hydrogène pur et sec, au-dessus de la température rouge, pendant environ 2 heures. Après refroidissement, on reprend par l'acide chlorhydrique étendu, qui dissout le fer réduit, des oxydes de manganèse, de la chaux, etc.

Le résidu contenant TiO^2 , SiO^2 , FeO , etc., est séché et calciné et fondu avec huit à dix parties de bisulfate de potasse ou d'ammoniaque, jusqu'à fumées blanches, au rouge sombre. On reprend la masse fondue, par de l'acide sulfurique

dilué froid, et on ajoute à la liqueur primitive froide. S'il y a un résidu inattaqué de fer titané, on répète la fusion. Le résidu doit être constitué par de la silice pure, volatilisée entièrement par l'acide fluorhydrique (voir p. 50).

La liqueur est neutralisée par l'ammoniaque jusqu'à léger précipité, que l'on redissout dans l'acide formique, en ajoutant 5 centimètres cubes de CH_2O^2 . On réduit ensuite par un courant de gaz sulfureux, puis on fait bouillir pendant une heure. L'acide titanique se précipite. Il est très facile à filtrer. On le lave avec de l'eau, contenant un peu d'acide sulfureux. On sèche, on calcine, et on pèse. S'il contient des traces de fer, on le traite par un courant d'hydrogène comme il est dit plus haut et on reprend par HCl . Pour dissoudre le fer réduit, on filtre, on calcine et on pèse de nouveau l'acide titanique pur.

La solution contenant Fe , Mn , Ca , Mg , etc., est traitée par les méthodes ordinaires, pour le dosage de ces divers éléments.

La solution contenant TiO^2 , FeO , MnO , etc., peut aussi être traitée de la façon suivante : On fait passer un courant d' H^2S à refus, on sature par AzH^3 qui précipite TiO^2 , FeS , MnS , avec un peu de chaux et de magnésie. On lave plusieurs

fois par décantation avec de l'eau contenant du sulfhydrate (Rivot).

La liqueur sulfhydrique est évaporée lentement avec HCl . On sépare ensuite la chaux par l'oxalate d'ammoniaque et la magnésie par le phosphate de soude.

Le précipité de TiO^2 , FeS , MnS , d'un peu de CaO , MgO est mis en suspension dans l'eau et traité par un courant de gaz SO^2 , qui laisse insoluble l'hydrate d'acide titanique. On filtre, on lave avec une solution de sel ammoniac, et on finit comme plus haut.

Analyse du sphène. — Pour ce minéral, qui contient de fortes quantités de chaux, on le fond avec cinq parties de carbonate alcalin, ou de mélange des carbonates. On reprend la masse fondue par AzO^3H , on évapore à sec, en maintenant 2 ou 3 heures *vers* 100°C . Puis on reprend par l'acide nitrique très faible, on filtre et on lave à l'eau bouillante.

La liqueur nitrique est additionnée d'un grand excès d' AzH^3 et chauffée longtemps à l'ébullition. Il se précipite ainsi de petites quantités de SiO^2 et TiO^2 qui étaient dissoutes, avec un peu de chaux.

On réunit ce petit précipité avec le résidu insoluble de la fusion. On traite par AzO^3H , on

évapore à sec. On chauffe 24 heures à 100° C. On détache le résidu d'après la capsule et on le chauffe de nouveau à 100° plusieurs heures, avec une solution saturée d'azotate d'ammoniaque.

La chaux et la soude se dissolvent, la silice et l'acide titanique restent insolubles. On les sépare, comme il a été indiqué plus haut (Rivot).

Dosage du titane dans les fontes, fers et aciers. — Ce dosage peut se faire par la *méthode d'Arnold* modifiée dont nous avons parlé plus haut.

On opère sur 1 gramme, 2 grammes, 4 ou 6 grammes de perçures. On ajoute 0,5 de phosphate d'ammoniaque, et on dissout dans 30 à 60 centimètres cubes d' AzO^3H ($D = 1,20$) et on évapore à sec. On ajoute HCl dilué, on chauffe et on filtre. Ce résidu contient SiO^2 , du carbone et le phosphotitanate de fer. On continue comme il est indiqué à la p. 46.

1° *Méthode Ledebur.* — On opère sur 5 à 10 grammes de produit que l'on dissout dans AzO^3H . On évapore à sec et on reprend par HCl . On filtre pour séparer SiO^2 et graphite. La liqueur contenant tout l'acide titanique est concentrée et épuisée une seule ou plusieurs fois par l'éther.

La solution aqueuse acide contient le titane sous forme de chlorure. On évapore à sec pour obtenir TiO^2 . On reprend par HCl , on étend, on filtre, calcine et pèse. Le résidu siliceux pourra, par précaution, comme l'indique M. Campredon, être fondu avec du carbonate de potasse pour y rechercher l'acide titanique, en utilisant comme nous le proposons la réaction de Lévy.

2° *Méthode Brearley et Ibbotson.* — On dissout 5 grammes d'acier ou de fer dans 30 centimètres cubes d' HCl . S'il y a un gros résidu, on filtre, on lave et on calcine et on attaque le résidu par l'acide fluorhydrique et SO^4H^2 pour éliminer SiO^2 . On fond avec du carbonate de soude, on dissout dans HCl et on ajoute à la solution principale. On neutralise par AzH^3 jusqu'à louche persistant que l'on redissout dans HCl , on ajoute 10 grammes d'hyposulfite et on fait bouillir 10 minutes. On filtre, on lave par décantation avec acide acétique chaud dilué (2 à 3 %) et on calcine. Pour éliminer toute trace de SO^4H^2 , on reprend par quelques gouttes d'eau et un peu de carbonate d'ammoniaque et on calcine de nouveau.

On peut reprendre le précipité pour le purifier, soit par fusion au carbonate de soude et précipitation, soit par l'acide fluorhydrique et

SO^{II}_2 pour chasser la silice, puis reprécipitation.

Dosage du titane dans les ferro-titanes.

— On fond 10 à 12 grammes de bisulfate de potassium dans un grand creuset de platine, on le laisse se solidifier et, sur la surface, on dépose $0^{\text{sr}},5$ de l'alliage pulvérisé. On chauffe sur un Bunsen, en agitant avec une tige de platine.

On reprend par 10 centimètres cubes de SO^{II}_2 , en chauffant doucement, on étend d'eau, et on filtre la silice. Si l'on dose le fer sur la même pesée, on fait un volume et on prend une partie aliquote pour le titane. L'autre partie, réduite à l'acide sulfureux, sert au dosage du fer.

La solution pour titane est neutralisée, rendue légèrement acide et précipitée, soit à l'hyposulfite, comme nous l'avons décrit pour les aciers, soit après réduction à l'acide sulfureux et additions d'acide formique ou acétique, précipitée à l'ébullition. Dans ce dernier cas, le précipité d'acide titanique ne tient pas d'alumine.

CHAPITRE III

TRAITEMENT DES MINÉRAIS DE TITANE. FABRICATION DU TITANE MÉTAL, DES FERRO-TITANES, FONTES ET ACIERS AU TITANE

Les minerais de titane sont traités, soit en vue de l'obtention d'acide titanique pur, soit pour la fabrication du titane et du ferro-titane, cas dont nous avons parlé plus haut.

Pour obtenir l'anhydride titanique, on part ordinairement du rutile, lequel ne contient fréquemment que peu d'impuretés ; oxydes de fer, de manganèse, un peu d'étain et de silice. Il existe un grand nombre de procédés :

1° Laugier fond le rutile avec deux fois son poids de potasse, au creuset d'argent, reprend la masse par l'eau, qui enlève l'excès d'alcali, et les stannate, manganate et silicate alcalins. Le titanate acide de potassium est dissous dans HCl concentré, étendu d'eau, et porté à l'ébulli-

tion. On précipite $TiO(OH)^2$ par l'acide oxalique ou l'oxalate d'ammoniaque.

2° Rose fond le rutile avec trois parties de carbonate de potasse, reprend par l'eau jusqu'à commencement de filtration trouble, dissout le titanate acide dans l'acide chlorhydrique et précipite l'acide titanique à l'ébullition. On le reprend par HCl plusieurs fois pour enlever les traces de fer.

On peut aussi précipiter la solution acide par l'ammoniaque et faire digérer le précipité avec le sulfure d'ammonium, qui permet par un lavage acide d'éliminer facilement les sulfures de fer et de manganèse.

3° Berthier fond le rutile au creuset brasqué avec une à deux parties de carbonate de soude et une demi à une partie de soufre.

On pulvérise la masse fondue et on épuise d'abord par l'eau, en décantant, puis par l'acide sulfurique étendu. L'acide titanique est filtré et calciné.

4° Wœhler chauffe le rutile avec le double de son poids de carbonate de potasse, dans un creuset de platine contenu dans un creuset de Hesse. On dissout la masse pulvérisée dans l'acide fluorhydrique étendu. Il se dépose du fluotitanate de potassium, que l'on fait recris-

talliser dans l'eau bouillante. La solution bouillante de ce sel pur est précipitée par l'ammoniaque. Le précipité calciné donne TiO_2 pur.

5° R. Weber chauffe le rutile avec deux parties de fluorure de calcium et de l'acide sulfurique faiblement étendu. On ajoute ensuite de l'eau et on précipite par l'ammoniaque le fer et le titane. On redissout dans le moins possible d'acide, on réduit à l'acide sulfureux et on fait bouillir.

Titane métal. — On le prépare ordinairement par le procédé de Berzélius, consistant à réduire le fluotitanate de potassium, par le potassium.

La réaction a lieu avec production de lumière. On épuise par l'eau, la masse refroidie, afin d'enlever le fluorure de potassium.

On peut aussi le préparer, en faisant passer les vapeurs de tétrachlorure de titane dans un tube contenant des fragments de sodium, on épuise ensuite à l'eau froide, puis à l'éther et on sèche sur l'acide sulfurique.

Le titane a alors l'aspect d'une poudre gris fer à éclat métallique, qui brûle avec grand éclat au contact de l'air, décompose faiblement l'eau à l'ébullition. Les procédés plus anciens d'obtention du titane de Laugier, Wollaston,

Berthier, ne donnaient pas du titane, mais bien de l'azotocyanure de titane, en cristaux cubiques rouges à éclat cuivré et que ces savants prirent pour le titane.

Ce fait attira l'attention de Wœhler sur l'affinité puissante du titane pour l'azote.

Aciers au titane. — La présence du titane dans la fonte ou l'acier paraissant nuisible, il fut jusqu'ici peu employé en métallurgie, où il peut cependant jouer le rôle d'épurateur, d'autant plus énergique qu'il se combine non seulement à l'oxygène, comme l'aluminium ou le silicium, mais qu'il s'unit à l'azote d'une manière encore plus parfaite. On peut dire qu'il est par excellence le fixateur de l'azote.

Les recherches de M. L. Guillet ont démontré que les aciers renfermant moins de 10 % de titane ne sont aucunement modifiés dans leur structure. Leurs propriétés mécaniques ne sont que faiblement améliorées. Ils paraissent donc ne présenter aucun intérêt industriel jusqu'à maintenant. Les Américains désignent ces aciers spéciaux (au titane, au tungstène, au molybdène, au vanadium, etc.) sous le nom d'*alloy-steels*.

Nous avons décrit, à propos des minerais de fer titanés, l'application de ces minerais à la fabrication du fer (voir p. 16) ainsi que l'obten-

tion des ferrotitanes au four électrique, soit en présence d'aluminium fondu, soit de carbone, comme agents réducteurs (procédés Rossi).

Le ferro-titane s'obtient aussi par l'aluminothermie (procédé H. Goldschmidt) dont on trouvera une excellente description faite par l'auteur du procédé dans la *Revue générale de Chimie pure et appliquée*, n° du 20 Janvier 1900.

Jusqu'ici le ferro-titane a été rarement employé pour les aciers à outils, quoique cependant, pour la fabrication d'aciers à lame de scies, il ait fourni d'assez bons résultats, en leur donnant plus d'élasticité. Ces aciers contenaient 0,5 % de titane.

M. Huppertz produit le titane et les alliages de titane au four électrique, par réduction en présence du carbone. Il a tour à tour étudié la réduction du rutile seul, puis en présence d'oxyde de manganèse, d'aluminium et de cuivre. Il a essayé aussi les titanates de potassium, de sodium, de calcium, d'aluminium, de manganèse, de zinc et de cuivre.

Il a constaté qu'il est impossible de réduire le rutile, sans la présence d'un autre oxyde métallique. Cette impossibilité provient, d'après M. Huppertz, de ce que la température atteinte était insuffisante quoique étant de 2750° C.

Dans ces conditions, il ne se formait que de l'oxyde de titane qui se volatilisait immédiatement et se déposait sur les parois du four. La présence d'un métal étranger abaisse la température de réduction de l'acide titanique.

Le titane métallique fut obtenu en traitant le titanate double de potassium et de sodium, en présence d'une grande quantité de fer.

M. Huppertz réduisit aussi l'acide titanique par le carbone dans un courant d'hydrogène et obtint du titane métallique brut renfermant près de 50 % de carbure de titane, mais pas d'oxyde ou de nitrite.

CHAPITRE IV

PRODUCTION ET MARCHÉ DES MINÉRAIS ET PRODUITS DU TITANE

Le marché des minerais de fer titanés, à cause des inconvénients que jusqu'ici les fondeurs disent avoir rencontrés dans leur usage, n'existe pour ainsi dire pas. Comme nous l'avons dit plus haut, seules, quelques petites fonderies américaines et norvégiennes ont utilisé ces minerais pour la fabrication du fer.

Le rutile vaut actuellement de 1 500 à 2 000 fr. la tonne, avec une teneur garantie de 95-99 % d'acide titanique.

Le ferrotitane avec une teneur de 25 % vaut environ 2 francs à 2^{fr},10 le kilogramme de métal contenu.

CHAPITRE V

APPLICATIONS DU TITANE ET DE SES PRODUITS

En dehors de ses applications possibles comme minéral de fer, actuellement peu mises en pratique, et des ferrotitanes destinés à la fabrication des aciers au titane, dont la valeur est encore mise en doute. Ce métal n'a que très peu d'emplois industriels. On penserait cependant à l'appliquer à la fabrication des bandages de roues.

Le ferrocyanure de titane a trouvé son application comme matière colorante d'une belle couleur verte. On le prépare en ajoutant du ferrocyanure de potassium à une solution chlorhydrique d'acide titanique, lavant et séchant le précipité vert. On l'a proposé comme remplaçant des verts de Scheele, de Schweinfurth et autres pigments à base d'arsenic.

CHAPITRE VI

TUNGSTÈNE

HISTORIQUE.

MINÉRAUX ET MINÉRAIS DU TUNGSTÈNE

Historique. — La genèse du nom de ce métal ou plutôt des divers noms qu'on lui a appliqués successivement est assez curieuse. — Tour à tour on l'a nommé *wolfram*, *woolfram*, *wolframium*, *wolferan*, *wolfart*, *wolfort*, *wolfrig*, *scheelium* en l'honneur de Scheele; *tungsteen*, *tungsten*, mots dérivés de « tung-ston » qui vient du suédois et veut dire *Pierre pesante*. Aujourd'hui encore ce métal possède deux noms : *tungstène*, particulièrement appliqué en France, en Angleterre, aux États-Unis, et *wolfram*, nom utilisé dans les pays de langue allemande.

Nous empruntons à l'intéressant article de M. A. Hadfield, directeur et fondateur des célèbres aciéries d'Ilécla (*Journal of Iron and Steel Institute*), les renseignements suivants :

D'après cet auteur, l'origine du mot *wolfram* serait très vieille et viendrait du poète Von Eschenbach qui vivait au XII^e siècle et était connu sous le nom de « Wolfram » von Eschenbach, et fut l'inspirateur du *Parsifal* de Wagner.

En ce qui concerne le wolfram, une référence intéressante est celle de la *Fleta Minor* de Sir John Pettus, publiée en 1683. Cet auteur explique qu'en écrivant ce livre, son but est d'expliquer « les lois de l'art et de la nature, dans la connaissance (judging), l'essai, le raffinage, etc., » la première partie consiste en une traduction du premier traité sur l'Art de l'essayeur publié en 1574, par l'allemand, Lazare Ercker. La seconde partie contient les « Essais », par Sir John Pettus de Suffolk, chevalier de la Société royale des mines, et imprimé par l'auteur en 1683, L'ouvrage est dédié à « Sa très excellente majesté le Roi Charles II ; au très honorable vicomte Halifax, président de la Société des mines, et à mon très estimé ami Richard Manlove, gardien de la Flotte, etc. »

Dans le premier chapitre, référence est faite de « tous les minerais d'argent » et toutes sortes de mines pures de *flint*, *blent*, *cobolt*, *glimmer*, *wolferam*.

M. Brough a signalé à M. Hadfield, trois citations intéressantes concernant le wolfram.

1° P. Albinus, *Meissnische Berg. Chronika* (Dresde, 1590), p. 132, concernant le *Wolfram*;

2° A. Von Schönberg, *Berg Information* (Leipzig, 1693), p. 109, concernant le *Wolffert* ;

3° Balthasar Rössler, *Speculum metallurgiæ politissimum* (Dresde, 1700), p. 148, concernant le *Wolffert*.

De plus, J. A. Cramer, dans son *Elementa artis docimasticæ* (Leyde, 1739), dit ceci : « Il y a aussi, spécialement dans les mines d'étain, une espèce de minerai strié, constitué par des filaments d'une texture irrégulière et de couleur foncée. Il est assez pesant et contient du fer, mais il est en même temps très arsenical, ce pourquoi il est toujours rejeté par les métallurgistes. Les Allemands le nomment *woolfram* ».

Donc, les minerais de tungstène, spécialement ceux se rencontrant avec l'étain, étaient bien connus avant l'isolement de ce métal. M. A. Gurlt, de Bonn, dit qu'il est reconnu que les mineurs de Cornouailles connaissaient ce minerai depuis des siècles comme gênant. Ce minerai empêchait la réduction de l'étain, facilitait sa scorification et *mangeait l'étain comme le loup dévore la brebis*. Pour cette raison, les Allemands

le nommèrent *wolfart*, *wolfert* ou *wolfrig* d'où est venu le nom de wolfram ou *wolframite* au minéral. En Cornouailles, ils l'appelaient *call* ou *mock lead* (faux plomb), à cause de sa grande densité qui leur fit croire qu'il contenait du plomb.

Scheele, en 1781, prouva que ce minéral, comme celui qu'il nommait alors tungstène, contenait un acide minéral particulier, maintenant appelé acide tungstique et que la *Wolframite* était un tungstate de fer et de manganèse; tandis que le *tungstène*, nommé maintenant *scheelite*, était un tungstate de chaux.

Selon Blair (*Sheffield Soc. Eng. and Metall.*, 1894), les mineurs se méprirent à l'origine et le prirent pour un minéral d'antimoine. Or, ce dernier métal était appelé le *loup* par les alchimistes, d'où *spuma lupi*, l'écume du loup. La terminaison « ram » ayant une signification semblable à celle de *spuma*, ce dernier terme fut appliqué par les Allemands à plusieurs substances à structure laminaire, d'où « wolf-ram », l'« écume du loup » qui est distinctement d'origine allemande, pendant que *tung-stein*, pierre lourde, est d'origine suédoise.

M. Hadfield a étudié d'une façon fort intéressante les revendications de Scheele et des frères

de Elhuyar en ce qui touche l'isolement du tungstène métal.

Scheele découvrit sans aucun doute, en 1781, que le minerai nommé *tung-stein* contenait un élément nouveau. Ce minerai était le *Lapis ponderosus* ou, en suédois, *tungstein* ou pierre lourde.

Scheele, trois ans auparavant, avait isolé le molybdène.

D'autres recherches, au contraire, tendraient à prouver que les auteurs de cette découverte étaient deux étudiants espagnols de Bergman, les frères de Elhuyar.

Duhamel, dans son *Encyclopédie Méthodique*, publiée à Paris en 1786, donne d'intéressants détails et semble prévoir même les applications actuelles de ce métal à la sidérurgie.

« Je viens de recevoir, dit-il, des renseignements sur les rapports de M. Crell, pour le mois de juin 1785, et j'y ai trouvé une lettre de M. Raspe, du comté de Cornouailles, qui annonce la découverte de deux mines de tungstène, desquelles on pourrait extraire des milliers de tonnes. Ce minerai se présente sous deux formes, l'une excessivement lourde et l'autre ayant l'apparence d'un minerai ocreux. Mais tous deux donnent le tiers et même la

moitié de leur poids d'une poudre jaune, laquelle devient bleue en se combinant avec une solution de muriate d'étain et blanche avec un alcali volatil. Ainsi les expériences de M. Raspe confirment pleinement, dans les traits principaux, celles de Scheele, Bergman et d'Elhuyar. Ainsi cet expert parle de ces minéraux comme étant très difficiles à fondre et à réduire ; il paraît néanmoins qu'il a réussi à obtenir un régule dans la proportion de 37,3 par quintal du premier et 36,5 du second minerai. Il ajoute que ce régule contient très peu de fer, qu'il est extrêmement réfractaire au feu, qu'il coupe le verre comme l'acier le plus fortement trempé et qu'il sera peut-être utile pour durcir les objets en fer ou en acier ».

D'après cela, il semblerait donc, qu'en 1786, on avait déjà obtenu du ferro-tungstène, et que l'auteur suggérait l'emploi du tungstène dans la fabrication de l'acier.

En ce qui touche les frères de Elhuyar, M. Hadfield dit qu'il règne une certaine obscurité sur leurs expériences. Dans leur Mémoire, ils ne paraissent réclamer aucunement la priorité de la découverte. De plus, un seul des frères de Elhuyar paraît s'être occupé de chimie, l'autre, Juan, semble être inconnu du monde des chimistes.

Larousse, dans son *Dictionnaire*, dit que la découverte du tungstène leur a été attribuée à tort et qu'ils ne firent que continuer les études de Scheele. De plus, on sait que Scheele avait fait des expériences sur le sujet, plusieurs années avant celle qui est assignée comme date de la découverte.

D'excellents renseignements sur ce sujet se trouvent dans la traduction anglaise, par M. Thomas Beddoes (1786), des *Essais chimiques* de C. W. Scheele; la partie concernant le tungstène étant intitulée : « Sur les parties constituantes du *Lapis Ponderosus* ou Tungsten » (1781).

Fausto de Elhuyar, qui fut chimiste et minéralogiste, naquit à Logroño en 1755 et mourut en 1833. Il fut professeur à l'École des Mines de Vengara (Biscaye) où l'on croit qu'il fit ses expériences sur le tungstène.

Il fut ensuite à l'École des Mines de Mexico.

Ce fut Berzélius qui consacra, par ses recherches, le nom de *Wolfram*.

En 1758, Cronstedt le distingua des minerais d'étain et, en 1781, Scheele démontra que le minéral de Bisberg (Suède) contenait un acide particulier, qu'il nomma « acide tungstique ». Klaproth l'étudia en 1800 et ses résultats furent confirmés en 1815, par Berzélius.

Scheele communiqua ses expériences à l'Académie royale de Stockholm, ses essais étant complétés par ceux de Tobern Bergman, qui était son ami intime.

La première citation des travaux des frères de Elhuyar se rencontre dans le Bulletin de l'Académie des Sciences de Toulouse et est intitulée : *Analyse chimique du wolfram et examen d'un nouveau métal, qui entre dans sa composition.*

M. Hadfield, après avoir consulté les divers travaux originaux, conclut que Scheele découvrit ce métal en 1781, que Bergman développa ses recherches peu après et que, finalement, les frères de Elhuyar, en 1783, complétèrent les travaux des chimistes suédois.

Il cite quelques extraits de la note originale lue par les frères de Elhuyar sur les minéraux du tungstène et sur la production de ce métal d'un poids atomique de 176.

Leurs travaux furent exécutés sur des minerais provenant de Zinnwald, localité située sur les frontières de la Saxe et de la Bohême.

M. Adelbert Rössing, dans la *Geschichte der Metalle* (1901), donne quelques détails sur les précurseurs de Scheele et de Bergman.

« Déjà les mineurs, à une date reculée, don-

naient le nom de *Wolfram* à un minéral cristallin noir, qu'ils trouvaient en quantités assez abondantes, dans les mines d'étain : probablement de *Wolfish* ou *minérai dévorant*, à cause des grandes pertes qu'il amenait dans le traitement des minerais d'étain. Un autre minéral, de couleur blanche claire, se trouvait aussi avec les minerais d'étain, et, à cause de son grand poids, fut nommé *tungsten* par Cronstedt en 1755. Kaim, en 1758, l'étudia ».

Enfin, Scheele, Bergman et de Elhuyar terminèrent son étude. Les expériences des frères de Elhuyar furent complétées, en 1791, par Vauquelin ; en 1796, par Klaproth, Allen, Buchholz.

Depuis cette époque, Wœhler, Malaguti, Margueritte, Laurent, Persoz, Riche, Marignac, Debray, Roscoe s'en occupèrent.

Enfin, plus récemment, nous pouvons citer les travaux de Moissan, Hadfield, Blair, Delépine, Guillet, etc.

MINÉRAUX ET MINÉRAIS DU TUNGSTÈNE

Les gisements de minérai de tungstène, s'ils ne sont généralement que peu importants comme tonnage, paraissent en revanche très nombreux.

Les minerais actuellement les plus fréquents sont constitués en presque totalité par du *wolfram*, un tungstate de fer et de manganèse à composition variable, de la *scheelite*, un tungstate de chaux et de la *hubnérite* qui est un tungstate de manganèse.

Le *wolfram* paraît être un mélange isomorphe de $\text{FeWO}_4 + \text{MnWO}_4$. On le rencontre quelquefois accompagné d'acide tungstique naturel (*wolframine*), lequel se présente sous forme d'enduits jaunâtres, provenant de l'altération du wolfram.

Le wolfram est opaque, de couleur noire ou brun foncé, à éclat résineux ou métallique. La couleur de sa poussière varie selon sa teneur en fer ou en manganèse du noir au brun rougeâtre.

Depuis fort longtemps, les mineurs de Cornouailles le connaissent sous le nom de *cal*, *callen* et *mocklead*. On le rencontrait communément avec les minerais d'étain (cassitérite), le mispickel, les sulfures de cuivre, de fer, de zinc, et avec la molybdénite.

On le trouve dans les Cornouailles, dans le Cumberland, à Rona, en Écosse, à Zinnwald, en Bohême, à Freyberg, en Portugal, aux États-Unis, en Australie, dans le Limousin.

Aux États-Unis, des gisements d'importance variable se trouvent dans les *Little Dragoon Mountains*, Comté de Cochise (Arizona). Depuis longtemps, ces gisements étaient connus, mais n'ont été exploités économiquement que depuis environ cinq ans. Ils ont été développés principalement par la Primos Chemical Co. On y trouve particulièrement de la hubnérite associée à du wolfram et de la scheelite.

La hubnérite, quelquefois s'y trouve en masses, mais plus généralement en cristaux aplatis dans une gangue quartzeuse.

Nous verrons plus loin les essais de concentration qui ont été faits sur ce minerai.

La production anglaise, en 1873, était d'environ 50 tonnes, extraites des Cornouailles et, en 1885, de 374 tonnes. Jusqu'en 1894, cette production a diminué.

En 1898, il fut extrait 326 tonnes et, en 1902, seulement 9 tonnes.

Le principal marché des minerais de tungstène est à Hambourg où il s'en vend annuellement environ 600 tonnes, provenant d'Autriche, d'Espagne, de Portugal, du Brésil, d'Australie, de la Nouvelle-Zélande et du Canada.

En 1901, il a été extrait environ 200 tonnes de minerai à Wolfram-Camp, dans le Queensland.

Dans cette région, le tungstène paraît être abondant. On le trouve disséminé dans du quartz, associé à la molybdénite.

Aux États-Unis, se trouve un autre gisement de wolfram à Longhill (Comté de Fairfield, Connecticut), à environ huit milles de Bridgeport. Ce gisement fut signalé il y a cinquante ans par Shephard et Percival. En 1900, l'American Tungsten Mining and Milling C^o en commença l'exploitation.

Le mélange de wolfram et de scheelite qui constitue le minerais, étant expédié sans triage aux acheteurs, ceux-ci faisaient sur le minerais une séparation électromagnétique, le wolfram étant magnétique et le scheelite ne l'étant pas.

A la mine Durango, Lead City (South Dakota), on a découvert un dépôt considérable de wolfram, dont la puissance atteint de 35 à 45 centimètres, sa teneur étant de 45 à 55 % de tungstate de fer.

On rencontre aussi le wolfram, en quantités assez notables, dans le comté de Boulder (Colorado), où il est exploité par la *Great-Western Exploration and Reduction C^o* et à la Red Mountain (Comté d'Ouray) dans le même état. Les minerais de Boulder sont amenés par enri-

chissement à une teneur de 65 % d'acide tungstique, ceux du comté de San-Juan à 64-68 %.

On exploite aussi des dépôts de tungstène (wolfram) situés au pied des collines ouest des Snake Mountains à environ 20 kilomètres au sud d'Osceola (Nevada).

La *hubnérite* est un tungstate de manganèse ($MnWO_4$). Sa couleur varie suivant sa teneur en fer du rouge brunâtre au noir. On en trouve d'assez fortes quantités dans le comté de San-Juan (Colorado) où les concentrés contiennent en moyenne environ 55 % de tungstène, des quantités considérables de manganèse et de faibles quantités de fer et de chaux. En moyenne, il faut extraire 5 à 7 tonnes de roche quartzeuse, pour obtenir une tonne de concentrés. Ces minerais se trouvent ordinairement en surface, et ne sont pas souillés par d'autres métaux. Le minerai est fragile, à éclat semi-métallique, il a une dureté de 5,5 et une densité de 7,5. Il est translucide ou opaque et parfois légèrement magnétique.

La mine des Dragoons-Mountains, dont nous avons parlé à propos du wolfram, contient principalement de la *hubnérite*, en petits cristaux aplatis dans une gangue quartzeuse. On y trouve aussi en petits filets et veinules de la *scheelite*.

Les analyses n^{os} 1, 2, 7, 8 du tableau de la p. 83 sont des analyses de divers échantillons de *hubnérile*.

La *scheelite* est un tungstate de chaux (CaWO_4) incolore ou jaunâtre. On rencontre une variété rougeâtre dans le Colorado. On en trouve d'assez notables quantités près de Long-Hill, Trumbull (Connecticut) avec du wolfram. Les mines appartiennent à l'*American Tungsten Milling and Mining Co* (1).

Après concentration, la *scheelite* tient de 67 à 70 % d'acide tungstique et le wolfram de 55 à 60 %. On a aussi découvert quelques petits gisements dans le district de San-Juan (Colorado).

La *scheelite* paraît spécialement abondante en Nouvelle-Zélande où on l'a rencontrée à Otago, Glenarchy (sur le lac Wakatipu) et à Nelson.

Dans l'Australie de l'Ouest, on a découvert du wolfram et de la *scheelite*. Le wolfram près de Roebourne, dans le district de Pilbarra et de Geraldton. La *scheelite* à la mine Fraser (Southern Cross), à la mine Lindsay (Coolgardie) et à Hannan's Hill (Kalgoorlie). On

(1) W.-H. HOBBS. — 22th Report of the U. S. Geol. Survey. Part, II, 1902.

ANALYSES DE WOLFRAM ET DE HUBNÉRIE

Corps dosés	Zinnwald (Saxe)		Chanteloube (Limousin)		Estramature Coville	Cornouailles	Saxe	Pyræon (Arlz)
	1	2	3	4				
WO ₃	76,20	75,90	76,00	75,83	72,93	50,10	75,78	70,22
SiO ₂	"	"	"	"	"	1,20	"	0,30
FeO	5,60	9,62	18,33	19,32	22,70	24,60	3,20	2,44
MnO	17,94	13,96	5,67	4,84	4,10	5,40	19,65	19,82
PbO	"	"	"	"	"	"	"	"
CaO	"	0,48	"	"	"	2,7	"	4,87
ZnO	"	"	"	"	"	0,22	"	MgO 3,40
As	"	"	"	"	"	0,51	traces	"
S	"	"	"	"	"	0,20	"	"
Nb ₂ O ₅ , Al ₂ O ₃ , etc.	"	"	"	"	"	3,50	"	"
SnO ₂	"	"	"	"	"	10,90	1,10	"
	1	2	3	4	5	6	7	8

MINÉRAUX DU TUNGSTÈNE

Nom du minéral	Variétés et Synonymes	Densité	Dureté	Forme cristalline	Couleur	Formule	Habitat
Wolfram	"	7,1 à 7,55	5 à 5,5	Prisme rhomboïque	Noir brun	(Fe, Mn, O). WO ₃	Roches anciennes et quartz
Wolframine	Wolframocroce	"	"	"	Jaunâtre	WO ₃	"
Hubnerite	Tungstite	"	"	"	"	"	"
	"	7,14	4,5	"	Brun rouge noir	MnO.WO ₃	"
Scheelite	Tungsten	5,9 à 6,07	4,5 à 5	Octaèdre quadratique	Jaunâtre	CaO.WO ₃	Filons stannifères
	Scheelia calcaire	"	"	"	"	"	"
Stolzite	Scheelite	7,87 à 8,13	3 à 2,75	Octaèdre quadratique	"	PbO.WO ₃	Quartz-mica
Cuproscheelit	"	"	"	"	"	CuWO ₃ + 2CuWO ₃	
Meymacite	"	"	"	Masses résiniformes	Jaune brunâtre	WO ₃ .HO	
Ferbérite	"	"	"	"	Brun noir	FeWO ₄	

la trouve avec l'étain à Framont (Vosges), à Greenbushes, à Zinwald, à Traverselle (Piémont), à Bleiberg (Carinthie), et à Meymac (Corrèze).

Les autres minéraux du tungstène sont la *stolzite* qui se trouve à Zinnwald et à Bleiberg (PbWO_4), la *wolframine* (WO_3) ou anhydride tungstique naturel provenant de l'altération du wolfram et de la hubnérite et la *cuproscheelite*. On trouve aussi de faibles quantités de tungstène dans le pyrochlore, la columbite, et l'yttrantantalite.

Analyses de Scheelite et Stolzite

Corps dosés	Scheelite						Stolzite
WO_3 . .	80,41	77,70	78,61	79,90	70,97	77,54	51,73
MoO_3 . .	"	"	"	"	1,00	2,03	"
FeO . .	"	"	"	"	"	"	0,47
MnO . .	"	"	"	"	"	"	
CaO . .	19,41	17,60	21,56	19,37	17,86	19,91	1,39
SiO_2 . .	"	"	"	0,29	8,63	"	"
Fe_2O_3 . .	"	"	"	0,70	1,27	"	"
PbO . .	"	"	"	"	"	"	45,99

CHAPITRE VII

—

RECHERCHE ET DOSAGE DU TUNGSTÈNE. ANALYSE ET CARACTÉRISATION DES MINÉRAIS DE TUNGSTÈNE.

ANALYSE DU TUNGSTÈNE MÉTAL, POUDRES DE TUNGSTÈNE, FERRO-TUNGSTÈNES ET ACIERS AU TUNGSTÈNE.

Le tungstène forme trois oxydes :

1° Le bioxyde de tungstène, WO^2 ;

2° L'oxyde bleu de tungstène, $W^2O^5 = WO^3 + WO^2$;

3° L'anhydride tungstique, WO^3 .

L'oxyde bleu paraît être une combinaison du bioxyde de tungstène et de l'anhydride tungstique ; son existence est douteuse (M. Cuichard).

Le bioxyde de tungstène (WO^2) est noir ou brun foncé ; au rouge sombre, il brûle comme de l'amadou en se transformant en anhydride tungstique, WO^3 .

WO^3 . — L'anhydride tungstique est jaune, pulvérulent, infusible, indécomposable par la chaleur. Il verdit un peu à la lumière ou lorsqu'il contient des alcalis.

Il est insoluble dans les acides. D'après MM. Ibbotson et Brearley, l'acide chlorhydrique le dissout complètement, quand il n'a pas été calciné. Un peu soluble dans l'acide fluorhydrique, il se dissout facilement dans l'ammoniaque et les liqueurs alcalines. Quand il a été fortement calciné, il se dissout plus difficilement.

Lorsqu'on acidule la solution d'un tungstate alcalin, il se forme un précipité blanc jaunâtre lorsque la dissolution est étendue. En solution concentrée, on obtient un précipité rapide jaune et complet.

Quand on évapore à sec une solution de tungstate alcalin additionnée d'un excès d'acide nitrique ou chlorhydrique et que l'on reprend le résidu longtemps desséché à 100° C. par le même acide, l'acide tungstique reste à peu près totalement insoluble. Il ne contient plus d'alcali mais retient un peu d'acide.

Pour arriver à obtenir de l'acide tungstique pur d'alcali, on éprouve des difficultés assez grandes. Pendant la dessiccation, l'acide tungstique se recombine à un peu des sels alcalins, en

reformant de petites quantités de tungstate. Dans ce cas, il vaut mieux employer des chlorures. Avec les sels de chaux et de baryte, la séparation de WO^3 peut être obtenue plus complète, la recombinaison dont nous parlons plus haut ayant lieu beaucoup plus difficilement.

L'hydrogène réduit WO^3 , l'anhydride tungstique, en oxyde bleu vers $250^\circ C.$ et à une température supérieure en oxyde brun et en poudre métallique.

L'oxyde bleu a pour formule :



Hydrogène sulfuré. — En présence d'un acide, ne donne aucun précipité; la solution se colore en bleu.

Dans les solutions neutres ou alcalines, il y a une coloration jaune due à un sulfotungstate. Par addition d'acide étendu, il y a précipitation du sulfure de tungstène.

Sulfhydrate d'ammoniaque. — Dans les solutions de tungstate ne donne rien. En présence d'acide, il se précipite du sulfure de tungstène, soluble dans un excès de réactif.

Les sels de baryum, strontium, calcium, aluminium, zinc, plomb et les sels mercuriques donnent des précipités blancs avec les tungstates

alcalins. Les sels mercurieux donnent un tungstate mercurieux jaune clair.

Les *tungstates* de soude, de potasse, d'ammonium et de magnésie sont solubles dans l'eau, les autres sont presque insolubles. Le tungstate de chaux est assez nettement insoluble, ce qui permet de l'utiliser en analyse quantitative.

Le tungstate d'ammoniaque, calciné au rouge en atmosphère oxydante, se transforme en acide tungstique jaune. Parfois, par suite d'une légère réduction, il a une teinte verdâtre.

L'hydrogène est sans action sur les tungstates neutres des alcalis, terres alcalines, et même sur certains tungstates métalliques.

Les tungstates alcalins, traités par l'hydrogène sulfuré sont transformés lentement en sulfotungstates jaunes.

Les tungstates insolubles sont décomposés complètement par fusion avec les carbonates alcalins.

Les acides azotique, chlorhydrique, sulfurique précipitent ces dissolutions étendues en blanc jaunâtre, ou concentrées, en jaune et le précipité est insoluble dans un excès d'acide (différence avec l'acide molybdique).

Le *protochlorure d'étain* donne un précipité jaune, lequel acidifié et chauffé en présence d'acide chlorhydrique devient d'un beau bleu.

En présence de zinc et d'un excès d'acide phosphorique, les solutions de tungstène donnent une belle coloration bleue.

La réaction de *Defacqz* est excellente pour caractériser l'acide tungstique. On traite ce dernier par quatre ou cinq fois son poids de bisulfate de potasse et quelques gouttes d'acide sulfurique. On chauffe doucement. Après refroidissement, on additionne d'une goutte ou d'une parcelle d'acide phénique; en présence de tungstène, il se produit une coloration rouge saturne intense. Avec l'hydroquinone, coloration violet améthyste.

Les acides titanique et vanadique gênent.

Dosage de l'acide tungstique. — 1° Lorsque la solution ne contient aucune base fixe, il suffit de l'évaporer et de calciner l'anhydride tungstique obtenu. Exemple : tungstate d'ammoniaque.

Si l'anhydride a une légère teinte verdâtre, on insiste sur la calcination, en humectant de quelques gouttes d' AzO^3H , si cela est nécessaire.

Pour séparer complètement l'acide sulfurique, on projette sur l'acide tungstique pendant la calcination quelques fragments de carbonate d'ammoniaque;

2° L'acide tungstique ne peut pas être repréci-

pité complètement par acidulation de ses sulfosels alcalins : sulfotungstate d'ammoniaque, de soude ou de potasse, la liqueur en retient toujours.

Dosage de tungstène. — On dose le tungstène sous forme :

1° d'anhydride tungstique (WO^3) correspondant à 79,31 W ;

2° de tungstate de chaux ($CaWO^4$) correspondant à 63,89 W ou 80,55 WO^3 ;

3° de tungstate de cadmium ($CdWO^4$). correspondant à 60,52 W ou 74,57 WO^3 .

Il se dose aussi volumétriquement par réduction.

La forme la plus usitée est celle de l'anhydride WO^3 . Supposons que le tungstène se trouve sous forme de tungstate alcalin, sa précipitation peut avoir lieu : 1° sous forme de *tungstate mercurieux*. Si la solution contient un peu de manganate de soude, on ajoute un peu d'eau oxygénée ou de peroxyde de sodium.

La dissolution est ensuite presque totalement neutralisée par l'acide nitrique, portée à l'ébullition pour chasser l'acide carbonique et additionnée de nitrate mercurieux après neutralisation par quelques gouttes d'ammoniaque. Le précipité formé de tungstate mercurieux jaunâtre mélangé

d'un peu d'amidure de mercure, qui lui donne une teinte grisâtre, est filtré, après quelques heures de repos, puis lavé abondamment avec de l'eau bouillante contenant un peu de nitrate mercurieux. On sèche à 100°C., puis on calcine dans une moufle à bon tirage, en séparant le précipité du filtre, que l'on calcine à part. Le résidu est formé d'acide tungstique parfois un peu verdâtre. On peut le reprendre par quelques gouttes d'acide nitrique, sécher et recalci-ner.

Le précipité peut aussi être filtré sur un creuset de Gooch, muni d'un lit d'amiante lavé aux acides, puis calciné.

La solution de nitrate mercurieux est obtenue en dissolvant 200 grammes de nitrate mercurieux dans 20 centimètres cubes d'acide nitrique concentré, complétant à 1 litre avec de l'eau distillée et conservant sur du mercure ;

2° Précipitation sous forme de *tungstate de chaux*. On neutralise comme précédemment, on étend la liqueur très faiblement alcaline, et on additionne d'un excès d'azotate de chaux. On chauffe à l'ébullition plusieurs heures, puis on laisse reposer le précipité de tungstate de chaux mélangé d'un peu de carbonate de chaux. On lave par décantation, en faisant bouillir chaque fois.

Lorsque la totalité des sels alcalins est ainsi éliminée, on filtre, on sèche, on sépare du filtre le précipité et on l'incinère en y joignant les cendres du filtre. On reprend le résidu incinéré par l'acide nitrique, on évapore à siccité, en maintenant plusieurs heures à une température peu inférieure à 100°C . On reprend par l'acide nitrique dilué, l'acide tungstique reste insoluble, on lave à l'eau bouillante, on sèche et on incinère WO^3 (Rivot).

Il faut avoir soin de bien séparer l'acide tungstique du filtre et d'incinérer dans une atmosphère nettement oxydante.

On peut aussi opérer ainsi ; Reprendre le résidu ($\text{CaWO}^4 + \text{CaCO}^3$) par l'acide acétique très étendu pendant plusieurs heures, tant qu'il se dégage de l'acide carbonique, CaCO^3 se dissout seul. On filtre, on lave à l'eau acidulée acétique, on sèche à 100°C ., et on incinère au rouge sombre en détachant du filtre. On a du tungstate de chaux, CaWO^4 ;

3° Précipitation sous forme de *tungstate de cadmium*. On neutralise la solution de tungstate comme précédemment, on ajoute quelques gouttes d'ammoniaque puis de l'azotate de cadmium. On fait bouillir, on filtre, on sèche et on calcine. On reprend par de l'acide étendu, on

chauffe de nouveau, on filtre, etc. On pèse le tungstate de cadmium.

Séparation des acides tungstique et tantalique. — On fait fondre le mélange avec du bisulfate d'ammoniaque et on reprend par l'eau. Presque tout le tungstène reste non dissous. On fait digérer avec de l'ammoniaque, le tungstène se dissout, le tantale reste insoluble ou bien on fait digérer avec du sulfure d'ammonium, l'acide tungstique donne du sulfotungstate d'ammonium soluble, tandis que l'acide tantalique reste inaltéré. La solution du tungstène est ensuite évaporée en présence d' AzO^3H , qui fournit l'acide tungstique.

L'acide tantalique retenant énergiquement des traces de tungstène, pour l'en débarrasser, on le fond avec un mélange de soufre et de carbonate de soude.

Séparation des acides tungstique et niobique. — Ces acides qui se rencontrent assez fréquemment dans quelques minéraux, se séparent comme les acides tantalique et tungstique, quoique l'acide niobique ne soit pas aussi complètement insoluble dans l'ammoniaque et le sulfure d'ammonium, que l'acide tantalique.

Séparation des acides tungstique et stannique. — Ces deux acides se rencontrent

très fréquemment dans la nature et, comme nous l'avons vu, le tungstène ou wolfram, constitue une des impuretés nuisibles des minerais d'étain (cassitérite). Voir p. 71. Leur séparation peut s'opérer de diverses manières :

1° Le mélange des deux acides est réduit, soit dans un tube, soit au creuset de Rose, par un courant d'hydrogène pur et sec. L'oxyde d'étain se réduit en donnant de l'étain métallique et l'anhydride tungstique reste en partie inaltéré, en partie réduit à l'état de WO^2 .

On reprend par l'acide chlorhydrique bouillant qui dissout l'étain et ne touche pas au tungstène. Si même la réduction a été poussée jusqu'au tungstène métal, il n'y a aucun inconvénient, car ce dernier est insoluble dans l'acide chlorhydrique.

Cette méthode bien conduite donne d'excellents résultats ;

2° Rammelsberg proposait de chauffer le mélange des oxydes à plusieurs reprises avec 5 à 6 parties de chlorure d'ammonium qui éliminait l'étain sous forme de chlorure, ceci jusqu'à poids constant, le tungstène n'étant pas attaqué. Il opérait dans un double creuset afin d'éviter l'action de la vapeur d'eau, et de l'air sur le chlorure d'étain anhydre ;

3° En chauffant le mélange des oxydes au rouge sombre dans un courant d' H^2S , on obtient des sulfures d'étain et de tungstène, WS^2 . On reprend par HCl qui ne dissout que le sulfure d'étain.

Séparation des acides tungstique et silicique. — 1° Par l'action de l'acide fluorhydrique, en présence d'acide sulfurique, la silice est éliminée ;

2° Par fusion du mélange des oxydes avec du bisulfate de potasse et d'ammoniaque, la silice reste insoluble après la reprise par l'eau. Dans la dissolution, on précipite le tungstène sous forme de sel mercurieux.

Séparation des acides tungstique et molybdique. — La séparation des deux acides par calcination, l'acide molybdique étant volatil est incomplète, l'acide tungstique retient toujours énergiquement des quantités appréciables d'acide molybdique (Ibbotson et Brearley).

1° On peut reprendre le mélange des anhydrides par l'acide sulfurique dans lequel l'acide tungstique est complètement insoluble, tandis que l'acide molybdique se dissout complètement ;

2° On peut précipiter le molybdène sous forme de sulfure d'une solution de métatungstate après avoir additionné d'acide tartrique, pour

empêcher la précipitation de l'acide tungstique lors de l'acidification ;

3° On peut précipiter ensemble les deux oxydes, soit par l'acétate de plomb, soit par le nitrate mercurieux, etc., et volatiliser le molybdène dans un courant d'acide chlorhydrique gazeux. Ce procédé est très exact.

Analyse de la scheelite. — On attaque 4 grammes par l'acide nitrique, on évapore à sec, en chauffant pendant 24 heures à presque 100°C. et on reprend par l'acide nitrique. La chaux et une partie des oxydes de fer, de manganèse, etc., sont en solution. WO_3 avec de la silice et des oxydes de fer et de manganèse restent insolubles. On reprend ce résidu par de l'eau régale chlorhydrique à l'ébullition plusieurs heures. Le nouveau résidu insoluble contient tout l'acide tungstique avec de la silice, etc. On lave à l'eau bouillante, on reprend par l'ammoniacale et on évapore à sec la solution ammoniacale qui donne l'anhydride tungstique.

La solution nitrique est évaporée à sec à 150-160°C. jusqu'à décomposition des azotates de fer et de manganèse, on reprend par l'eau, puis par une solution saturée d'azotate d'ammoniaque qui dissout toute la chaux, on la précipite par l'oxalate d'ammoniaque, puis on reprend les oxy-

des insolubles par l'acide chlorhydrique et on dose le fer et le manganèse par les méthodes connues.

Le dosage du tungstène dans la scheelite par fusion alcaline, peut être faussé par la présence de l'acide molybdique, si l'on précipite au nitrate mercurieux.

Analyse de la scheeliline. — On fond au creuset de platine avec 6 parties de carbonate de soude, en atmosphère oxydante. On reprend par l'eau bouillante qui laisse insolubles les oxydes de fer, de manganèse, les carbonates de plomb, de chaux, etc., et on dose l'acide tungstique par une des méthodes indiquées à la p. 90.

Analyse du wolfram. — On fond un gramme de minerai bien pulvérisé, avec 5 à 6 grammes de mélange oxydant (2 p. Na^2CO^3 , 1 p. KAlzO^3), ou avec 4 grammes de carbonate de soude auxquels on ajoute un peu de peroxyde de sodium. On reprend par l'eau et on filtre. Si la solution est encore colorée par un peu de manganate de soude, on ajoute un peu d'eau oxygénée ou de peroxyde de sodium. On acidifie légèrement le filtrat par l'acide nitrique, puis on rend faiblement alcalin, par l'ammoniaque. On chauffe et on recueille l'alumine et la silice. On dissout le précipité dans l'acide chlorhy-

drique et on évapore pour recueillir la petite quantité d'acide tungstique qui a pu être entraînée.

Dans la solution privée d'alumine, on précipite le tungstène par le nitrate mercurieux, comme nous l'avons décrit plus haut.

Les oxydes de fer et de manganèse recueillis à la première filtration, sont redissous dans l'acide chlorhydrique après légère calcination. On dose sur une partie aliquote le fer par réduction au zinc et titrage au permanganate de potasse et le manganèse en solution neutralisée par l'oxyde de zinc pur, et titrage au permanganate de potasse.

Dosage du tungstène dans les fers et aciers. — L'acier peut être décomposé par l'acide nitrique, l'eau régale, l'acide nitrosulfurique, l'acide chlorhydrique ou l'acide chlorhydrique bromé, le chlorure cuivreux ammoniacal. La présence du chrome, dans les aciers chrome-tungstène, ne permet pas l'emploi de ce dernier procédé.

Procédé rapide Brearley et Ibbotson. — On traite 5 grammes de perçures par 50 ou 100 centimètres cubes HCl concentré *presque à l'ébullition*. Le fer s'attaque facilement, le tungstène pas. On peroxyde par quelques gouttes

d' AzO^3H et le tungstène s'attaque jusqu'au moment où la coloration rouge du chlorure ferrique devient noire, démontrant que du chlorure ferreux se reforme. On additionne alors de nouveau d' AzO^3H . En quelques minutes, tout le métal est dissous. On fait, à ce moment, bouillir la solution jusqu'au moment où l'acide tungstique commence à se séparer, on étend alors de deux fois son volume d'eau chaude, puis on fait bouillir, tout l'acide tungstique est précipité à condition de laisser quelque temps en repos dans un endroit chaud.

Le précipité filtré est calciné, repris par l'acide fluorhydrique pour chasser la silice. Les traces d'oxyde de fer sont séparées par une fusion au carbonate de soude, reprise à l'eau et filtration de l'oxyde de fer.

Après séparation des traces d'oxyde de fer, le filtrat peut contenir un peu de chromate de soude, qui est titré en sulfate ferreux et permanganate de potasse.

Procédé de Schöffel. — Basé sur le traitement des perçures d'acier par le chlorure double de cuivre et d'ammonium. Le résidu de l'attaque est calciné, on sépare la silice, on fait une fusion alcaline et on précipite au nitrate mercurieux. Ce procédé donne d'excellents résultats pour les

aciers carbone-tungstène, mais est défectueux lorsqu'il y a du chrome.

On pèse 5 grammes de l'échantillon, on ajoute 50 grammes de chlorure double de cuivre et d'ammoniaque cristallisé, 100 centimètres cubes d'eau chaude et 50 centimètres cubes d' HCl concentré. On fait digérer à la température de l'ébullition et en agitant fréquemment; le précipité de cuivre se dissout en une demi-heure. On laisse reposer quelque temps et on filtre. On lave avec HCl étendu, on calcine et on élimine la silice par l'acide fluorhydrique et on pèse. On fond au carbonate de soude, on reprend par l'eau, on filtre pour séparer l'oxyde de fer. Si le filtrat est coloré en jaune par du chromate de potasse, on le titre par le sulfate ferreux et le permanganate de potasse.

Procédé Bazin. — 1 ou 2 grammes de métal sont fondus au creuset de nickel en présence de 4 grammes de peroxyde de sodium et 3 grammes de soude caustique. Cette dernière est placée au fond du creuset que l'on chauffe doucement jusqu'à fusion, puis plus fortement, jusqu'à ce que le fond soit rouge. On reprend par l'eau, on filtre et on ajoute, s'il y a du manganèse, quelques gouttes d'eau oxygénée. On complète à 250 centimètres cubes et on filtre la moitié de

la solution. On ajoute 20 grammes de nitrate d'ammoniaque. On laisse reposer, puis on filtre la silice. Dans la liqueur filtrée, on ajoute une quantité suffisante de nitrate de magnésium pour précipiter le phosphore. On laisse reposer 12 heures, on filtre, on lave à l'ammoniaque au 1/3. Le filtrat est légèrement acidulé par AzO^3H , puis on ajoute 20 à 30 centimètres cubes de nitrate mercurieux. Après quelques heures, on neutralise presque complètement par l'ammoniaque, on laisse reposer, on filtre, on lave avec de l'eau contenant du nitrate mercurieux, et on calcine.

Essai des aciers tungstène-molybdène. — On traite 5 grammes de l'échantillon par un mélange de 90 centimètres cubes HCl pur et 10 centimètres cubes AzO^3H concentré.

On chauffe doucement en évitant d'affaiblir les acides. On évapore à consistance pâteuse, presque à sec. Puis on fait bouillir avec HCl étendu (1 : 4), on sépare $WO^3 + SiO^2$ par filtration et on les dose comme il a été décrit précédemment.

Le filtrat contient tout le molybdène que l'on sépare du fer avec la soude caustique, en versant la solution acide dans un excès de solution de soude caustique (voir *Dosage du molybdène*, p. 156), puis on le dose sous forme de molybdate de plomb.

Analyse des ferro-tungstènes. — Pour le dosage du tungstène dans les ferro-tungstènes, on peut employer plusieurs méthodes.

1° On grille aussi fortement que possible le métal pulvérisé. On mélange et on fond avec quatre ou cinq fois son poids de carbonate de soude, mélangé d'un peu de nitrate.

Après 15 à 20 minutes, on reprend par l'eau, on fait bouillir et on filtre. On neutralise le filtrat par AzO^3H et on précipite par le nitrate mercurieux. On lave le tungstate mercurieux par décantation avec de l'eau chaude contenant un peu de nitrate mercurieux, on filtre et on calcine doucement, puis plus fortement. On reprend par l'acide fluorhydrique pour éliminer un peu de silice précipitée ;

2° On peut employer la méthode décrite pour le dosage du tungstène dans les aciers (procédé Brearley et Ibbotson). Les avantages sont d'avoir en solution le chrome, s'il y en a moins de quelques centièmes, et que le filtrat contient tout le molybdène, ce qui permet de le doser comme dans les aciers tungstène-molybdène. Les alliages renfermant jusqu'à 70 % de tungstène peuvent être attaqués par cette méthode à condition que le métal soit parfaitement pulvérisé et que, pendant l'attaque, l'acide chlorhydrique conserve sa force.

Analyse des nickel-tungstènes. — La méthode Brearley et Ibbotson convient très bien ou bien la méthode nitro-fluorhydrique.

Analyse de la poudre de tungstène.
Tungstène. — Le tungstène pulvérisé est employé fréquemment dans quelques aciéries. Ce produit contient, en général, 90 % de tungstène métal, 4 % de silice, 4 % de fer et quelques centièmes de sulfure de manganèse. On y trouve quelquefois de petites quantités de molybdène, d'étain et de niobium, carbone, tungstate de soude, oxygène, etc.

Pour doser le tungstène, on oxyde par calcination au rouge, on chasse la silice par l'acide fluorhydrique, on fond au carbonate de soude, on reprend par l'eau et on précipite au nitrate de mercure.

On filtre et on calcine.

Méthode de dosage rapide (Brearley et Ibbotson). — On pèse 3 grammes de la poudre dans une capsule de platine tarée. La poudre est étendue en couche mince et on chauffe d'abord au rouge sombre dans une moufle. Dès que la calcination commence, on retire la capsule pour observer l'odeur possible de l'acide sulfureux.

On observe également la teinte de la masse

oxydée : une teinte nettement grise indique la présence de tungstate de soude.

Lorsque l'oxydation est complète, on laisse refroidir, on humecte avec de l'acide fluorhydrique, on évapore, on calcine fortement et on pèse.

On remplit la capsule à moitié avec de l'eau et on ajoute, gros comme une noix, de soude caustique, puis on fait bouillir. On transvase et on fait bouillir jusqu'à ce que le précipité brun ne se dissolve plus, on étend à 300 centimètres cubes et on laisse déposer. On filtre, on dissout l'oxyde de fer qui adhère à la capsule avec HCl , on le précipite par l'ammoniaque et on le recueille sur le même filtre. On lave, on calcine et on pèse.

On dissout le précipité dans 5 à 10 centimètres cubes d' HCl , on fait bouillir jusqu'à ce que l'acide tungstique commence à se séparer, on étend de 4 à 5 volumes d'eau, on recueille le précipité d'acide tungstique et on déduit la quantité de ce dernier du poids du précipité précédemment trouvé.

La différence retranchée de la première pesée faite donne le poids d'oxyde équivalent au tungstène total de la poudre.

Voici un exemple, d'après MM. Brearley et Ibbotson :

Poids de la capsule	22,9400 (1)
Poids de la capsule + 3 grammes de poudre après traitement par HF . .	26,4823 (2)
Résidu insoluble dans NaOH.	0,0703 (3)
Oxyde provenant de la solution chlorhy- drique	0,0400 (4)
(3) - (4) = 0,0303.	(5)
(2) - (1) = 3,5423	
(5) = $\frac{0,0303}{3,5120} \times \frac{0,7931}{3} = 92,8 \%$ de tungstène	

Analyses de ferro-tungstènes, nickel-tungstène et poudre de tungstène (Brearley et Ibbotson)

Corps dosés	Ferro-tungstènes			Nickel- tungstène	Poudre
Carbone	1,09	4,64	3,00	1,32	0,30
Silicium	0,40	0,59	0,36	0,84	„
Manganèse	0,26	10,12	0,50	0,29	„
Soufre	0,165	„	0,02	0,275	0,009
Phosphore	„	„	0,04	0,050	0,010
Tungstène	55,20	28,78	35,21	72,89	95,00
Fer	42,59	55,99	50,38	1,26	0,28
Molybdène	0,23	„	0,45	traces	0,24
Alumine	„	„	„	„	0,64
Silice	„	„	„	„	0,27
Oxyde tungstique	„	„	„	„	1,43
Tungstate de soude	„	„	„	„	0,80
Chaux	„	„	„	„	0,43
Nickel	„	„	0,25	22,96	„
Chrome	„	„	9,57	„	„

CHAPITRE VIII

—

TRAITEMENT ET ENRICHISSEMENT DES MINERAIS DE TUNGSTÈNE. FABRICATION DE L'ANHYDRIDE TUNGSTIQUE. FABRICATION DU TUNGSTÈNE MÉTAL, DES FERRO-TUNGSTÈNES ET ACIERS AU TUNGSTÈNE

Nous avons décrit plus haut les divers minerais du tungstène, *wolfram*, *hubnèrite*, *scheelite*.

En général, ces minéraux se trouvent plus ou moins disséminés dans des roches quartzeuses, granite, gneiss, etc.

Pour l'enrichissement de ces minerais, on emploie, dans l'Arizona, des tamis spéciaux (*rocker*), des *sluices* et des sortes de cribles à main (*hand jig*). La concentration à sec n'a pas réussi sur ces sortes de graviers, tels qu'ils se présentent à Little Dragoon Mountains. Le meilleur enrichissement a été obtenu avec des

rockers d'une forme spéciale adaptée à ce travail particulier. Le corps de ce *rocker* consiste en un *sluice* (canal) d'environ 2 mètres de longueur et d'une section intérieure de 0^m,25 sur 0^m,55. L'extrémité où se décharge le gravier est maintenue à un niveau légèrement supérieur à celui de l'autre. Ce *rocker* ne possède ni *riffle* proprement dit, ni tamis. L'homme qui conduit le *rocker* tient, dans l'autre main, une sorte de poêle à frire, à l'aide de laquelle il rejette constamment les produits partiellement concentrés au sommet du *rocker*, jusqu'à ce que les concentrés soient suffisamment riches, c'est-à-dire approchent d'une teneur de 65 % d'acide tungstique.

Le travail du *rocker* exige trois hommes, quand on est suffisamment pourvu d'eau, un dirigeant l'appareil, l'autre alimentant d'eau en tête et le troisième pelletant et chargeant le gravier à enrichir. Un homme peut fournir, par 24 heures environ, 25 kilogrammes de produit enrichi.

Ce minéral de tungstène en gravier a des dimensions variant depuis celles de la farine à celles de grosses noix. On a trouvé des blocs, à Dragoon Mountains, atteignant le poids de 100 kilogrammes et la Deiningen Co a rencontré un bloc pesant près de 2 tonnes.

Sur des graviers riches, l'emploi du *rocker* permet une production quotidienne de presque 250 kilogrammes.

On a essayé aussi l'enrichissement à l'aide de batteries de 20 pilons, destinés au broyage des quartz aurifères, de trois tables de Wilfley et de la machinerie accessoire. Les rendements ont été défectueux, on perdait plus de 20 % de l'acide tungstique dans les résidus.

On a aussi tenté l'enrichissement par le procédé Elmore, au pétrole, mais nous croyons que les résultats n'ont pas été heureux.

La Humboldt Eng. Co traite des quantités considérables de wolfram mélangé de cassitérite au séparateur magnétique Wetherill ne laissant que 2 à 3 % d'un minerai dans le concentré de l'autre. Une grande usine va être édifiée en Espagne pour la San Finx Tin Mines, Limited.

Fabrication de l'anhydride tungstique. — 1° Le wolfram est fondu avec deux fois son poids de carbonate de soude, ou avec une partie de carbonate et 0,5 partie de nitre. Le tungstate obtenu est dissous dans l'eau. Le manganate de soude formé est précipité par addition d'alcool, ou d'eau oxygénée, ou de peroxyde de sodium.

On précipite l'acide tungstique en versant la liqueur de tungstate dans de l'acide chlorhydri-

que dilué bouillant. La précipitation de l'acide tungstique dans ces conditions est complète. On filtre ensuite, on lave soigneusement jusqu'à ce qu'il n'y ait plus trace de composés alcalins.

2° L'anhydride tungstique s'obtient facilement en partant de la scheelite en faisant bouillir le minerai finement pulvérisé avec de l'acide nitrique étendu, la chaux se dissout et l'acide tungstique jaune précipite. On le purifie en le dissolvant dans l'ammoniaque et le reprécipitant par un acide.

La Tungsten and Rare metals Co Limited of Battersea London suit, d'après M. Hadfield, le procédé suivant :

Elle traite des minerais espagnols (wolfram).

Le minerai est d'abord écrasé dans des moulins, puis grillé en présence de carbonate de soude en proportion convenable, pour former du tungstate de soude. Le produit est ensuite lessivé et on précipite, par addition d'acide, l'acide tungstique que l'on sépare au filtre-pressé :

1° On grille le mélange de minerai pulvérisé et de carbonate de soude. Si cette opération est bien conduite, l'extraction du tungstène est totale.

La présence de l'étain et de la silice du minerai nécessite certaines précautions destinées à

empêcher leur dissolution en même temps que celle du tungstate de soude.

2° Le tungstate de soude est dissous dans l'eau et séparé ainsi du fer, de l'alumine, du manganèse, de l'étain et de la silice, puis la solution est traitée par un acide qui précipite l'acide tungstique que l'on lave soigneusement pour éliminer les sels de soude et que l'on sèche.

Des pertes considérables en tungstène peuvent avoir lieu, par la formation d'acide tungstique hydraté qui est soluble et serait entraîné par les sels de soude. On doit aussi éviter la présence du tungstate de soude non décomposé, car il donne lieu, pendant la réduction de l'anhydride, aux cristaux rouges bien connus, que l'on rencontre si fréquemment dans le tungstène métal.

M. F. Jean emploie, pour le traitement du wolfram, le procédé suivant : Pendant une demi-heure, on chauffe au rouge naissant, dans un four à reverbère, le wolfram finement pulvérisé et intimement mélangé avec 3 % de carbonate de chaux et 20 à 30 % de sel marin. Lorsque la masse est refroidie, on la pulvérise et on la fait bouillir pendant un quart d'heure avec de l'acide chlorhydrique, l'acide tungstique reste insoluble. On le purifie par quelques lavages à

l'acide. Les sulfates, carbonates alcalins et le chlorure de calcium peuvent remplacer le chlorure de sodium, dans ce mode d'attaque.

Préparation et production du tungstène. — Les constantes physiques du tungstène métal, d'après les dernières déterminations, sont les suivantes :

Poids atomique . . .	183,60	
Volume // . . .	9,53	
Densité // . . .	105,00	
Poids spécifique . . .	19,26	(Roscoe)
// // . . .	18,70	(Moissan)
Chaleur // . . .	0,033½	(Regnault)
Point de fusion . . .	1500° C.	(Mendeleef)

Comme le chrome, le tungstène n'est pas malléable ni ductile, soit à froid, soit à chaud. Lorsqu'il est pur, il est dur et cassant.

Il ne s'oxyde ni à l'air sec, ni à l'air humide, mais se transforme rapidement en anhydride, lorsqu'il est chauffé au rouge sombre, dans un courant d'air ou d'oxygène.

Son poids spécifique atteint presque celui de l'or, M. Moissan a trouvé 18,7 comme densité du tungstène fondu.

Le tungstène ne se combine pas au soufre à la température de fusion de ce dernier.

Dans une lessive concentrée de potasse

bouillante, il s'oxyde et se transforme en tungstate de potassium.

L'acide azotique l'attaque lentement, l'eau régale rapidement.

Les acides sulfurique et chlorhydrique concentrés ne l'attaquent qu'avec lenteur.

Voici l'analyse-type d'un bon échantillon de tungstène commercial :

Tungstène	97,83 %
Fer	0,54
Silicium	0,49
Carbone	0,34
Calcium	0,67
Soufre, Phosphore, Étain	//
	<hr/>
	99,87

Roscoe obtenait le tungstène métallique en calcinant un mélange intime d'anhydride tungstique et de charbon dans un creuset couvert.

Il l'obtenait aussi par réduction de l'anhydride dans un courant d'hydrogène ou par réduction du chlorure dans la vapeur de sodium.

La poudre métallique ainsi obtenue a une couleur gris clair.

M. E. Defacqz a préparé le tungstène au four électrique, complétant ainsi les résultats obtenus par M. Moissan, par la réduction de l'acide tungstique en présence de charbon de sucre.

M. Defacqz traitait le wolfram de Zinnwald contenant environ 72 % d'anhydride tungstique, par 14 % de charbon de sucre, et chauffait 12 minutes au four Moissan avec un courant de 950 ampères et 50 à 60 volts. Le métal obtenu contenait 92 % de tungstène, 5 % de carbone et 2,5 % de fer.

La scorie contenait environ 11 % d'acide tungstique. M. Defacqz a aussi obtenu plus récemment le tungstène cristallisé, par réduction du bisulfure de tungstène par l'hydrogène.

Le wolfram peut aussi être réduit par le charbon à haute température. Le minerai grillé est traité par les acides dilués, puis lavé à l'eau.

Ce traitement élimine le soufre et l'arsenic.

On sèche ensuite soigneusement, puis on chauffe fortement le minerai purifié, dans un creuset, avec du charbon. Le tungstène est réduit avec formation d'une fonte mangano-ferrugineuse. Cet alliage est employé pour la fabrication des aciers au tungstène.

M. Marcel Delépine a obtenu le tungstène pur en réduisant l'anhydride tungstique par le zinc, à une température inférieure au point de distillation de ce métal.

La densité du métal obtenu est égale à celle du tungstène ordinaire cristallisé. Actuellement,

des conditions mieux étudiées permettent de fabriquer le tungstène au four électrique.

Ferro-tungstènes et aciers au tungstène.

— Dès 1786, les frères de Elhuyar décrivant la séparation du métal tungstène, constatèrent qu'il formait avec la fonte de fer une combinaison cassante, gris blanc.

Berthier découvrit qu'un alliage de 63 % de fer et 37 % de tungstène était plus pâle et plus cassant que la fonte de fer.

Nous voyons, par ces deux faits, que la connaissance des ferro-tungstènes est déjà très ancienne, quoique leurs qualités spéciales aient été longtemps presque totalement inconnues.

Les premières tentatives de fabrication d'acier au tungstène furent faites, d'après Grüner, en 1855, par M. Jacob, propriétaire de mines de wolfram en Autriche, et par le Dr Köeller à Reichramming. Ces deux inventeurs firent breveter leurs procédés en France et remarquèrent les premiers le grain soyeux que communiquait au fer la présence du tungstène.

M. Franz Mayr, de Leoben (Styrie), produisit aussi à cette époque des aciers au tungstène qui purent soutenir la comparaison avec les aciers de Krupp.

Oxland prit un brevet en 1858, pour la fabri-

cation du ferro-tungstène par chauffage au creuset d'un mélange de wolfram et de charbon.

Le produit obtenu était ajouté au fer ou à l'acier fondu.

Mushet, à cette même époque, étudia longuement les alliages de tungstène.

Sous la direction de Jacob et Kœller, des expériences furent faites, par M. von Dietrich, dans ses hauts-fourneaux de Mutterhausen, au four à puddler et par fusion au creuset à la mine de wolfram de Puy-les-Vignes, près Saint-Léonard (Haute-Vienne), en vue de la production de l'acier au tungstène. Cet acier fut essayé au Conservatoire des Arts et Métiers.

En Angleterre, en 1857, Oxland prit un brevet pour la production de l'acier au tungstène.

Mushet, le 12 janvier 1857, breveta un certain nombre de méthodes d'obtention de cet acier et, dans un autre brevet du 18 mars de la même année, il donna une description de son mode de fabrication du ferro-tungstène.

En 1859, il breveta un procédé de production de l'acier au tungstène, par addition de fer décarburé à un alliage de ferro-tungstène et de manganèse. Les produits contenaient de 7 à 12 % de tungstène et 1,5 à 2 % de carbone. Pendant plusieurs années, ces méthodes furent

exploitées secrètement sur une échelle industrielle.

Le ferro-tungstène qu'il employait dans sa fabrication était difficile à obtenir de composition régulière et il dut surmonter de nombreuses difficultés, particulièrement à cette époque où l'industrie métallurgique était régie par un empirisme absolu.

M. Delvaux, en 1860, décrivit, dans la *Revue Universelle des Mines*, un procédé sur la « purification de l'étain et emploi du tungstène pour l'amélioration de l'acier et de la fonte ».

M. Gruner, en collaboration avec M. Lan, publie, en 1861, une description des propriétés de l'acier au tungstène.

En 1865, M. Petin-Gaudet livra à la Compagnie du Chemin de fer de Paris-Lyon-Méditerranée, 40 tonnes de fil d'acier au tungstène, contenant 1,5 % de tungstène, sans que l'attention fût attirée par les propriétés particulières de cet acier.

M. Micolon, de Saint-Etienne, pendant plusieurs années, fabriqua de l'acier au tungstène à 1 et 2 %.

La première application sur une échelle vraiment industrielle paraît être celle que l'on fit, en 1868, à Terre-Noire, dans la fabrication de rails

d'acier contenant 0,5 % de tungstène. Le capitaine Le Guen, dans plusieurs articles des Comptes Rendus de l'Académie des Sciences (1867 et 1869), dit qu'« en laminant les lingots, aucun caractère spécial ne fut remarqué ». Ces rails furent utilisés à la gare de Strasbourg à Paris.

Le Guen expérimenta aussi l'effet du tungstène sur la fonte de fer, en ajoutant 1,5 à 2,5 % de tungstène à la fonte destinée à la fabrication des canons. Les résultats furent très bons.

En 1886, le Dr G. Heppé publia un article sur les *Applications Industrielles du Tungstène* (Stahl und Eisen, 1886). Il observe que non seulement l'acier au tungstène était excellent pour les outils à coupe de toute espèce, tels que ciseaux, mèches, sondes, etc., mais aussi pour les rails, essieux, etc.

Pour les aciers destinés aux outils à coupe, il proposait d'ajouter 7,5 % de wolfram selon la dureté requise, pour les bandages de roues, 2,5 à 5 % et, pour les essieux, 0,5 à 1 %. Il remarqua aussi que l'addition du tungstène était non seulement convenable pour l'acier puddlé, mais aussi pour l'acier Bessemer, et que la qualité de la fonte peut être notablement améliorée par l'addition de 1,5 % de wolfram. La teneur en

wolfram ne doit cependant pas être très élevée autrement l'acier deviendrait cassant.

Nous voyons donc, par cet historique de la fonte et de l'acier au tungstène, que jusqu'à l'époque où nous nous arrêtons, le rôle que joue ce métal en sidérurgie, sans être méconnu, était encore mal étudié. A ce moment intervinrent des recherches conduites d'une façon plus scientifique et les progrès se firent plus rapides. Ce n'est cependant que dans ces dernières années que, sous l'impulsion donnée au contrôle chimique et métallographique par MM. Carnot, L. Guillet, Osmond, Sauveur, Hadfield, Stead, que des résultats merveilleux furent obtenus. La métallurgie du fer et de l'acier, grâce à l'étude scientifique de ces dernières années, est devenue une science des plus intéressantes. Il y a quelque dix ans, M. W. Harbord (de Cooper's Hill) fit des expériences sur l'influence du tungstène sur l'acier doux, en employant de 0,1 à 1,5 % de W. Ces essais furent faits sur un acier provenant d'un convertisseur Clapp-Griffiths, le tungstène étant ajouté à l'acier fondu et les petits lingots obtenus laminés en barres de 0^m,025, lesquelles furent essayées pour allongement, pour laminage et pour soudage.

En 1897, M. le professeur V. Leepin, de Saint-

Pétersbourg, fit un certain nombre d'essais sur les propriétés mécaniques des aciers au molybdène et au tungstène obtenus au four Siemens.

L'acier au tungstène fut obtenu à l'aide de 16 kilogrammes d'acier au procédé basique, 3^{kg},7 de fontes de fer suédoise, 2^{kg},9 de loupes de fer suédoises au charbon de bois, 0^{kg},1 de ferrosilicium et 1^{kg},8 de ferro-tungstène contenant 48 % de tungstène. La trempe à l'huile avait une plus grande influence sur l'acier au tungstène que sur celui au molybdène, mais ce dernier était plus résistant après chauffage et trempe à l'eau.

Les propriétés générales étaient les mêmes, mais l'acier au molybdène se forgeait et se trempait mieux.

Ces essais furent exécutés aux usines Poutiloff et les résultats furent publiés dans le *Russian Mining Journal*, 1897.

M. Bedford, de Sheffield, en 1893, publia un excellent travail sur la production des ferroliaiges intitulé : *Note sur le Tungstène et son emploi dans la fabrication de l'acier*.

L'emploi du tungstène dans la fabrication des balles de fusil fut proposé, en 1882, par le major Mieg de l'armée bavaroise. Il supposait que la plus grande densité de ce métal permettrait de

diminuer le diamètre des balles et d'obtenir ainsi une trajectoire plus tendue.

Le procédé actuellement suivi par M. E. J. Bierman, de Hanovre, pour la fabrication du ferro-tungstène, est le suivant :

Le minerai contenant 10 à 15 % d'anhydride tungstique (scheelite ou wolfram) est pulvérisé, puis mélangé avec la quantité requise de fer, sous forme d'oxyde ou de battitures, 10 à 12 % de charbon de bois, 5 % de verre et 10 à 12 % de quartz pulvérisé. Si le minerai est exceptionnellement riche, on additionne d'environ 5 % de goudron ou de résine. Le mélange est introduit dans des creusets, puis fondu. Le ferro-tungstène se rassemble sous forme de bouton métallique.

M. W. H. Wahl et M. Greene, de Philadelphie, publièrent, en 1892, dans le *Journal of the Franklin Institute*, la relation des expériences qu'ils firent concernant la production du tungstène et ferro-tungstène.

Le poids spécifique de ces ferro-tungstènes variait de 9,3 à 10,14. La fracture montrait parfois une composition irrégulière.

La Tungstene and Rare metals Co obtient le tungstène métal en partant de l'anhydride tungstique, dont nous avons décrit la fabrication plus haut.

L'anhydride tungstique sec est mélangé avec du charbon et soumis dans des creusets à une haute température pour la réduction en métal. Cette opération bien conduite ne donne lieu à aucune perte.

On a essayé de produire le ferro-tungstène par l'aluminothermie (procédés H. Goldschmidt, d'Essen), mais on constata qu'il se produisait une perte importante d'anhydride tungstique par volatilisation.

Les principales impuretés du tungstène métal sont le carbone, le fer, l'étain, l'anhydride tungstique, les sels de soude et la silice. Quelques échantillons peuvent contenir jusqu'à 10 à 15 % d'impuretés. Les échantillons bien purifiés atteignent jusqu'à 96 % de tungstène.

Pendant de nombreuses années, l'addition du tungstène employé à Sheffield pour la production des aciers auto-trempants, se faisait, soit directement à l'aide de l'oxyde, soit à l'aide de poudres métalliques à base de tungstène. Depuis les progrès obtenus dans la fabrication du tungstène métal et des ferro-tungstènes, on emploie couramment ces derniers produits. En ce qui concerne les poudres de tungstène, l'incertitude qui régnait il y a quelques années, dans la régularité des aciers au tungstène, venait particu-

lièrement des quantités variables et parfois très considérables de carbone et d'oxyde que contenaient ces produits.

Grâce à l'emploi des ferro-tungstènes, les résultats obtenus actuellement sont bien supérieurs. La fabrication de certains aciers à outils n'est pas altérée par la teneur en carbone des produits à base de tungstène, mais pour certains autres, il est absolument nécessaire d'employer des ferro-tungstènes ne contenant que très peu de carbone. Il est donc nécessaire de surveiller activement et de contrôler sérieusement la fabrication des ferro-tungstènes, servant de base à ces aciers spéciaux.

Les produits à base de tungstène (poudres de tungstène, ferro-tungstènes) sont incorporés et mélangés par fusion avec l'acier.

M. Guillet, continuant l'étude des divers aciers spéciaux, a publié dernièrement un remarquable travail d'ensemble sur les recherches savantes qu'il a exécutées sur les aciers au tungstène, au molybdène, au vanadium et au titane.

Nous ne citerons que les conclusions de ces diverses études, laissant au lecteur le soin de se reporter, pour les détails, aux travaux originaux.

M. Guillet divise les aciers au tungstène en deux groupes principaux ;

1^{er} Groupe. *Aciers perlitiques*. — Ces aciers ont des propriétés analogues à celles des aciers au carbone, mais à même pourcentage de carbone, possèdent, d'une part, une charge de rupture, une limite élastique et une dureté d'autant plus élevée et, d'autre part, des allongements, des strictions et une résistance au choc d'autant plus faible que la teneur au tungstène est plus forte.

Ces aciers sont atteints par la trempe, dans le même sens que les aciers ordinaires, mais les aciers faiblement carburés sont d'autant moins transformés que leur teneur en tungstène est plus élevée.

Le recuit les adoucit.

2^e Groupe. *Aciers à carbure double*. — Ils sont proportionnellement variables avec la teneur en carbone. La résistance au choc est constante (5 à 6 kilogrammes).

Généralement, ils possèdent des charges de rupture et des limites élastiques plus faibles que les aciers à perlite à même teneur en carbone.

La trempe à 850° C. les transforme en une martensite très fine, mais quand la teneur en tungstène est suffisamment grande, il subsiste après la trempe du carbure double.

Enfin, certains de ces aciers possédant les plus

faibles teneurs en tungstène, prennent superficiellement la trempe à l'air.

M. Hadfield, dans l'intéressant travail que nous avons déjà cité, étudie les aciers au tungstène en employant un ferro-tungstène ayant la composition suivante :

Carbone	= 2,87	Manganèse	= 1,30
Silicium	= 0,75	Chrome	= 0,16
Soufre	= 0,05	Fer	= 13,40
Phosphore	= 0,02	Tungstène	= 79,50

Ce ferro-tungstène fut incorporé dans un acier pauvre en carbone, de manière à obtenir une série d'éprouvettes dont la teneur en tungstène oscillait entre 0,10 % et 16,18 %. La teneur en carbone oscillait entre 0,13 % et 0,78 %. Le manganèse de 0,22 à 0,27.

L'aspect caractéristique soyeux de la fracture de l'acier au tungstène a été longtemps sa marque spéciale.

M. Hadfield a constaté que cet aspect particulier était dû à la présence du carbone combiné au tungstène. En effet, dans les éprouvettes pauvres en carbone, cette apparence soyeuse ne se constate pas.

Le forgeage est moins facile que pour les aciers sans tungstène à égalité de teneur en

carbone. Les éprouvettes ne purent être soudées. La résistance et la limite d'élasticité croissent lentement avec la teneur en tungstène, la ductilité diminue.

Au point de vue magnétique, les essais de MM. Brown, Barret et Hadfield (*Sur la conductibilité électrique et la perméabilité magnétique de différents alliages de fer*, paru dans les *Scientific transactions of the Royal Dublin Society*, 1900) démontrent que la perméabilité magnétique des aciers est diminuée par le tungstène, moins cependant que par la présence de beaucoup d'autres métaux et la force coercitive est augmentée ; 15 % de tungstène réduisant moins la conductibilité du fer que 1 % de carbone, silicium ou aluminium. Le tungstène a été utilisé particulièrement pendant nombre d'années, dans la fabrication des aciers dits *auto-trempants*. Le pourcentage de tungstène dans de tels aciers oscille ordinairement entre 5 et 8 % et la teneur en carbone entre 1,5 et 2,30 %.

Voici la composition d'un certain nombre de ces aciers :

Les deux premiers étant de la marque bien connue Mushet.

Analyses d'aciers auto-tremnants

Marques	Carbone	Silicium	Soufre	Phosphore	Manganèse	Tungstène
Mushet	2,30	1,05	//	//	2,57	6,12
Mushet	2,00	1,60	0,02	0,04	1,72	8,22
//	2,05	0,79	0,04	0,04	2,30	8,04
//	1,67	0,33	//	//	2,53	5,74
//	2,35	0,15	//	//	3,38	11,02

Les aciers suivants peuvent se tremper dans l'eau comme les aciers ordinaires :

Carbone	Silicium	Soufre	Phosphore	Manganèse	Tungstène
1,60	0,06	0,07	0,02	0,46	3,43
1,80	0,06	0,03	0,02	0,51	1,27
1,20	0,07	traces	0,00	0,50	2,38

Ces derniers ne possèdent aucune supériorité marquée sur les aciers spéciaux à outils.

Ils ressemblent en quelque sorte aux aciers à tungstène employés pour les aimants et qui ont ordinairement la composition suivante :

Carbone 0,50 %, manganèse 0,60 %, tungstène 4,50 %. En 1900, MM. Taylor et White, de

Bethléem (États-Unis), exposèrent des aciers à coupe rapide, qui contenaient du tungstène et du chrome. Depuis cette époque, la teneur en tungstène dans ce genre d'aciers a été élevée jusqu'à 15 et 20 $\%$, avec addition de chrome, et avec une teneur en carbone de 0,70 $\%$, ce qui est remarquable pour des aciers à outils.

M. Osmond a fait une série d'études intéressantes sur le traitement par la chaleur des aciers au tungstène et sur l'influence de la température à laquelle sont portés les aciers, ainsi que sur l'effet du refroidissement sur ces aciers.

Nous donnons ci-dessous la composition de types d'aciers chrome-tungstène de la marque Taylor-White, l'un destiné à la coupe des aciers doux ou de la fonte grise, l'autre pour les aciers durs.

Corps dosés	Aciers doux	Aciers durs
Tungstène.	8,50 $\%$	8,50 $\%$
Chrome.	3,00	4,00
Carbone	0,75 à 1,00	1,25

Les outils faits avec ces aciers conservent leur tranchant, même à la température du rouge.

Par sa méthode d'observation, M. Osmond a

permis de connaître presque exactement les moyens de produire la dureté requise dans les aciers à coupe rapide.

L'article de M. Hadfield est enrichi de deux graphiques des courbes calorifiques des aciers au tungstène (marque Mushet et marque Alleward), exécutés par M. Osmond, et montrant le déplacement de leur point critique. M. Charpy a étudié l'acier au tungstène en utilisant la méthode Grenet-Charpy basée sur la mesure des dilatations des alliages aux hautes températures. Les résultats observés paraissent faire supposer que, dans les aciers au tungstène, particulièrement dans les aciers au chrome et au tungstène, il se forme des composés complexes, tels que des carbures doubles de tungstène et de chrome, semblables à ceux récemment décrits par M. Moissan et que ces composés se transforment beaucoup plus lentement que le carbure de fer pur.

La caractéristique remarquable du tungstène est donc la propriété qu'il possède de donner, avec un acier à teneur en carbone déterminée, des aciers à outils, dits *auto-trempants*, pouvant supporter une très forte élévation de température, sans perdre de leur dureté et pouvant durcir à l'air après forgeage, sans avoir recours

aux procédés de trempe ordinaires, à l'eau, à l'huile ou avec des dissolutions spéciales.

On a pu ainsi avec certains outils travailler du fer, l'outil étant rouge, sans que ce dernier se détrempe. C'est donc une très précieuse qualité et qui ouvre un champ sans bornes au tungstène dans cette fabrication spéciale.

CHAPITRE IX

—

PRODUCTION ET MARCHÉ DES MINÉRAIS DE TUNGSTÈNE

Les minerais de tungstène ne contiennent généralement que 5 à 8 % de tungstène métal. Pour être marchands, il faut les amener par enrichissement à une teneur de 50 à 70 % d'anhydride tungstique et aussi purs de phosphore et de soufre que possible.

Les principaux gisements de ces minerais se trouvent aux États-Unis, au Canada, en Australie et Nouvelle-Zélande, en Grande-Bretagne, en Saxe, en Bohême, en Espagne et au Brésil.

La consommation mondiale annuelle de ce métal est assez difficile à estimer. Elle peut s'élever à 7 ou 800 tonnes. Les États-Unis, qui en exportent en Europe, produisent environ chaque année de 3 000 à 5 000 tonnes de minerai

brut, ce qui correspond à environ 200 à 350 tonnes de concentrés à 50,65 %.

En 1902, les États-Unis ont fabriqué 35 670 kilogrammes de tungstène métal, 6 090 kilogrammes de ferro-tungstène et 1 586 kilogrammes d'anhydride tungstique ou de tungstate de soude.

Les 9/10 de la production des minerais de tungstène sont convertis en ferro-tungstène, ou sels de tungstène en Allemagne. Hambourg et Paris monopolisent presque le marché du tungstène et des minerais rares.

Les prix actuels à New-York sont de 1,25 dollar par livre pour le tungstène métal produit au four électrique et contenant 99 %, de tungstène et de 0,45 dollar pour le ferro-tungstène à 37 %. A Paris, l'unité vaut, pour ce dernier, 9 francs.

Le minerai se vend à Paris, pour le wolfram, 35 francs l'unité et, pour la scheelite, environ 29 francs.

A New-York, le minerai se vend 35 francs l'unité d'anhydride tungstique aux conditions suivantes : teneur moyenne, 60 % d'anhydride tungstique avec, au maximum, 0,25 % de phosphore et 0,01 % de soufre.

Pour les qualités supérieures, on paye jusqu'à

37^{fr},50 pour l'unité. On stipule en général, paiement de 90 % comptant f.o.b. à New-York, les 10 % restant payables à un mois en prévision de différend possible entre l'acheteur et le vendeur et pour donner ainsi le temps nécessaire à un arbitrage. Les prix des minerais de tungstène ont été soumis à de nombreuses fluctuations, ils sont actuellement élevés.

D'après MM. Steinhart et Vogel, directeur de la Tungsten and Rare Metals C°, les prix en schellings par unité d'acide tungstique de 1901 à août 1903 ont été les suivants : 9,0 ; 8,0 ; 7,0 ; 6,0, puis ils ont remonté au commencement de 1902 pour atteindre 10,0 à la fin de cette même année. Ils sont actuellement de 18,9 schellings.

Devant l'augmentation et malgré l'irrégularité des demandes, la production des divers gisements étant limitée, les cours des minerais de tungstène suivent une marche régulièrement ascendante.

La production du Queensland (Australie), de 1894 à fin 1903, est estimée à 947 tonnes.

Vers le milieu de 1903, le wolfram était vendu sur place, dans le Queensland nord, à 725 francs par tonne et fin 1903 à 1 250 francs. Depuis cette époque, il est monté à 3 500 francs. Ces fluctua-

tions énormes démontrent qu'à vrai dire, le marché des minerais de tungstène n'existe encore pas, de fortes demandes pouvant avoir une répercussion colossale sur les prix de ces minerais.

CHAPITRE X

—

APPLICATIONS DU TUNGSTÈNE ET DE SES PRODUITS

La principale application du tungstène est celle que nous avons développée précédemment ; c'est-à-dire la fabrication des aciers à outils, particulièrement des aciers à outils à coupe rapide dits *auto-trémpants*, car nous avons vu que l'addition d'une certaine quantité de tungstène à un acier contenant du chrome ou du manganèse a pour résultat de le rendre *auto-trempant*, c'est-à-dire que malgré l'élévation considérable de température à laquelle il est soumis, il ne perd que fort peu de sa dureté.

Quelques aciéries préconisent les aciers à faible teneur en tungstène comme acier à ressorts. D'après M. Guillet, ils sont moins bons que les aciers au silicium et coûtent beaucoup plus cher.

Une application convenable pour les aciers au tungstène, basée sur la grande densité de ce métal; serait celle des projectiles, ce qui permettrait, en diminuant leur section, d'augmenter la tension de la trajectoire.

L'alliage tungstène-aluminium (*partinium*) est employé dans la fabrication des automobiles, des canots légers, etc., partout où l'on désire allier la légèreté à une grande résistance.

Le *platinnoïde* est aussi un alliage de tungstène contenant environ 60 % de cuivre, 25 % de zinc, 14 % de nickel et 1 à 2 % de tungstène. Sa résistance spécifique est d'environ 41 microhms.

Les applications industrielles des tungstates sont assez nombreuses.

Le tungstate de soude $\text{Na}^2\text{WO}^4 + 2\text{H}^2\text{O}$ et le tungstate d'ammoniaque sont employés en dissolutions pour imprégner et rendre ininflammables des tissus de coton, de laine, le bois, etc.

Cette application qui date de longtemps fut proposée par Versmann et Oppenheim.

La réduction des tungstates alcalins, par fusion avec de l'étain, donne des composés particuliers extrêmement curieux, de différentes couleurs, ayant un éclat métallique et que l'on a nommés *bronze de tungstène*.

Les polytungstates sont plus avantageux pour

cette fabrication, et après leur fusion avec l'étain, on les traite d'abord par la soude caustique, puis par l'acide chlorhydrique.

Wright fondait, dans un creuset de porcelaine, le bitungstate de soude cristallisé ou le sel obtenu en mélangeant ensemble deux équivalents d'anhydride tungstique et un équivalent de carbonate de soude. Dans la masse fondue, il introduisait un seul petit morceau d'étain. Il se formait aussitôt à la surface du métal de beaux cristaux bleus, qui bientôt remplissaient toute la masse. Parfois les cristaux étaient d'une belle couleur pourpre.

Philippe a reconnu que la composition de ces bronzes de tungstène ainsi que leur couleur est susceptible de grandes variations. Il en a préparé par la méthode Wright de couleur jaune d'or, orangée, pourpre et bleue. Les bronzes jaune et orangé sont cubiques, le pourpre est cubique ou amorphe, le bleu est prismatique.

La nature du produit dépend de l'acidité du tungstate alcalin, de la quantité d'étain, de la température et de la durée de la chauffe.

La variété bleue s'obtient en fondant, pendant peu de temps, trois équivalents d'acide tungstique et un équivalent de carbonate de soude avec de l'étain ou en électrolysant le tungstate acide de

soude fondu. La variété rouge pourpre, en maintenant en fusion tranquille de l'étain avec un tungstate de soude, renfermant un équivalent de soude pour trois d'acide tungstique.

On passe d'un type à l'autre en ajoutant ou en retranchant de l'acide tungstique.

Le produit appelé *bronze Magenta* est obtenu en ajoutant de l'anhydride tungstique à de la potasse, jusqu'à saturation, puis on chauffe doucement dans un courant d'hydrogène, et on fait digérer successivement avec de l'acide chlorhydrique, de la potasse et de l'eau. On obtient ainsi des petits cristaux violets à éclat cuivré donnant, sous le brunissoir, une couleur bleu violet ayant un bel éclat.

Le *bronze Saffron*, qui est le sel de soude, se prépare comme le sel de potassium. Il forme de beaux cristaux cubiques, dorés, qui sont inattaquables par les acides ou les alcalins, sauf par l'acide fluorhydrique.

Le tungstate de soude est aussi employé en teinture au lieu et place du stannate de soude, comme mordant, spécialement pour la laine et la soie, et aussi pour la décoloration de l'acide acétique et des acétates préparés à l'aide d'acide pyroligneux. On l'emploie aussi dans l'épauillage des fibres brutes.

APPLICATIONS DU MÉTAL ET DE SES PRODUITS 139

Le tungstate de plomb, obtenu par précipitation du tungstate de soude, par l'acétate de plomb, les tungstates de zinc et de baryum, particulièrement ce dernier, peuvent être employés en peinture comme succédanés du blanc de plomb.

Le tungstate de chaux est aussi employé dans la fabrication des écrans fluorescents pour la radioscopie.

CHAPITRE XI

—

MOLYBDÈNE

HISTORIQUE

Minéraux et minerais du Molybdène. — Le molybdène fut découvert par Scheele, le grand chimiste suédois, en 1778, dans un minerai que l'on avait confondu jusqu'alors avec le graphite.

Ce minerai était un sulfure de molybdène, la *molybdénite*, dont le grillage au contact de l'air donna à Scheele un oxyde métallique volatil à haute température.

En 1782, Hjelm, chimiste suédois, en retira un métal qu'il baptisa *molybdène*, du nom grec du graphite (μόλυβδαινα). L'oxyde de Scheele fut baptisé acide molybdique.

Parmi les trois métaux que nous étudions dans cet ouvrage, le molybdène paraît être le moins répandu dans la nature, ses deux minerais les plus importants étant la *molybdénite* et la *wulfénite*.

Depuis que le molybdène est appliqué sur une échelle industrielle, dans la métallurgie du fer et de l'acier, les demandes se sont multipliées et ont donné, par suite, une vive impulsion à la prospection de ses différents minerais, particulièrement de la molybdénite, qui est presque le seul minerai de molybdène exploité.

Durant ces dernières années, les États-Unis ont utilisé la totalité de leur production, qui provient principalement de l'Arizona, du Colorado et du New-Mexico et ont aussi importé du minerai de Norvège et du Canada.

Molybdénite. — La molybdénite, qui est un sulfure de molybdène MoS_2 , ressemble en apparence au graphite, dont elle s'en distingue par la trace bleu grisâtre qu'elle laisse sur le papier, tandis que le graphite laisse une trace noirâtre. L'essai du grillage et du sulfate anhydre permet aussi de facilement la distinguer.

Sur de la porcelaine, la molybdénite donne une trace vert olive foncé, et le graphite une trace grise.

Elle se rencontre dans les terrains granitiques, quartz (Colombie anglaise), les micaschistes, etc.

On la trouve disséminée à travers ces roches en petites veines, en mouches ou en minces feuilletés aplatis.

Dans quelques gisements, la molybdénite est partiellement transformée en *molybdite* (MoO_3), particulièrement dans le voisinage de Telluride (Colorado). Cette province des États-Unis est extrêmement fertile en minéraux rares et c'est là que fut découvert, en 1899, par notre compatriote M. Charles Poulot, ce minéral curieux, la *carnotite*, qui est un vanadate d'uranium et de potassium ($2\text{U}^{2}\text{O}^3 \cdot \text{V}^2\text{O}^5 \cdot \text{K}^2\text{O} \cdot 3\text{H}^2\text{O}$).

On a reconnu des gisements de molybdénite, en France, en Norvège, en Suède et particulièrement en Australie (Queensland). Avant la guerre russo-japonaise, les États-Unis recevaient d'assez bon minerai du Japon.

Les gisements américains, assez nombreux, se trouvent dans les comtés de Routt et de Gunnison (Colorado), dans les États de Washington, New-Hampshire, Vermont, Massachussets, etc. Près de Cooper, comté de Washington (Me), l'American Molybdenum C^o exploite un dépôt de MoS^2 et y possède une usine d'enrichissement.

Un gisement de MoS^2 est exploité à Climax (Col.) sur le versant Nord des Bartlett Mountains. On en trouve aussi à Ophir et près de Dillon (Montana). Les mines de la Crown Point Min. C^o dans le comté de Chelan (Washington) ont

produit des groupes de cristaux pesant jusqu'à 150 kilogrammes.

Dans l'Australie de l'Ouest, à Clackline, Coolgarlie, on rencontre de la molybdénite à 60 % de molybdène.

Le Queensland, en 1903, en a produit 11 tonnes.

La molybdénite du Canada se rencontre mélangée à de la pyrite, de la chalcopryrite et de la pyrite magnétique. Elle contient parfois de l'or.

On a découvert de la molybdénite en quantités considérables à Rencontre, Fortune Bay (Terre-Neuve).

Certains échantillons canadiens contiennent jusqu'à 50 % de pyrite magnétique, 10 % de pyrite mélangée à de la calcite, du mica noir, du quartz, du pyroxène, etc., avec 6,5 % de molybdénite.

Ces molybdénites canadiennes sont enrichies par une série d'opérations que nous décrirons plus loin, triage à la main, tamisage, etc.

La molybdénite se rencontre aussi associée à l'étain, au tungstène, au bismuth, dans des pegmatites stannifères.

Pour être marchand, le minerai doit contenir au moins 45 % de molybdène et, après concentration, de 50 à 60 %. Il doit être pur, autant que possible de cuivre.

Analyses de Molybdénite

Corps dosés	Saxe	France	Ontario	Minerai du Canada
Soufre	40,4	39,00	38,34	23,00
Molybdène	59,6	60,00	58,56	24,20
Silice.	"	0,40	0,32	35,00
Fer	"	0,75	0,79	12,00
Cobalt	"	"	"	1,00
Bismuth.	"	"	"	0,19
Arsenic.	"	"	"	1,80
Chaux-Magnésie	"	"	"	2,30
Plomb-Cuivre.	"	"	"	trace

Le minerai du Canada, cité dans le tableau ci-dessus, tenait 125 grammes d'or et 36 grammes d'argent à la tonne.

Cet échantillon provenait de la mine Giant-Rossland Camp (Colombie anglaise).

Wulfénite. — Après la molybdénite, vient, comme importance, la *wulfénite*, qui est un molybdate de plomb, mais beaucoup plus rare.

On le rencontre sous forme de cristaux jaune cire, verdâtres, grisâtres, à éclat résineux, ou sous forme massive.

Il se trouve en petite quantité dans la mine de plomb de Southampton (Mass.), à la mine Wheat-

ley près de Phœnixville, et dans les États de Nevada, d'Arizona et du Nouveau-Mexique. Il n'est pour ainsi dire pas exploité commercialement.

On a découvert de la wulfénite à la Troy Manhattan Copper C^o à Troy (Arizona) et à la mine Mammoth, même province.

CHAPITRE XII

RECHERCHE ET DOSAGE DU MOLYBDÈNE. ANALYSE ET CARACTÉRISATION DES MINÉRAIS DE MOLYBDÈNE.

ANALYSE DU MOLYBDÈNE MÉTAL DES FERRO-MOLYBDÈNES ET DES ACIERS AU MOLYBDÈNE.

On connaît quatre oxydes du molybdène :

Le protoxyde de molybdène, MoO ;

Le sexquioxyde de molybdène, Mo_2O_3 ;

Le bioxyde, MoO_2 ;

L'anhydride molybdique, MoO_3 .

Le protoxyde de molybdène (MoO) est brun, très avide d'oxygène, insoluble dans les acides non oxydants et dans les solutions alcalines. Les oxydants le transforment en acide molybdique, MoO_3 .

Le bioxyde de molybdène (MoO_2), est insoluble dans l'eau, les acides non oxydants et les alcalis.

Les oxydants le transforment en acide molybdique comme le protoxyde.

L'acide molybdique (MoO^3), est blanc léger, souvent en écailles cristallines d'un blanc faiblement jaunâtre ou verdâtre. Il fond au rouge sombre en un liquide jaune, se prenant en une masse cristalline. Se vaporise au rouge, dans un creuset ouvert, avec perte de poids sensible, par volatilisation. En creuset fermé, il faut atteindre le rouge vif. Se réduit facilement par l'hydrogène et par le charbon à l'état d'oxyde inférieur (bioxyde ou protoxyde). Est soluble dans l'acide chlorhydrique (Brearley et Ibbotson). Soluble facilement dans l'ammoniaque et les alcalis caustiques.

Les dissolutions chlorhydriques de MoO^3 se réduisent facilement. L'acide sulfurique les colore immédiatement en bleu, puis en vert. Le cuivre, le zinc, l'amalgame de potassium, les matières organiques agissent de même.

L'acide molybdique se comporte comme un acide énergique avec les bases un peu fortes.

Les molybdates alcalins et d'ammoniaque sont très solubles dans l'eau. Les molybdates de calcium, baryum, zinc, plomb, argent et mercurieux sont extrêmement peu solubles.

Les molybdates alcalins et d'ammoniaque, en

MINÉRAUX DU MOLYBDÈNE

Nom du minéral	Variétés synonymes	Densité	Dureté	Forme cristalline	Couleur	Formule	Habitat
Molybdénite . . .	Molyb- dänglanz	4,44-4,8	1 à 1,5	Hexagonale régulière	noir gris	MoS ₂	granite-gneiss- syénite
Molybdite . . .	Molyb- denocre	4,49-4,5	1 à 2	Prisme orthorhomb.	jaunâtre	MoO ₃	granite-gneiss- syénite
Wulfénite . . .	Mélinose	6,3-6,9	3	"	jaune cire	Pb.MoO ₄	"
Molybdoferrite . . .	"	"	"	"	noire	Molybdate de fer	"
Molybdurane . . .	"	"	"	"	jaune	Molybdate d'urane	"
Péteravite . . .	"	"	"	"	"	Molybdate fer et cobalt	"
Powellite . . .	"	"	"	"	"	Molybdate de chaux	"
Belonesite . . .	"	"	"	"	"	Molybdate de magnésie	"
Islémannite . . .	"	"	"	"	"	"	"

présence des acides phosphorique, arsénique, silicique, en liqueur nitrique, donnent lieu à la formation de précipités jaunes, phosphomolybdates, arséniomolybdates, silicomolybdates.

Hydrogène sulfuré. — Ce réactif, dans les solutions de molybdates, rend la liqueur plus ou moins rouge selon sa teneur en molybdène, en donnant lieu à la formation d'un sulfomolybdate.

Les molybdates métalliques sont décomposés par les sulfures alcalins, avec formation du sulfosel de molybdène et d'un sulfure métallique.

Dosage du molybdène. — On dose le molybdène :

1° Sous forme de sulfure (MoS_3) correspondant à 49,99 % Mo.

2° Sous forme d'anhydride (MoO_3) correspondant à 75,02 % Mo.

3° Sous forme de molybdate de plomb (PbMoO_4) correspondant à 26,16 % Mo.

4° Sous forme de molybd. de baryum (BaMoO_4) correspondant à 32,32 % Mo.

Si le molybdène se trouve sous forme de molybdate alcalin ou ammoniacal on peut procéder par :

1° Précipitation sous forme de *molybdate mercurieux*. Pour cela, on neutralise l'alcali libre par AzO^3H et, après quelques minutes de repos,

on ajoute du nitrate mercurieux, dont nous avons donné la préparation à la p. 92.

On recueille le précipité, on le lave à l'eau contenant un peu de nitrate mercurieux.

On sèche, on détache autant que possible le précipité du filtre que l'on incinère à part.

On mélange le précipité et les cendres du filtre avec une quantité pesée de litharge calcinée et on calcine sous une hotte pour chasser le mercure ; l'excès de poids donne la quantité d'acide molybdique combinée au plomb.

2° Précipitation sous forme de *molybdate de plomb*. Nous décrivons longuement cette méthode à propos du dosage du molybdène dans les aciers à la p. 155. Cette méthode est une des plus exactes.

3° Précipitation sous forme de *molybdate de baryte*. On neutralise le filtrat des molybdates alcalins par AzO^3H . La solution se colore en vert foncé. On fait bouillir et on ajoute à chaud quelques gouttes d'eau oxygénée, dont on chasse l'excès par l'ébullition. On ajoute du chlorure de baryum, on filtre, on calcine et on pèse.

Analyse de la molybdénite. 1° *Méthode de Rivot*. — On attaque 1 à 2 grammes par l'eau régale, Quand tout est dissous, on neutralise par

l'ammoniaque et on ajoute du sulfure d'ammonium qui dissout tout le molybdène.

S'il y a un résidu de sulfures, on le recueille et on l'analyse. Le sulfosel est précipité par un acide. On recueille et on pèse le sulfure de molybdène.

2° Par fusion au *mélange oxydant* ou en présence de *soude caustique et de peroxyde de sodium*. On fond avec 5 à 6 parties de mélange oxydant ou 3 parties d'un mélange à 3 pour 1 de soude caustique et de peroxyde. On chauffe doucement le fond du creuset en le maintenant au rouge pendant 20 minutes. On reprend par l'eau. On neutralise par l'acide chlorhydrique, puis on rend légèrement ammoniacal. On filtre s'il y a de la silice. On acidule faiblement par l'acide chlorhydrique et on précipite par l'acétate de plomb et une quantité suffisante d'acétate d'ammoniaque pour détruire HCl libre. On chauffe à l'ébullition. On laisse reposer et on filtre. On pèse sous forme de molybdate de plomb. Si besoin est, on fait la séparation du tungstène comme il est dit à la p. 156.

Analyse de la wulfénite.—Le minerai, finement pulvérisé, est mis à digérer avec de l'acide nitrique, puis on sursature par l'ammoniaque et on ajoute du sulfure d'ammonium. Après di-

gestion, on filtre, on lave avec de l'eau contenant un peu de sulfure d'ammonium, les sulfures de plomb, cuivre, fer, etc., pouvant contenir de la silice, etc.

La solution est additionnée d'acide nitrique dilué qui précipite le sulfure de molybdène.

Séparation de l'acide molybdique et des oxydes métalliques. — On peut opérer : 1° au moyen d'une digestion, en présence du sulfure d'ammonium, dans lequel le molybdène est soluble sous forme de sulfosel, la dissolution étant rendue ammoniacale.

Dans la dissolution contenant le sulfosel, on précipite le sulfure de molybdène par un acide dilué.

La wulfénite pulvérisée finement peut être ainsi traitée.

Si la combinaison molybdique est indécomposable par les acides ou le sulfure d'ammonium, on la fond dans un creuset de porcelaine, avec six fois son poids d'un mélange à parties égales de soufre et de carbonate de soude. On reprend par l'eau la masse fondue et on précipite le sulfure de molybdène existant sous forme de sulfosel par un acide dilué.

Les combinaisons molybdiques insolubles dans les carbonates alcalins peuvent être fondues

avec 3 parties de carbonate de soude. On reprend la masse fondue par l'eau qui dissout le molybdate alcalin et on précipite sous forme de molybdate mercurieux, par le nitrate mercurieux ou sous forme de molybdate de plomb.

Si la liqueur est colorée en vert par un peu de manganèse, on ajoute un peu d'eau oxygénée ou de peroxyde de sodium.

Caractères des minéraux du molybdène.

— La molybdénite (MoS_2) chauffée sur un fragment de charbon de bois, dégage une forte odeur d'acide sulfureux, pendant que le charbon se recouvre d'une couche d'acide molybdique, jaune à chaud et blanc à froid. A la loupe, on peut voir les petits cristaux foliacés de l'anhydride molybdique.

Cet enduit d'acide molybdique, au contact de la flamme réductrice, devient bleu.

La molybdénite est infusible au chalumeau.

Une réaction extrêmement sensible et qui permet de déceler $\frac{1}{100}$ de milligramme de molybdène consiste à prélever un peu du sublimé d'acide molybdique ou bien à griller un peu de minerai dans une capsule de porcelaine, à ajouter quelques gouttes d'acide sulfurique concentré, puis à chauffer jusqu'à *presque totale disparition* des vapeurs d'anhydride sulfurique. On

laisse ensuite *complètement refroidir* et on souffle avec l'haleine à plusieurs reprises sur la capsule, il se développe immédiatement ou au bout de quelques minutes une *magnifique coloration bleue*.

La présence de l'acide titanique et de l'acide tungstique ne gêne pas. Avec l'acide vanadique, on obtient une coloration plus ou moins verte, suivant la teneur en molybdène.

Dosage du molybdène dans les fers et aciers. — Dans le cas d'un métal ne contenant ni tungstène, ni vanadium, on peut employer le procédé suivant : On dissout 2 grammes de l'échantillon dans HCl, on oxyde avec AzO^3H ou avec du chlorate de potassium et on neutralise presque tout l'acide libre, par le carbonate de soude ou la soude caustique. On doit prendre soin de ne pas produire une solution rouge (hydrate dissous) ou un précipité (molybdate basique). S'il y a du tungstène ou si l'on suppose que tout le molybdène est précipité, on filtre et on met le filtre et son contenu dans un flacon contenant 30-40^{cm3} de solution binormale de soude caustique, en plus de ce qui est nécessaire pour la précipitation totale du fer. Cette quantité est facile à calculer, si la totalité de l'acide libre a été neutralisée, puisque 1 gramme de fer à l'état

de chlorure ferrique exige 54 centimètres cubes de NaOH normale pour sa précipitation. On chauffe à l'ébullition la solution de soude caustique contenant le filtre et on continue à chauffer, en agitant. Le molybdène est alors dissous, on étend à 500 centimètres cubes, on en filtre 250 centimètres cubes, qu'on neutralise par HCl, en laissant un excès net d'acide. On ajoute ensuite un excès de solution d'acétate de plomb et plus qu'il n'est nécessaire d'acétate d'ammoniaque pour détruire HCl libre. On chauffe à l'ébullition, on laisse reposer, on filtre, on lave à l'eau chaude, on calcine et on pèse sous forme de molybdate de plomb.

Tant qu'il n'y a qu'une quantité inférieure à 20 % de nickel, chrome ou manganèse, cette séparation du fer est exacte (Brearley et Ibbotson). Ces métaux sont précipités avec le fer.

La méthode au molybdate de plomb, due à Chatard, est très commode et très exacte.

Le molybdate de plomb est facile à laver, ce qui permet d'éliminer complètement les sels de cuivre, nickel, cobalt, manganèse, zinc, magnésium, mercure, etc.

Lorsqu'on se trouve en présence de sels de baryum, calcium, strontium, uranium, arsenic,

cadmium et aluminium, on ajoute un excès d' HCl à la solution, puis ensuite l'acétate de plomb. On détruit le précipité qui peut se former en ajoutant davantage d' HCl , puis on chauffe à l'ébullition et on ajoute une plus grande quantité d'acétate d'ammoniaque qu'il n'est nécessaire pour détruire l'acide chlorhydrique libre ; le précipité formé est granuleux et facile à laver.

Dans les solutions impures, quand il se forme de volumineux précipités, on les purifie par redissolution dans HCl du molybdate de plomb calciné, puis reprécipitation.

Nous conseillons aussi la filtration du précipité de molybdate de plomb, sur un creuset de Gooch garni d'amiante lavée aux acides chlorhydrique et sulfurique.

Séparation du tungstène et du molybdène (Brearley et Ibbotson). — La séparation des deux oxydes du mélange de leurs sels de plomb peut se faire comme suit :

Les sels de plomb calcinés sont dissous dans HCl ; on ajoute quelques gouttes d' AzO^3H et on évapore à sec. On ajoute 100 à 200 centimètres cubes HCl étendu (1 : 4) et on fait bouillir. On sépare l'anhydride tungstique par filtration. Quand il y a un peu d'anhydride tungstique

adhérant au vase, on le redissout dans quelques gouttes d'ammoniaque et on absorbe avec un peu de papier filtré que l'on calcinera avec l'anhydride obtenu d'autre part.

Le molybdène est reprecipité du filtrat avec l'acétate de plomb.

Méthode Bazin.— On dissout 5, 10 ou 20 grammes de métal dans 100 centimètres cubes, AzO^3H , au bain-marie, puis on évapore au bain de sable, jusqu'à siccité. On reprend par 100 centimètres cubes HCl ($D = 1,19$), au bain-marie, en chassant l'excès d' HCl . On filtre dans un vase de 1500 centimètres cubes, on lave à 1000 centimètres cubes, on chauffe à $80^{\circ}C$. et on fait passer pendant une heure un courant d' H^2S . Le molybdène se précipite sous forme de sulfure. On laisse reposer 12 heures, on filtre, on lave avec de l'eau sulfhydrique chlorhydrique. On évapore le filtrat à $1/2$ volume et on traite de nouveau par H^2S comme contrôle. On enlève le précipité du filtre, et on traite par le sulfure d'ammonium chaud, puis par l'eau chaude.

Le filtre est calciné modérément dans un creuset de porcelaine et traité avec un peu de carbonate de soude et de potasse et de soufre (2 pour 1), on reprend par l'eau et on ajoute la solution au sulfure d'ammonium, puis on chauffe pendant

2 ou 3 heures pour dissoudre tout le molybdène. On filtre, on lave bien le résidu du filtre, que l'on reprend comme précédemment.

La solution de sulfure d'ammonium est amenée à l'ébullition et le molybdène précipite par addition d' HCl ($D = 1,124$) en excès. On chauffe jusqu'à non-dégagement d' H^2S . On filtre et on lave sur filtre taré jusqu'à poids constant. On prélève une partie aliquote que l'on chauffe doucement jusqu'au rouge dans un courant d'hydrogène et on pèse le sulfure pur.

Dosage du molybdène dans les ferro-molybdènes, et le molybdène fondu. — Ce dosage se pratique comme pour les fers et aciers à molybdène.

Dosage du molybdène dans les nickel-molybdènes. — Ces alliages renferment peu de fer. On décompose l'alliage par l'eau régale, et on verse la solution dans un excès d'ammoniaque.

Le fer se précipite en entraînant un peu de molybdène et de nickel, on le redissout et on répète l'opération. Le molybdène est précipité du filtrat sans séparation du nickel.

Lorsqu'il y a beaucoup de fer, on sépare le molybdène par le procédé à la soude caustique (voir *Dosage des aciers au molybdène*, que nous avons décrit plus haut).

Analyse des poudres de molybdène. —

On mélange la poudre avec du carbonate de soude et un peu d'azotate. On recouvre le tout d'une couche de carbonate de soude et on chauffe jusqu'à décomposition, en maintenant rouge seulement le fond du creuset, de façon à éviter les pertes par volatilisation. On reprend par l'eau, on filtre et on précipite le molybdène et le tungstène par l'acétate de plomb, puis on les sépare comme il est décrit à la p. 156.

*Analyse des produits commerciaux
de molybdène (Brearley et Ibbotson).*

Corps dosés	Poudres de molybdène		Nickel-molybdène		Ferro-molybdène	Molybdène fondu
Molybdène . . .	72,62	86,72	70,53	36,75	16,69	92,40
Tungstène . . .	3,17	0,00	1,27	„	1,53	0,74
Nickel	„	„	21,60	57,80	„	„
Fer	1,60	0,48	3,08	1,60	76,34	2,73
Carbone	7,80	0,18	2,91	1,08	4,20	3,87
Silicium	„	„	0,42	0,14	0,39	0,05
Silice	„	1,57	„	„	„	„
Manganèse . . .	„	0,00	0,40	traces	0,37	0,00
Soufre	„	0,10	traces	3,00	0,076	0,33
Oxygène	8,30	1,00	„	„	„	„
Eau	4,30	„	„	„	„	„

CHAPITRE XIII

—

TRAITEMENT ET ENRICHISSEMENT DES MINERAIS DE MOLYBDÈNE. FABRICATION DE L'ANHYDRIDE MOLYBDIQUE. FABRICATION DU MOLYBDÈNE MÉTAL, DES FERRO-MOLYBDÈNES, POUDRES ET ACIERS AU MOLYBDÈNE.

M. Walter Wells, de Kingston (Ontario), a soumis plusieurs échantillons de molybdénite canadienne à des essais d'enrichissements, dans le laboratoire de préparation des minerais de l'École des mines de Kingston, dans le but de trouver une méthode simple et efficace pour les minerais de molybdénite à basse teneur.

Le premier essai fut exécuté sur un minerai (260 livres) montrant les lamelles caractéristiques de molybdénite et contenant 50 % de pyrite magnétique, et 10 % de pyrite mélangée de calcite, mica noir, quartz, pyroxène, etc.

L'échantillon contenait 3,90 % de molybdène correspondant à 6,5 % de molybdénite.

Toute la molybdénite se trouvait sous forme de petites écailles ou de masses agrégées.

Pour les grandes lamelles, le triage à la main permet d'obtenir facilement un produit marchand, mais pour les petites écailles, il n'en est pas de même.

L'échantillon fut écrasé dans un broyeur à mâchoire, passé à travers des rouleaux et des tamis ayant des fentes de 0^m,20 de diamètre. La molybdénite en lames était triée à la main sur le tamis.

Ce premier minerais trié pesait 3 livres et contenait 54 % de molybdène correspondant à 90,05 % de molybdénite.

Le minerais fut ensuite écrasé aussi fin que possible à l'aide de rouleaux et tamisé au tamis 0^m,20 de diamètre, ce qui donna un résidu de 3,5 livres formées de mica et de molybdénite avec quelques particules de pyroxène.

La partie tamisée au tamis 20, fut passée au tamis de 0^m,10, on obtint un nouveau refus de 4 livres composé de mica, molybdénite et particules de roches.

La partie tamisée du tamis 10 fut alors passée à travers un séparateur magnétique Wetherill,

qui enleva 134 livres de pyrite magnétique presque pure.

Le résidu non-magnétique contenant 0,46 % de molybdène, fut passé dans un séparateur hydraulique (*straight line hydraulic separator*) et donna des concentrés contenant 0,34 % de molybdène et 5,08 % de soufre qui furent passés à une table Wilfley.

Les stériles du séparateur hydraulique consistaient principalement en mica, particules pierreuses et quelques lamelles de molybdénite.

La table Wilfley fournit un concentré pesant 11 livres et contenant 1,32 % de molybdène et 41,93 % de soufre, principalement sous forme de pyrite de fer.

Les parties moyennes de ce traitement furent repassées et contenaient 0,12 % de molybdène et 3,64 % de soufre pendant que les stériles avaient 0,10 % de molybdène et 2,74 % de soufre. Ces deux dernières parties n'ayant aucune valeur commerciale.

Des essais furent tentés pour appliquer le procédé Elmore modifié, au pétrole, au refus des séparateurs magnétiques, en mélangeant le minerai avec le pétrole lourd et le faisant passer dans un *spitzkasten*, où les stériles tombaient pendant

que les particules de molybdénite flottaient. Les résultats furent défectueux.

Le refus du tamis 20 fut traité dans un crible hydraulique calculé pour donner des résultats semblables à ceux du Hartz. Un échantillon contenant 55 % de molybdénite et 45 % de mica, donna ainsi un concentré contenant 85 % de molybdénite, avec une légère perte dans les stériles, due aux particules flottantes entraînées.

Une séparation meilleure d'un semblable échantillon fut obtenue en employant un séparateur magnétique Wetherill, pour produits faiblement magnétiques qui enleva tout le mica noir faiblement magnétique, laissant la molybdénite diamagnétique à 90 % de pureté.

Quelques morceaux de molybdénite se collèrent sur les extrémités des aimants, à cause de petites particules de pyrite magnétique, qui s'y étaient incrustées durant le broyage.

Ces particules peuvent être éliminées dans des tonneaux tournants.

Le refus du tamis 10ⁿ (contenant 48 % de molybdénite, 45 % de mica avec un peu de hornblende ou de pyroxène) fut traité dans une caisse-crible hydraulique (*hand-jig*) fournissant un produit contenant 70 % de molybdénite, avec une perte considérable dans les boues.

La concentration au pétrole sur ce résidu ne réussit pas.

La séparation magnétique, donna de meilleurs résultats, car tout le mica fut séparé, laissant de la molybdénite à 91,10 % de pureté.

L'appareil à enrichissement sec Schule n'a pas donné de bons résultats dans la séparation de la molybdénite d'une gangue de hornblende et de mica.

En résumé, le procédé d'enrichissement préconisé est le suivant :

- 1° Broyage à la main ;
- 2° Broyeur à mâchoire (0",50). Triage à la main de grandes plaques de molybdénite ;
- 3° Rouleaux (0",20) ;
- 4° Tamisage (0",30), refus (mica et molybdénite) ;
- 5° Tamisage (0",20), refus (mica, molybdénite, roches) ;
- 6° Tamisage (0",10), refus (mica, molybdénite, pierres) ;
- 7° Tamisage (0",05), refus (mica, molybdénite, roche) ;
- 8° Table Wilfley, qui sépare la pyrite de la pyrite magnétique.

Des essais de séparation magnétique des divers refus furent exécutés aux usines d'essai de

la Wetherill Separating Co., à Newark (New-Jersey), sous la direction de M. Georges Ernst.

Ces divers refus étaient constitués par de la molybdénite, de la pyrite, pyrite magnétique, pyroxène, mica noir, calcite et quartz. On se proposait d'obtenir, par enrichissement, de la molybdénite commerciale ayant une teneur minima de 50 % de molybdène.

Le séparateur employé donnait des produits de tête et des produits moyens magnétiques, et des produits de queue diamagnétiques.

L'échantillon A passait au travers du tamis 5 mailles à 10 mailles.

L'échantillon B au travers du tamis à 10 mailles.

Nous avons vu plus haut de quels minéraux était composé l'échantillon A. L'échantillon B était composé de quartz, calcite, pyroxène, mica, pyrite, hornblende et lamelles de molybdénite de différentes dimensions. Cet échantillon était partiellement oxydé ; on y rencontrait de l'oxyde de fer et de l'oxyde jaune de molybdène (*molybdite*).

Les résultats de la séparation magnétique des refus furent les suivants :

RÉSULTATS DE LA SÉPARATION MAGNÉTIQUE DES REFUS

	Produits de l'enrichissement	Nature du produit	Distance des pôles	Ampères	Poids du produit	Rapport p. 0/0	Mo p. 0/0 dans le produit
A ₁	Produits de tête magnétiques .	Mica, pyroxène	mm. 12,5	4	7,5	76,94	0,33
A ₂	" diamagnétiques . . .	Molybdénite, quartz, pyrite	12,5	4	2,0	21,06	56,30
B ₁	" de tête magnétiques .	Pyroxène, pyrite magnétique	12,5	2	3,0	30,00	0,32
B ₂	" moyens magnétiques .	Mica, pyroxène	12,5	4	6,0	60,00	traces
B ₃	" diamagnétiques . . .	Molybdénite, calcite, quartz	"	"	1,0	10,00	53,8

M. Walter Wells croit que la séparation magnétique est moins coûteuse et plus efficace que la table Wilfley, pour l'enrichissement des refus, pourvu qu'un moyen économique permette d'enlever les particules de pyrite magnétique, qui se trouvent enclavées dans les grandes lamelles de molybdénite. Les petites écailles de molybdénite n'en contiennent ordinairement pas; seules, celles de plus grande taille devraient être traitées, soit dans un tonneau-revolver, soit par tout autre système, les privant complètement de cette pyrite magnétique adhérente.

D'autres essais ont été tentés sur diverses espèces de minerais à molybdénite.

Un échantillon constitué par du quartz, feldspath rouge et petites écailles de molybdénite et contenant 2,5 % de molybdénite, fut écrasé et pulvérisé. Les tamisages ne donnèrent aucun classement notable.

Une portion fut traitée à la caisse-crible hydraulique Vezin (*Vezin hand-jig*) pensant que la molybdénite, dont la densité est de 4,6, se séparerait facilement du feldspath (densité = 2,7), mais aucune séparation nette ne put être obtenue, parce que les lamelles de molybdénite étaient entraînées par les remous à la partie supérieure.

Des concentrés obtenus à la table Wilfley furent traités par le pétrole lourd, qui entraînait facilement la molybdénite.

Donc, le procédé Elmore, convient pour l'enrichissement d'un mélange de feldspath, quartz et molybdénite, tandis qu'il ne donne aucun résultat pour un minerai composé de pyrite et de molybdénite.

Les diverses expériences d'enrichissement sur ces minerais ont démontré qu'il est impossible, *a priori*, de préconiser une méthode type de traitement. Chaque minerai doit être étudié spécialement afin de définir exactement quel est le meilleur mode d'enrichissement qui lui convient.

Les minerais à molybdénite peuvent aussi être concentrés à l'aide de l'appareil séparateur électrostatique Blake-Morscher.

Cet appareil est basé sur le fait que lorsqu'un mélange de corps magnétiques et diamagnétiques, placé dans un champ électrique se charge d'électricité indifféremment par influence ou contact direct, le corps magnétique se trouve chargé immédiatement, sa capacité électrique étant élevée, alors que le corps diamagnétique met un temps très appréciable avant d'acquérir sa charge d'électricité.

Les corps bons conducteurs seront donc repoussés par un plan bon conducteur de l'électricité et chargé lui-même d'électricité, soit par influence, soit par contact direct avec une source d'électricité statique. Ce séparateur est presque entièrement construit en bois de pin.

La machine comprend quatre pôles de répulsion, constitués par des cylindres métalliques tournants ; les deux pôles supérieurs sont électrisés négativement et les deux inférieurs positivement.

La vitesse de révolution de ces pôles est variable suivant le minerai à traiter.

La source d'électricité est une machine statique à disque, système Wagner, qui alimente deux séparateurs. La force nécessaire est de trois chevaux. Comme le minerai à molybdénite est, en général, à basse teneur, il est donc souvent presque essentiel de le concentrer sur les lieux d'extraction avant de l'expédier.

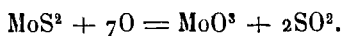
Le minerai de molybdénite est d'abord pulvérisé et tamisé au tamis de 6 à 8 mailles. Les machines Blake-Morscher marchant automatiquement, un homme peut en surveiller une dizaine.

Par journée de 24 heures, un séparateur peut traiter 12 à 15 tonnes de minerai et l'amener

d'une teneur oscillant entre 4 et 10 %, à presque 80 % de molybdénite.

Fabrication de l'acide molybdique. — Il est de toute nécessité, dans la préparation de l'anhydride molybdique destiné à la métallurgie, que toute trace de soufre provenant du minerai initial ait complètement disparu, car cet élément nuirait beaucoup à la qualité de l'acier obtenu, en lui communiquant des propriétés cassantes.

1° Lorsque l'on procède au grillage de la molybdénite, celle-ci doit être grillée à mort, c'est-à-dire que la totalité du soufre doit être éliminée sous forme d'acide sulfureux suivant la réaction suivante :



Le minerai est pulvérisé finement, et l'on agite de temps à autre en chauffant graduellement.

La masse grillée, dont tout le soufre a été expulsé, est ensuite épuisée à froid par de l'ammoniaque, dans laquelle l'anhydride molybdique se dissout en donnant du molybdate d'ammoniaque

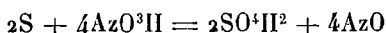
$$7\text{MoO}^3 + 14 \text{AzH}^4\text{OH} = 7 \text{MoO}^4 (\text{AzH}^4)^2 + 7\text{H}^2\text{O}$$

qui, par évaporation, donne le sel $\text{Mo}^7\text{O}^{24} (\text{AzH}^4)^6 + 4\text{H}^2\text{O}$ lequel constitue le produit commercial

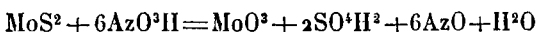
utilisé en chimie analytique pour le dosage du phosphore et pour le dosage du plomb volumétriquement sous forme de molybdate de plomb.

Lorsqu'on reprend le produit grillé, il se dissout parfois dans l'ammoniaque un peu de cuivre que l'on doit séparer avant de reprécipiter l'anhydride molybdique ;

2° On peut aussi traiter les concentrés par l'acide nitrique, suivant les réactions suivantes :



ou



On obtient ainsi une masse épaisse de couleur blanc sale, qu'on laisse refroidir. Puis on mélange soigneusement avec de l'ammoniaque en léger excès, le fer se précipite sous forme d'hydrate ferrique. Le liquide surnageant contenant le molybdate d'ammoniaque est siphonné.

Le molybdate d'ammoniaque obtenu dans l'un ou l'autre procédé est soumis à un grillage ménagé, qui le décompose d'abord en oxyde bleu MoO^3 , puis en trioxyde jaune MoO^3 , que l'on emploiera pour la métallurgie.

Cet acide molybdique peut être purifié par redissolution dans l'ammoniaque, cristallisation de molybdate et recalcination.

Pour obtenir de l'acide molybdique pur, il faut le sublimer dans un appareil en platine.

La porcelaine est, en effet, légèrement attaquée par l'acide molybdique ;

3° La molybdénite est réduite en poudre fine, grillée à l'air, puis l'acide molybdique formé, est dissous dans l'ammoniaque. On filtre la dissolution qui contient de petites quantités d'alumine, oxyde de cuivre, acide phosphorique, etc. On ajoute un excès de carbonate de potasse et on évapore à sec. L'alumine se sépare, on filtre. On évapore de nouveau à siccité, et on calcine; le résidu lavé à l'eau abandonne une petite quantité d'alumine et d'oxyde de cuivre. La dissolution contient du phosphate, du molybdate, du sulfate et du carbonate de potasse. On évapore à sec et on mélange le résidu avec deux fois son poids de soufre puis on calcine jusqu'à non dégagement de vapeurs de soufre. On lave à l'eau chaude, puis avec une dissolution étendue et chaude de carbonate de potasse. Le résidu est du bisulfure de molybdène noir, qu'on lave à l'acide chlorhydrique. Ce bisulfure ne doit pas donner de résidu par calcination. On le transforme en acide molyb-

dique par grillage ou par oxydation par l'acide nitrique.

Préparation et production du molybdène.

— Les constantes physiques du molybdène, d'après les dernières déterminations, sont les suivantes :

Poids atomique	95,90
Volume //	11,10
Poids spécifique	8,60
Chaleur //	0,072

On peut obtenir le molybdène métal, par réduction par l'hydrogène à haute température, de l'acide molybdique, ou du molybdate d'ammoniaque. Woehler et Uslar ont isolé le molybdène par la réduction des chlorures de molybdène au moyen de l'hydrogène, dans un tube de verre chauffé au rouge.

Loughlin l'a obtenu en chauffant deux parties d'acide molybdique avec trois parties de cyanure de potassium dans un creuset luté, placé dans un deuxième creuset, l'intervalle étant rempli par du noir animal.

Le molybdène augmente notablement la ductilité des aciers durs et il suffit de 0,25 % de ce métal, pour augmenter de 45 % les coefficients d'allongement et de rupture.

Le molybdène métal peut être obtenu pur de soufre, à l'aide de la molybdénite, en chauffant celle-ci au four électrique, ainsi que l'a montré M. Guichard.

La molybdénite employée contenait 60 % de molybdène, 0,75 % de fer, 39 % de soufre et 0,40 % de silicium.

Elle était chauffée au four électrique, dans des tubes de charbon avec un courant de 350 ampères et 50 volts. Dans ces conditions de courant, le soufre était partiellement éliminé.

On employait ensuite un courant de 950 ampères et 55 volts, qui amenait la fusion et le dégagement complet du soufre.

Le métal obtenu contenait 91,5 % de molybdène, 2,1 % de fer et 6,9 % de carbone dont 1/6 de graphite.

M. Moissan a obtenu le molybdène métal en chauffant 300 parties d'anhydride molybdique avec 30 parties de charbon de sucre, dans un creuset de charbon, à l'aide d'un courant de 300 ampères et 60 volts pendant 6 minutes.

Le métal obtenu était pur de carbone, il contenait 99,82 % de molybdène et 0,18 de scorie interposée.

Il faut éviter la fusion complète du mélange afin que la masse fondue n'attaque pas le creu-

set. Le métal ainsi obtenu ne raye pas le verre, se polit bien et est malléable à chaud.

A 600°C., il s'oxyde en se transformant en acide molybdique avant de fondre.

Dans l'oxygène, il brûle avec une vive incandescence. En présence d'un excès de carbone, on obtient des carbures de molybdène, dont le point de saturation est 5,87 % de carbone, correspondant à la formule Mo^2C .

Saturé de carbone, le métal est plus dur et plus fusible que le métal pur.

Le molybdène pur est blanc argent ; quand il est chaud, il est malléable et se forge comme le fer.

Quand il est chauffé pendant quelque temps à 1500°C. avec du charbon, il se cimente, et devient très dur après refroidissement. Ainsi cémenté, il peut être trempé comme l'acier.

Le ferro-molybdène se prépare en ajoutant du fer fondu à du molybdène fondu. On produit ainsi des alliages renfermant de 50 à 95 % de molybdène.

On emploie le ferro-molybdène dans la fabrication de l'acier au molybdène. Il peut être ajouté directement à l'acier, mais comme on introduit parfois dans l'acier au molybdène de petites quantités de nickel pour la fabrication des aciers

pour canons, fusils, tôles de chaudière, on trouve préférable d'employer directement des alliages de nickel et de molybdène dont la composition moyenne est la suivante :

Mo	75,0 %	73,00	46,25
Ni	21,5	23,00	50,00
Fe	2,0	2,5	2,5
C	1,0	1,5	1,0
S.	0,5	0,25	0,25

Le molybdène change notablement la ductilité des aciers durs. Il suffit de 0,25 % de molybdène pour augmenter de 45 % l'allongement de rupture. Il se prête bien à la fabrication des grosses pièces forgées, arbres d'hélices, bielles, etc. Aux États-Unis et en Europe, il sert pour la fabrication des canons, des obus, des fils d'aciers, des tôles de chaudière.

1 % de molybdène ajouté aux aciers chromés les plus durs, permet de les travailler facilement.

Dans ce but, la maison Goldschmidt fabrique un alliage à belle cristallisation contenant parties égales de chrome et de molybdène et obtenu par l'aluminothermie.

Pour les aciers riches en molybdène, on rencontre de grandes difficultés de traitement mé-

canique. D'après M. Guillet, aux aciéries d'Imphy, on n'a pu laminier des aciers renfermant 4,5 %, et plus de molybdène, dans les aciers peu carburés et ceux contenant plus de 2 % de molybdène dans les aciers à 0,800 % de carbone.

M. L. Guillet, dans son étude sur les aciers spéciaux, conclut ainsi pour les deux classes d'acier au molybdène :

1° *Aciers perlitiques*. — Possèdent une charge de rupture et une limite d'élasticité d'autant plus forte que la teneur en molybdène est plus grande. La résistance au choc est élevée, et la densité augmente avec la teneur en molybdène. La trempe modifie les propriétés comme dans les aciers au carbone, mais d'une façon plus énergique.

2° *Aciers à carbure double*. — Possèdent une charge de rupture et une limite d'élasticité plus élevée, possèdent faible allongement et striction, sont fragiles et très durs. La trempe paraît plutôt les adoucir.

Ils ont même constitution et mêmes propriétés mécaniques que les aciers à tungstène, mais il faut quatre fois moins de molybdène que de tungstène pour obtenir les mêmes effets.

Les ferro-molybdènes qui peuvent contenir

50,70, 75,80 et 85 % de molybdène, sont introduits dans le bain d'acier fondu, en prenant la précaution de placer la quantité d'alliage nécessaire dans un tube de fer, avant l'immersion. On emploie aussi des poudres de molybdène contenant 92 à 95 % de molybdène; leur grave défaut est leur extrême facilité d'oxydation. Les meilleures variétés sont grises et anhydres, les qualités inférieures sont noires et renferment 5 à 6 % d'eau. A côté du métal lui-même, elles peuvent contenir, en proportions variables, tous les oxydes de molybdène MoO^2 , Mo^2O^3 , MoO^3 et Mo^3O^8 .

Ce dernier oxyde (oxyde bleu) peut être mis en évidence dans les poudres de qualité inférieure, en les agitant avec de l'eau.

CHAPITRE XIV

—

PRODUCTION ET MARCHÉ DES MINÉRAIS DE MOLYBDÈNE

Les plus gros consommateurs de molybdénite sont les États-Unis et l'Allemagne.

Jusqu'en 1900, la plus grande partie du minerai à molybdénite américain venait du New-Mexico et de l'Arizona.

Le marché européen est alimenté partiellement par les États-Unis, l'Australie et le Canada.

En 1900, les États-Unis ont produit 15 000 kilogrammes de ferro-molybdène.

En 1901, la production en molybdénite n'a été que de 10 à 15 tonnes et, en 1902, elle a augmenté légèrement. En 1903, la production a été de 6 200 tonnes de minerai brut (1) desquelles peu ont été utilisées.

(1) J.-H. PRATT. — *U. S. Geo. Survey*, 1905, p. 308.

La molybdénite commerciale doit avoir une teneur minima de 50 % de molybdène et être pure de cuivre. Les minerais à 50 % et à 80 % de molybdène, valaient respectivement 2 000 et 3 000 francs la tonne ; mais comme le marché est extrêmement sujet à la surproduction, les prix sont très variables. La valeur actuelle des concentrés de molybdène à New-York paraît être dans le voisinage de 1 000 francs la tonne (H. Pratt).

Le molybdène métal à 96 % de pureté vaut environ 19 à 20 francs et le ferro-molybdène à 50-80 % de molybdène, environ 18 à 19 francs.

En France, la fabrication du molybdène et du ferro-molybdène se trouve entre les mains de quelques usines parmi lesquelles nous citerons :

La Société anonyme Électro-métallurgique, procédés P. Girod, qui fabrique le ferro-molybdène à environ 80 % de molybdène et 2 % de carbone, et la Société la Néo-Métallurgie à Rochefort-sur-Mayenne.

En Allemagne, le Dr Hans Goldschmidt, à Essen-sur-Ruhr, fabrique du molybdène fondu à environ 98 % de pureté, par ses procédés aluminothermiques. Cette maison fabrique aussi des alliages chrome-molybdène et nickel-molybdène.

CHAPITRE XV

—

APPLICATIONS DU MOLYBDÈNE ET DE SES PRODUITS

Comme nous l'avons vu, la principale application du molybdène est celle qu'en fait la sidérurgie, dans les aciers au carbone, sous forme de métal ou de ferro-molybdène ou de ferro-nickel-molybdène.

La molybdénite, qui laisse une trace gris verdâtre sur le papier, a été appliquée à la fabrication des crayons. Le mode de fabrication est absolument semblable à celui suivi pour les crayons de graphite.

On consomme, dans les laboratoires, une certaine quantité de nitromolybdate d'ammoniaque, réactif servant à caractériser et à doser le phosphore sous forme de phosphomolybdate d'ammoniaque jaune.

Le molybdate de soude est employé pour l'ob-

tention d'émaux bleus, destinés à décorer les faïences.

Le ferro-molybdène est actuellement très employé en Amérique pour les aciers à outils et, en Angleterre, en plus petite proportion, pour les aciers de petits blindages et pour certains projectiles.

Depuis quelque temps aussi, on emploie des aciers au nickel-molybdène, dans la fabrication de certaines pièces d'automobiles et principalement dans les parties mécaniques des navires de guerre à grandes vitesses, tels que : torpilleurs, sous-marins, etc. L'adjonction de faibles quantités de molybdène dans les aciers au nickel augmente la résistance tout en doublant et même en triplant l'allongement.

BIBLIOGRAPHIE

—

TITANE

- L. GUILLET. — *Aciers au titane*. Génie civil, 17 septembre 1904.
- G. VOGT. — *Titane dans les argiles*. Comp. Rend. 5^e Congr. Chim., vol. I.
- A.-J. ROSSI. — *Titane et ses alliages*. Min. Indus., vol. IX, 1900.
- *Fabrication du titane et alliages*. Min. Indus., vol. XI, 1902.
- *Fabrication du ferrotitane*. Electrochem. Ind., 1903.
- J.-F. KEMP. — *Minerais titanifères des Adirondacks*. Unit. St. Geo. Survey, 1897-98.
- *Les magnétites titanifères*. School of Min. quarter, vol. XXI, 1899.
- W. METCALF. — *A manual of Steel Users*, 1897.
- SCHEERER. — *Dosage du titane*. Chem. News, t. I, p. 143.
- ROUSSEL. — *Dosage du titane*. Chem. News, t. XXVIII, p. 313.
- MORGAN. — *Dosage du titane*. Chem. News, t. LXXV, p. 134.
- APJOHN. — *Dosage du titane sous forme de fluotitanate de potassium*. Chem. News, t. XXVI, p. 183.
- CARNOT et GOUTAL. — *Dosage du titane*. Ann. des Mines, nov. 1895.
- P. TRUCHOT. — *Dosage du titane dans ses minerais*. R. G. C., mai 1905.

TUNGSTÈNE

- J. PERCY. — *Métallurgie du fer et de l'acier.*
- LE GUEN. — *Alliages du tungstène avec la fonte de fer.* C. R., de l'Ac. des Sc., 1867-1869.
- GRUNER. — *L'Acier spécial Mushet.* Bull. Soc. Enc., 1873.
- COX. — *Tungsten Industry as applied to Steel and other metals.* New Charlton, 1879.
- G. HEPPE. — *Applications industrielles du tungstène.* Stahl und Eisen, 1886.
- W. WAHL. — *Le Ferrotungstène.* Proc. of Frank. Inst. 1892, p. 470.
- A. GURLT. — *Dépôt de Wolfram aux États-Unis.* Trans. of Amer. Inst. of Min. Eng., 1893, p. 236.
- J. BEDFORD. — *Notes sur le tungstène.* Sheffield, 1893.
- T. BLAIR. — *Tungsten Alloys.* Sheffield Soc. of Eng. and metall., 1894.
- E. DEFACQZ. — *Préparation du tungstène.* C. R. de l'Ac. des Sc., 1896.
- J. CASTNER. — *Le tungstène et son importance industrielle.* Stahl und Eisen, 1896, p. 517.
- *Ores of tungsten.* Eng. and Min. Journ. 1898, p. 608.
- J.-H. PRATT. — *Tungstène. Molybdène. Uranium. Vanadium.* 25^e année. Rep. of Un. Stat. Geo. Survey, 1899-1900-1902-1903-1905.
- M. DELÉPINE. — *Notes sur le tungstène.* C. R. de l'Ac. des Sc., 1900.
- BARRET, BROWN et HADFIELD. — *Sur la conductibilité et la perméabilité électrique des différents alliages.* Trans. of Roy. Dublin Soc., 1900.
- BREARLEY et IBBOTSON. — *Analyse des matériaux d'aciéries,* 1905.
- J. ESCARD. — *Les fours électriques,* 1905.

- RIVOT. — *Traité de Docimasie.*
L. GUILLET. — *Les aciers au tungstène.* Génie civil, 7-14 mai 1904.
W. BORCHERS. — *Métall. du tungstène.* Min. Indus., t. VIII, 1899.
R.-A. HADFIELD. — *Iron and Steel alloys.* Iron and Steel Metall., 1904, p. 3.
— *Alliages de fer et tungstène.* Journ. of Iron and Steel Ins., 1903.
J.-A. MATHEWS. — *Alloys Steels.* Min. Indus. vol. XI, 1902.

MOLYBDÈNE

- L. GUILLET. — *Les aciers au molybdène.* Génie civil, juin 1904.
W. BORCHERS. — *Traité d'électrometallurgie.* Baudry, 1896.
J.-A. MATHEWS. — *Alloys Steels.* Min. Ind. vol. XI, 1902.
J. ONLY. — *Alloys used for Steel Making.* Min. and Min., déc. 1903.
MOISSAN. — *Molybdène électrolytique.* Bull. Soc. Enc. 1895.
— *Les aciers au molybdène.* Stahl und Eisen, vol. XXII, p. 579-589.
— *Les aciers au molybdène, procédés Taylor-White.* Journ. of Frank. Ins., vol. 153, p. 161-178.
J. ÉSCARD. — *Les fours électriques,* 1905.
-

TABLE DES MATIÈRES

TITANE

	Pages
CHAPITRE I ^{er} . <i>Historique. Minéraux et minerais du titane.</i>	5
CHAPITRE II. <i>Recherche et dosage du titane. Analyse et caractérisation des minerais de titane. Analyse des ferrotitanes, fontes et aciers au titane. Analyse du rutil. Analyse des minerais de fers titanés. . .</i>	33
CHAPITRE III. <i>Traitement des minerais de titane. Fabrication du titane métal, des ferro-titanes, fontes et aciers au titane</i>	61
CHAPITRE IV. <i>Production et marché des minerais et produits du titane . .</i>	67
CHAPITRE V. <i>Applications du titane et de ses produits</i>	68

TUNGSTÈNE

CHAPITRE VI. <i>Historique. Minéraux et minerais du tungstène</i>	69
---	----

	Pages
CHAPITRE VII. <i>Recherche et dosage du tungstène.</i>	
<i>Analyse et caractérisation des minerais du tungstène.</i>	
<i>Analyse de la scheelite, du wolfram.</i>	
<i>Analyse du tungstène métal, poudres de tungstène, ferro-tungstène et aciers au tungstène</i>	86
CHAPITRE VIII. <i>Traitement et enrichissement des minerais de tungstène.</i>	
<i>Fabrication de l'anhydride tungstique.</i>	
<i>Fabrication du tungstène métal, des ferro-tungstènes et aciers au tungstène</i>	107
CHAPITRE IX. <i>Production et marché des minerais de tungstène</i>	131
CHAPITRE X. <i>Applications du tungstène et de ses produits</i>	135

MOLYBDÈNE

CHAPITRE XI. <i>Historique. Minéraux et minerais du molybdène.</i>	140
CHAPITRE XII. <i>Recherche et dosage du molybdène.</i>	
<i>Analyse et caractérisation des minerais de molybdène.</i>	
<i>Analyse de la molybdénite, de la scheelite.</i>	
<i>Analyse du molybdène métal, du ferro-molybdène et des aciers au molybdène</i>	146

TABLE DES MATIÈRES 189

	Pages
CHAPITRE XIII. <i>Traitement et enrichissement des minerais de molybdène.</i>	
<i>Fabrication de l'anhydride molybdique.</i>	
<i>Fabrication du molybdène métal, des ferro-molybdènes, poudres et aciers au molybdène . . .</i>	160
CHAPITRE XIV. <i>Production et marché des minerais de molybdène</i>	179
CHAPITRE XV. <i>Applications du molybdène et de ses produits</i>	181
BIBLIOGRAPHIE	183



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.

ÉLÉMENTS
D'ANALYSE MATHÉMATIQUE

à l'usage des Ingénieurs et des Physiciens.

COURS PROFESSÉ A L'ÉCOLE CENTRALE DES ARTS ET MANUFACTURES

Par Paul APPELL,

Membre de l'Institut, Doyen de la Faculté des Sciences.

Deuxième édition. Grand in-8 (25×16) de VII-714 pages, avec
229 figures, cartonné; 1905..... 24 fr.

TRAITÉ PRATIQUE

DE

CALORIMÉTRIE CHIMIQUE

Par M. BERTHELOT,

Secrétaire perpétuel de l'Académie des Sciences.

DEUXIÈME ÉDITION, REVUE, CORRIGÉE ET AUGMENTÉE.

Volume in-8 (23×14) de XIII-317 pages, avec 27 fig.; 1905... 6 fr.

LE CALCUL DES RÉSIDUS

ET

SES APPLICATIONS A LA THÉORIE DES FONCTIONS

Par Ernst LINDELÖF,

Professeur à l'Université de Helsingfors.

Grand in-8 (25×16) de VII-144 pages; 1905..... 3 fr. 50 c.

ENCYCLOPÉDIE

DES

SCIENCES MATHÉMATIQUES

PURES ET APPLIQUÉES,

Publiée sous les auspices des Académies des Sciences de Munich,
de Vienne, de Leipzig et de Göttingue.

Édition française publiée d'après l'édition allemande

SOUS LA DIRECTION DE

Jules MOLK,

Professeur à l'Université de Nancy.

Avec le concours de nombreux savants et professeurs français.

L'édition française de l'*Encyclopédie* est publiée en sept tomes
formant chacun trois ou quatre volumes de 300 à 500 pages grand
in-8, paraissant en fascicules de 10 feuilles environ grand in-8.

Le prix de chaque fascicule sera d'environ 5 francs.

Le 1^{er} fascicule du volume I est paru. Prix : 5 francs.

LE CALCUL SIMPLIFIÉ

PAR LES

PROCÉDÉS MÉCANIQUES ET GRAPHIQUES

Par **Maurice D'OCAGNE.**

DEUXIÈME ÉDITION, ENTIÈREMENT REFOUNDUE

Un volume in-8 (23×14) de VIII-228 pages, avec 70 figures, car-
tonné..... 5 fr.

CORRESPONDANCE D'HERMITE ET DE STIELTJES

PUBLIÉE PAR LES SOINS

DE

B. BAILLAUD,

Doyen honoraire de la Faculté
des Sciences,
Directeur de l'Observatoire de Toulouse.

H. BOURGET,

Maître de Conférences à l'Université,
Astronome adjoint
à l'Observatoire de Toulouse.

Avec une Préface de **Émile PICARD,**
Membre de l'Institut.

DEUX VOLUMES GRAND IN-8 (25 × 16), SE VENDANT SÉPARÉMENT :

- TOME I (8 novembre 1882-22 juillet 1889). Volume de xx-477 pages,
avec deux portraits; 1905..... 16 fr.
TOME II (18 octobre 1889-15 décembre 1894). Vol. de vi-457 pages,
avec un portrait; 1905..... 16 fr.

ŒUVRES DE CHARLES HERMITE

Publiées sous les auspices de l'Académie des Sciences,

Par **Émile PICARD,**
Membre de l'Institut.

VOLUMES GRAND IN-8 (25 × 16) SE VENDANT SÉPARÉMENT :

- TOME I : Volume de xl-500 pages, avec un portrait d'Hermite;
1905..... 18 fr.
TOME II et III..... (*Sous presse.*)

LES TURBINES A VAPEUR

Par **G. HART,**
Ingénieur civil.

- Grand in-8 (25 × 16) de 139 pages, avec 53 figures et 1 planche;
1904..... 4 fr.

LA BOBINE D'INDUCTION

Par H. ARMAGNAT.

Un volume in-8 (23×14) de 223 pages, avec 109 figures; 1905. Cartonné..... 5 fr.

MANUEL PRATIQUE

DE

CINÉMATIQUE NAVALE ET MARITIME

A l'usage de la Marine de Guerre et de la Marine du Commerce.

Par Léon VIDAL,

Capitaine de vaisseau en retraite,
Officier de la Légion d'honneur et de l'Instruction publique.

OUVRAGE ENTREPRIS PAR ORDRE DE M. LE MINISTRE DE LA MARINE.

Grand in-8 (25×16) de VIII-171 pages, avec fig.; 1905. 7¹/₂ fr. 50 c.

PROF. D^r W. OSTWALD.

ÉLÉMENTS

DE

CHIMIE INORGANIQUE

Traduit de l'allemand par L. LAZARD.

DEUX VOLUMES GRAND IN-8 (25×16) SE VENDANT SÉPARÉMENT.

I^{re} PARTIE : *Métalloïdes*. Volume de IX-542 pages, avec 106 figures; 1904..... 15 fr.

II^e PARTIE : *Métaux*. Volume de 450 pages, avec 17 fig.; 1905. 15 fr.

LES ÉCLIPSES DE SOLEIL

Instructions sommaires
sur les Observations que l'on peut faire pendant ces éclipses,
et particulièrement pendant l'éclipse totale du 30 août 1905.

Par **G. BIGOURDAN.**

Un volume in-8 (23×14) de 167 pages, avec 40 fig.; 1905. 3 fr. 50 c.

LEÇONS SUR L'ÉLECTRICITÉ

PROFESSÉES

A L'INSTITUT ÉLECTROTECHNIQUE DE MONTEFIORE

PAR

Eric GERARD,
Directeur de cet Institut.

SEPTIÈME ÉDITION, ENTIÈREMENT REFONDUE.

DEUX VOLUMES GRAND IN-8 (25×16), SE VENDANT SÉPARÉMENT.

TOME I. — *Théorie de l'Électricité et du Magnétisme. Électrométrie. Théorie et construction des générateurs électriques, avec 400 fig.; 1904. 12 fr.*

TOME II. — *Transformateurs électriques. Canalisation et distribution de l'énergie électrique. Application de l'électricité à la télégraphie, à la téléphonie, 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 432 figures; 1905..... 12 fr.*

RÉSISTANCE, INDUCTANCE ET CAPACITÉ

Par **J. RODET.**

Volume in-8 (23×14) de x-257 pages, avec 76 figures; 1905.. 7 fr.

LEÇONS DE MÉCANIQUE CÉLESTE

PROFESSÉES A LA SORBONNE

Par **H. POINCARÉ**,

Membre de l'Institut.

TOME I. — *Théorie générale des perturbations planétaires.* Un volume grand in-8 (25 × 16) de vi-367 pages; 1905..... 12 fr.

LEÇONS D'ÉLECTROTECHNIQUE GÉNÉRALE

PROFESSÉES A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE D'ÉLECTRICITÉ

Par **P. JANET**,

Directeur du Laboratoire central et de l'École supérieure d'Électricité,
Professeur à la Faculté des Sciences de Paris.

Deuxième édition, revue et augmentée.

TROIS VOLUMES GRAND IN-8 (25 × 16) SE VENDANT SÉPARÉMENT :

TOME I : *Généralités. Courants continus.* Volume de xii-369 pages, avec 166 figures; 1904..... 11 fr.

TOME II : *Courants alternatifs sinusoïdaux et non sinusoïdaux. Alternateurs. Transformateurs.* Volume de 309 pages, avec 156 figures; 1905..... 11 fr.

TOME III : *Moteurs à courants alternatifs. Couplage des alternateurs. Transmissions par courants alternatifs. Compoundage des alternateurs. Transformateurs polymorphiques.*
(Sous presse.)

TRAITÉ PRATIQUE D'ÉLECTROCHIMIE

Par **Richard LORENZ**.

Refondu d'après l'édition allemande par **Georges HOSTELET**.

In-8 (23 × 14) de vi-323 pages, avec 77 figures; 1905..... 9 fr.

COURS D'ÉLECTRICITÉ

Par **H. PELLAT**,

Professeur à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris.

3 volumes grand in-8, se vendant séparément :

- TOME I : Électrostatique. Loi d'Ohm. Thermo-électricité, avec 145 figures; 1901..... 10 fr.**
TOME II : Électrodynamique. Magnétisme. Induction. Mesures électromagnétiques, avec 221 figures; 1903..... 18 fr.
TOME III : Électrolyse. Capillarité..... (Sous presse.)
-

LA TÉLÉGRAPHIE SANS FIL

Par **André BROCA**,

Professeur agrégé de Physique à la Faculté de Médecine.

- 2^e édition, revue et augmentée, in-18 jésus (19 × 13) avec 52 figures; 1904..... 4 fr.**
-

BRASSERIE ET MALTERIE

Par **P. PETIT**,

Professeur à l'Université de Nancy,
Directeur de l'École de Brasserie.

- Volume grand in-8 (25 × 16) de vii-359 pages, avec 89 figures; 1903, cartonné..... 12 fr.**
-

COURS

DE

MATHÉMATIQUES SUPÉRIEURES

A L'USAGE

DES CANDIDATS A LA LICENCE ÈS SCIENCES PHYSIQUES

Par **M. l'Abbé STOFFAES**,

Professeur adjoint à la Faculté catholique des Sciences de Lille,
Directeur de l'Institut catholique d'Arts et Métiers de Lille.

DEUXIÈME ÉDITION, ENTIÈREMENT REFOUNDUE.

- Un beau volume in-8, avec figures; 1903. Prix..... 10 fr.**

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.

ENCYCLOPÉDIE DES TRAVAUX PUBLICS

ET ENCYCLOPÉDIE INDUSTRIELLE.

TRAITÉ DES MACHINES A VAPEUR

CONFORME AU PROGRAMME DU COURS DE L'ÉCOLE CENTRALE (E. I.)

Par **ALHEILIG** et **C. ROCHE**, Ingénieurs de la Marine.

TOME I (412 fig.); 1895 20 fr. | TOME II (281 fig.); 1895..... 18 fr.

CHEMINS DE FER

PAR

E. DEHARME,

Ing^r principal à la Compagnie du Midi.

A. PULIN,

Ing^r Insp^r p^{al} aux chemins de fer du Nord.

MATÉRIEL ROULANT. RÉSISTANCE DES TRAINS. TRACTION

Un volume grand in-8, xxii-441 pages, 95 figures, 1 planche; 1895 (E. I.). 15 fr.

ÉTUDE DE LA LOCOMOTIVE. LA CHAUDIÈRE

Un volume grand in-8 de vi-608 p. avec 131 fig. et 2 pl.; 1900 (E. I.). 15 fr.

ÉTUDE DE LA LOCOMOTIVE. MÉCANISME, CHASSIS TYPES DE MACHINES

Un volume grand in-8 (25×16) de iv-712 pages, avec 288 figures et un atlas in-4° (32×25) de 18 planches; 1903. Prix..... 25 fr.

CHEMINS DE FER D'INTÉRÊT LOCAL TRAMWAYS

Par **Pierre GUÉDON**, Ingénieur.

Un beau volume grand in-8, de 393 pages et 141 figures (E. I.); 1904 11 fr.

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 CHAUSSÉES,

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

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

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 **Al. GOUILLY**,

Ingénieur des Arts et Manufactures.

GRAND IN-8 DE 406 PAGES, AVEC 710 FIG.; 1894 (E. I.)... 12 FR.

MÉTALLURGIE GÉNÉRALE

Par **U. LE VERRIER**,

Ingénieur en chef des Mines, Professeur au Conservatoire des Arts et Métiers.

VOLUMES GRAND IN-8 (25×16) SE VENDANT SÉPARÉMENT (E. I.) :

- I. — *Procédés de chauffage*. Volume de 367 pages, avec 171 fig.; 1902..... 12 fr.
II. — *Procédés métallurgiques et études des métaux*. Volume de 403 pages, avec 194 figures; 1905..... 12 fr.

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.

LE BOIS

Par **J. BEAUVÉRIE**,

Docteur ès sciences, Préparateur de Botanique générale.

Avec une Préface de **M. DAUBRÉE**,

Conseiller d'État,

Directeur général des Eaux et Forêts au Ministère de l'Agriculture.

Grand in-8 (25×16) de XI-1402 pages, avec 485 figures; 1905. 20 fr.

Le bois. Structure. Rapports entre la structure et les qualités du bois d'œuvre. Composition et propriétés chimiques. Caractères et propriétés physiques. Production des bois. La forêt. Abatage des bois. Façonnage des produits. Transport et débit des bois. Commerce des bois. Altérations et défauts des bois d'œuvre. Conservation des bois. Etude spéciale des bois utiles et des essences qui les produisent. Bois indigènes et bois exotiques. Le liège. La production du bois dans le monde. Bois des colonies françaises. Utilisation des bois.

LES

INDUSTRIES PHOTOGRAPHIQUES

Par **C. FABRE**,

Docteur ès Sciences, Auteur du *Traité encyclopédique de Photographie*.

Volume grand in-8 (25×16) de 602 pages, avec 183 figures; 1904. (E. I.)..... 18 fr.

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.

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: 4901 (E. I.)..... 12 FR.

TRAITÉ DES INDUSTRIES CÉRAMIQUES

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.

LE VIN ET L'EAU-DE-VIE DE VIN

Par **Henri DE LAPPARENT**,
Inspecteur général de l'Agriculture.

INFLUENCE DES CÉPAGES, CLIMATS, SOLS, ETC., SUR LE VIN, VINIFICATION,
CUVERIE, CHAIS, 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**, Prof^r à la Faculté de Bordeaux,

TOME I: 688 p., avec fig.; 1896. 20 fr. | TOME II: 718 p., avec fig. 1896. 15 fr.

MANUEL DE DROIT ADMINISTRATIF

Par **G. LECHALAS**, Ingénieur en chef des Ponts et Chaussées.

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**, Professeur à l'Université de Halle.

TRADUIT DE L'ALLEMAND PAR **P. PETIT**, et **J. JAQUET**.

Grand in-8 de IX-186 pages, avec 131 figures; 1898 (E. I.)... 7 fr.

COURS DE CHEMINS DE FER

(ÉCOLE SUPÉRIEURE DES MINES),

Par **E. VICAIRE**, Inspecteur général des Mines,
rédigé et terminé par **F. MAISON**, Ingénieur des Mines.

Gr. in-8 de 581 pages avec nombreuses fig.; 1903 (E. I.)... 20 fr.

COURS DE GÉOMÉTRIE DESCRIPTIVE

ET DE GÉOMÉTRIE INFINITÉSIMALE,

Par **Maurice D'OCAGNE**,

Ing^r 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.

TRAITÉ DES ESSAIS DE MATÉRIAUX

Méthodes, Machines, Instruments de mesure

Par A. MARTENS. Traduit de l'allemand par P. BREUIL.

AVEC NOTES ET ANNEXES.

Grand in-8 (25×16), de 671 pages, avec 558 figures, et Atlas (25×16) de 31 planches: 1904..... 50 fr.

ANALYSE INFINITÉSIMALE

A L'USAGE DES INGÉNIEURS (E. T. P.)

Par E. ROUCHÉ et L. LÉVY,

TOME I: *Calcul différentiel*. VIII-557 pages, avec 45 figures; 1900..... 15 fr.

TOME II: *Calcul intégral*. 829 pages, avec 50 figures; 1903..... 15 fr.

COURS D'ÉCONOMIE POLITIQUE

PROFESSÉ A L'ÉCOLE NATIONALE DES PONTS ET CHAUSSÉES (E. T. P.),

Par C. COLSON, Conseiller d'État.

TOME I: Volume de 600 pages; 1901..... 10 fr.

TOME II: Volume de 774 pages; 1903..... 10 fr.

TOME III..... (Sous presse.)

LA TANNERIE

Par L. MEUNIER et C. VANEY,

Professeurs à l'École française de Tannerie

publié sous la direction de LÉO VIGNON,

Directeur de l'École française de Tannerie.

GRAND IN-8 DE 650 PAGES AVEC 98 FIGURES; 1903 (E. I.) 20 FR.

L'ÉNERGIE HYDRAULIQUE

ET LES

RÉCEPTEURS HYDRAULIQUES

Par V. MASONI.

Volume in-8 (25×16) de 320 pages, avec 207 fig.; 1905 (E. I.). 10 fr.

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.

DERNIERS OUVRAGES PARUS :

DICTIONNAIRE DE CHIMIE PHOTOGRAPHIQUE

A l'usage des Professionnels et des Amateurs,

Par G. et A. BRAUN fils.

Un volume grand in-8 (25×16), de 500 pages..... 12 fr.

LE DÉVELOPPEMENT EN PLEINE LUMIÈRE

Par A. COUSTET.

In-16 (19×12) de VIII-56 pages; 1905..... 1 fr. 50 c.

LE TÉLÉOBJECTIF ET LA TÉLÉPHOTOGRAPHIE,

Par R. DALLMEYER. Traduction par L.-P. CLERC.

Grand in-8 de XI-110 pages, avec 51 figures et 11 planches, 1904.... 6 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.

LE MUSÉE RÉTROSPECTIF DE LA PHOTOGRAPHIE

A L'EXPOSITION UNIVERSELLE DE 1900,

Par A. DAVANNE, M. BUCQUET et L. VIDAL.

Grand in-8 avec nombreuses figures et 11 planches; 1903..... 5 fr.

PRÉCIS DE PHOTOGRAPHIE GÉNÉRALE

Par Édouard BELIN.

Deux volumes grand in-8 se vendant séparément.

TOME I : *Généralités. Opérations photographiques.* Vol. de VIII-246 pages, avec 96 figures; 1905..... 7 fr.

TOME II : *Applications scientifiques et industrielles.*..... (Sous presse.)

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.

3^e Supplément (C). Un beau vol. gr. in-8 de 400 pages; 1903..... 14 fr.

Les 7 volumes se vendent ensemble..... 84 fr.

LES INDUSTRIES PHOTOGRAPHIQUES,

Par C. FABRE.

In-8 raisin (25 × 16) de 602 pages, avec 183 figures; 1904..... 18 fr.

LA PHOTOGRAPHIE A L'ÉCLAIR MAGNÉSIQUE,

Par A. LONDE.

In-8 (25 × 16), avec 23 figures et 8 planches; 1905..... 4 fr.

LE PROCÉDÉ A LA GOMME BICHROMATÉE,

Par A. MASKELL et R. DEMACHY.

In-16 (19 × 12) de 86 pages; 1905..... 2 fr.

PRÉPARATION DES PLAQUES AU GÉLATINOBROMURE

PAR L'AMATEUR LUI-MÊME,

Par RIS-PAQUOT.

In-16 raisin, avec figures; 1903..... 2 fr.

MANUEL PRATIQUE DE PHOTOGRAPHIE SANS OBJECTIF,

Par L. ROUYER.

In-16 (19 × 12) de VIII-96 pages, avec 49 figures; 1904..... 2 fr. 50 c.

TRAITÉ PRATIQUE DES TIRAGES PHOTOGRAPHIQUES,

Par Ch. SOLLET.

Volume in-16 raisin de VI-240 pages; 1902..... 4 fr.

LES TIRAGES PHOTOGRAPHIQUES AUX SELS DE FER,

Par É. TRUTAT.

In-16 (19 × 12) de 232 pages; 1904..... 1 fr. 25 c.

TRAITÉ PRATIQUE DE PHOTOCHROMIE,

Par Léon VIDAL.

In-18 Jésus avec 95 figures et 14 planches; 1903..... 7 fr. 50 c.

(Juillet 1905.)

37150. — 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)

~~~~~ *Collection Léauté*  
P. n<sup>o</sup> 432.

EXTRAIT DU CATALOGUE (1)

(Juin 1905)

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, BARTHÉLEMY, BENARD, ERNEST BESNIER  
BODIN, BRAULT, BROCCQ, DE BRUN, DU CASTEL, CASTEX, COURTOIS-SUFFIT  
J. DARIER, DEHU, D. MINICI, W. DUBREUILH, HUDLO, L. JACQUET, JEANSELME  
J.-B. LAFFITTE, LENGLET, LEREDDE, MERKLEN, PERRIN, RAYNAUD  
RIST, SABOURAUD, MARCEL SÉE, GEORGES THIBIERGE, TREMOLIÈRES, VEYRIÈRES

*4 forts volumes richement cartonnés toile, très largement illustrés de  
figures en noir et de planches en couleurs. . . . . 156 fr.*

TOME I. 1 fort vol. grand in-8<sup>o</sup> avec 230 figures en noir et 24 planches  
en couleurs. — Anatomie et Physiologie de la Peau; Pathologie  
générale de la Peau; Symptomatologie générale des Dermatoses.  
(Acanthosis Nigricans à Ecthyma) . . . . . 36 fr.

TOME II. 1 fort vol. grand in-8<sup>o</sup> avec 168 figures en noir et 21 planches  
en couleurs (Eczéma à Langue). . . . . 40 fr.

TOME III. 1 fort vol. grand in-8<sup>o</sup> avec 201 figures en noir et 19 planches  
en couleurs (Lèpre à Pytiriasis) . . . . . 40 fr.

TOME IV. 1 fort vol. grand in-8<sup>o</sup> avec 213 figures en noir et 25 planches  
en couleurs (Poils à Zona). . . . . 40 fr.

(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 1<sup>re</sup> Section de l'ingénieur. 2<sup>e</sup> Section du biologiste. — Catalogue des ouvrages d'enseignement.

# Traité de Chirurgie

PUBLIÉ SOUS LA DIRECTION DES PROFESSEURS

Simon DUPLAY

Paul RECLUS

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

## DEUXIÈME ÉDITION ENTIÈREMENT REFOUNDUE

3 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.

TOME II. — 1 vol. grand in-8° de 996 pages avec 361 figures. . 18 fr.

TOME III. — 1 vol. grand in-8° de 940 pages avec 285 figures. . 18 fr.

TOME IV. — 1 vol. grand in-8° de 896 pages avec 354 figures. . 18 fr.

TOME V. — 1 vol. grand in-8° de 948 pages avec 187 figures. . 20 fr.

TOME VI. — 1 vol. grand in-8° de 1127 pages avec 218 figures. . 20 fr.

TOME VII. — 1 fort vol. gr. in-8° de 1272 pag., 297 fig. dans le texte. 25 fr.

TOME VIII. — 1 fort vol. gr. in-8° de 971 pag., 163 fig. dans le texte. 20 fr.

# Traité de Gynécologie

## Clinique et Opératoire

par Samuel POZZI

Professeur de Clinique Gynécologique à la Faculté de Médecine de Paris  
Membre de l'Académie de Médecine, Chirurgien de l'hôpital Broca.

## QUATRIÈME ÉDITION ENTIÈREMENT REFOUNDUE

AVEC LA COLLABORATION DE

F. JAYLE

## VIENT DE PARAÎTRE

**Tome I.** — Asepsie et Antiseptie. — Anesthésie. — Moyens de réunion et d'hémostase. — Exploration gynécologique. — Métrites. — Adénomes et Adénomyomes de l'utérus — Cancer de l'utérus. — Sarcome et endothéliome de l'utérus. — Tumeurs utérines d'origine placentaire. — Déviations de l'utérus. — Prolapsus des organes génitaux. — Inversion de l'utérus. — Différences du col de l'utérus. — Atresie. — Sténose. — Atrophie. — Hypertrophie.

1 vol. grand in-8° de 800 pages avec figures dans le texte, relié toile. 20 fr.

Le Tome II actuellement sous presse sera vendu 15 fr. — A dater de l'apparition du Tome II le Tome premier ne sera plus vendu séparément et le prix de l'ouvrage complet sera porté à 40 fr.

Ouvrage complet.

# Traité

5 forts vol. grand in-8° illustrés de 3750 figures en noir et en couleurs : 160 fr.

# d'Anatomie Humaine

PUBLIÉ SOUS LA DIRECTION DE

**P. POIRIER**

Professeur d'anatomie  
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 — A. Cannieu — B. Cunéo — G. Delamare  
Paul D'ibet — A. Druault — P. Fredet — Glantenay  
A. Gosset — M. Guibé — P. Jacques — Th. Jonnesco — E. Laguesse  
L. Manouvrier — M. Motais — A. Nicolas — P. Nobécourt  
O. Pasteau — M. Picou — A. Prenant — H. Rieffel  
Ch. Simon — A. Soulié

- TOME PREMIER (*Deuxième édition, entièrement refondue*). — **Embryologie**  
— **Ostéologie**. — **Arthrologie** 1 vol. avec 807 figures . . . . . 20 fr.
- TOME II (*Deuxième édition, entièrement refondue*). — 1<sup>er</sup> Fascicule : **Myologie**. 1 vol. avec 331 figures . . . . . 12 fr.  
2<sup>e</sup> Fascicule (*Deuxième édition, entièrement refondue*) : **Angéiologie**.  
(*Cœur et Artères. Histologie*). 1 vol. avec 150 figures. . . . . 8 fr.  
3<sup>e</sup> Fascicule (*Deuxième édition, revue*) : **Angéiologie** (*Capillaires, Veines*). 1 vol. avec 75 figures . . . . . 6 fr.  
4<sup>e</sup> Fascicule : **Les Lymphatiques**. 1 vol. avec 117 figures . . . . . 8 fr.
- TOME III (*Deuxième édition, entièrement refondue*). — 1<sup>er</sup> Fascicule : **Système nerveux** (*Méninges, moelle, encéphale, embryologie, histologie*). 1 vol. avec 265 figures . . . . . 40 fr.  
2<sup>e</sup> Fascicule (*Deuxième édition, entièrement refondue*) : **Système nerveux** (*Encéphale*). 1 vol. avec 131 figures . . . . . 10 fr.  
3<sup>e</sup> Fascicule (*Deuxième édition, entièrement refondue*) : **Système nerveux** (*Les nerfs, nerfs craniens, nerfs rachidiens*). 1 vol. avec 228 figures . . . . . 12 fr.
- TOME IV. — 1<sup>er</sup> Fascicule (*Deuxième édition, entièrement refondue*) : **Tube digestif**. 1 vol. avec 205 figures. . . . . 12 fr.  
2<sup>e</sup> Fascicule (*Deuxième édition, revue*) : **Appareil respiratoire**. 1 vol. avec 121 figures. . . . . 6 fr.  
3<sup>e</sup> Fascicule : **Annexes du tube digestif. Péritoine**. (*Deuxième édition revue*). 1 vol. avec 448 figures en noir et en couleurs 16 fr.
- TOME V. — 1<sup>er</sup> Fascicule : **Organes génito-urinaires**. 1 vol. avec 431 figures . . . . . 20 fr.  
2<sup>e</sup> Fascicule : **Les Organes des Sens. Glandes surrénales**. 1 vol. avec 554 figures. . . . . 20 fr.

CHARCOT — BOUCHARD — BRISSAUD

BABINSKI, BALLÉ, P. BLOCC, BOIX, BRAULT, CHANTEMESSE, CHARRIN, CHAUFARD, COURTOIS-SUFFIT, DUTIL, GILBERT, GUIGNARD, L. GUINON, G. GUINON, HALLION, LAMY, LE GENDRE, MARFAN, MARIE, MATHIFU, NETTER, OETTINGER, ANDRÉ PETIT, RICHARDIÈRE, ROGER, RUAULT, SOUQUES, THIBERGE, THOINOT, TOLLEMER, FERNAND VIDAL.

# Traité de Médecine

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.

## DEUXIÈME ÉDITION

10 vol. gr. in-8° avec figures dans le texte. *En souscription* : 150 fr.

**TOME I.** — 1 vol. gr. in-8° de 845 pages, avec figures dans le texte : 16 fr.

Les Bactéries. — Pathologie générale infectieuse. — Troubles et maladies de la Nutrition. — Maladies infectieuses communes à l'homme et aux animaux.

**TOME II.** — 1 vol. gr. in-8° de 894 pages avec figures dans le texte : 16 fr.

Fièvre typhoïde. — Maladies infectieuses. — Typhus exanthématique. — Fièvres éruptives. — Erysipèle. — Diphtérie. — Rhumatisme. — Scorbut.

**TOME III.** — 1 vol. gr. in-8° de 702 pages avec figures dans le texte : 16 fr.

Maladies cutanées. — Maladies vénériennes. — Maladies du sang. — Intoxications.

**TOME IV.** — 1 vol. gr. in-8° de 680 pages avec figures dans le texte : 16 fr.

Maladies de la bouche et du pharynx. — Maladies de l'estomac. — Maladies du pancréas. — Maladies de l'intestin. — Maladies du péritoine.

**TOME V.** — 1 vol. gr. in-8° avec fig. en noir et en coul. dans le texte : 18 fr.

Maladies du foie et des voies biliaires. — Maladies du rein et des capsules surrénales. — Pathologie des organes hématopoiétiques et des glandes vasculaires sanguines.

**TOME VI.** — 1 vol. gr. in-8° de 612 pages avec figures dans le texte : 14 fr.

Maladies du nez et du larynx. — Asthme. — Coqueluche. — Maladies des bronches. — Troubles de la circulation pulmonaire. — Maladies aiguës du poumon.

**TOME VII.** — 1 vol. gr. in-8° de 550 pages avec figures dans le texte : 14 fr.

Maladies chroniques du poumon. — Phtisie pulmonaire. — Maladies de la plèvre. — Maladies du médiastin.

**TOME VIII.** — 1 vol. gr. in-8° de 580 pages avec figures dans le texte : 14 fr.

Maladies du cœur. — Maladies des vaisseaux sanguins.



**TOME IX.** — 1 volume grand in-8° avec figures dans le texte : **18 fr.**

Maladies de l'encéphale. — Maladies de la protubérance et du bulbe. — Maladies intrinsèques de la moelle épinière. Maladies extrinsèques de la moelle épinière. — Maladies des méninges. — Syphilis des centres nerveux.

**TOME X** — 1 vol. grand in 8° avec fig. dans le texte. (*Sous presse.*)

**PATHOLOGIE GÉNÉRALE EXPÉRIMENTALE**

**Les Processus Généraux** † † †

**A. CHANTREMESSE**

Professeur à la Faculté de médecine de Paris.  
Membre de l'Académie de médecine.

PAR

**W. W. PODWYSSOTZKY**

Doyen de la Faculté de médecine d'Odessa,  
Professeur de Pathologie à la même Faculté.

**Vient de paraître :**

**TOME II.** — Hypertrophies. — Régénérations. — Tumeurs. — Pathologie de la circulation sanguine. — Pathologie du sang. — Pathologie de la lymphe et de la circulation lymphatique. — Inflammation. — Hypothermie. — Hyperthermie. — Fièvre.

1 vol. gr. in-8° de 508 pages, avec 57 fig. en coul. et 37 fig. en noir, **22 fr.**

**Déjà publié :**

**TOME I<sup>er</sup>** — Histoire naturelle de la maladie. — Hérité. — Atrophies. — Dégénérescence. — Concrétions. — Gangrènes.

1 vol. gr. in-8° de 428 pages, avec 162 fig. en noir et en coul., broché, **22 fr.**

† † † † † **Précis d'Obstétrique**

PAR MM.

**A. RIBEMONT-DESSAIGNES**

Agrégé de la Faculté de médecine  
Accoucheur de l'hôpital Beaujon  
Membre de l'Académie de médecine.

**G. LEPAGE**

Professeur agrégé à la Faculté  
de médecine de Paris.  
Accoucheur de l'hôpital de la Pitié.

**SIXIÈME ÉDITION**

avec 568 figures dans le texte, dont 400 dessinées par M. RIBEMONT-DESSAIGNES

1 vol. grand in-8° de 1420 pages, relié toile . . . **30 fr.**

**Les Fractures des Os longs**

**LEUR TRAITEMENT PRATIQUE**

PAR LES DOCTEURS

**J. HENNEQUIN**

Membre de la Société de Chirurgie

**Robert LÖEY**

Lauréat de l'Institut.

1 volume in-8° avec 215 figures dans le texte . . . . . **16 fr.**

# Traité de Pathologie générale

Publié par Ch. BOUCHARD

Membre de l'Institut, Professeur 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, BENNI, F. BRZANÇON, R. BLANCHARD, BOINET, BOULAY, BOURCY, BRUN, CADIOT, CHABRIÉ, CHANTEMESSE, CHARRIN, CHAUFFARD, J. COURMONT, DEJERINE, PIERRE DELBET, DEVIC, DUGAMP, MATHIAS DUVAL, FÈRE, GAUCHER, GILBERT, GLEY, GOUGET, GUIGNARD, LOUIS GUINON, J.-F. GUYON, HALLÉ, HÉNOCQUE, HUGOUNENQ, LAMBLING, LANDOUZY, LAVERAN, LEBRETON, LE GENDRE, LEJARS, LE NOIR, LERMOYER, LESNÉ, LETULLE, LUBET-BARON, MARFAN, MAYOR, MENETRIER, MORAX, NETTER, PIERRET, RAVAUT, G.-H. ROGER, GABRIEL ROUX, RUFFER, SIGARD, RAYMOND, TRIPIER, VUILLEMIN, FERNAND WIDAL.

6 volumes grand in-8° avec figures dans le texte. . . . . 126 fr.

Tome I : 18 fr. — Tome II : 18 fr. — Tome III : 28 fr. — Tome IV : 16 fr. — Tome V : 28 fr. — Tome VI : 18 fr.

---

# Manuel de Pathologie externe

PAR MM.

RECLUS, KIRMISSON, PEYROT, BOUILLY

Professeurs agrégés à la Faculté de médecine de Paris, chirurgiens des hôpitaux.

*Septième édition illustrée entièrement revue.*

- I. Maladies des tissus et des organes, par le D<sup>r</sup> P. RECLUS.
- II. Maladies des régions, Tête et Rachis, par le D<sup>r</sup> KIRMISSON.
- III. Maladies des régions, Poitrine, Abdomen, par le D<sup>r</sup> PEYROT.
- IV. Maladies des régions, Organes génito-urinaires, par le D<sup>r</sup> BOUILLY

4 volumes in-8° avec figures dans le texte. . . . . 40 fr.

Chaque volume est vendu séparément . . . . . 10 fr.

---

# Précis de Technique opératoire < <

PAR LES PROSECTEURS

DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE DE PARIS

AVEC INTRODUCTION PAR LE P<sup>r</sup> PAUL BERGER

Tête et Cou, par CH. LENORMANT. — Thorax et membre supérieur, par A. SCHWARTZ. — Abdomen, par M. GUIBÉ. — Appareil urinaire et appareil génital de l'Homme, par PIERRE DUVAL. — Pratique courante et Chirurgie d'Urgence, par VICTOR VEAU. — Membre inférieur, par G. LABEY. — Appareil génital de la Femme, par ROBERT PROUST.

7 vol., cart. toile, avec environ 200 figures. Chaque volume : 4 fr. 50

Vient de paraître :

# L'Ankylostomiase

**Maladie sociale (Anémie des Mineurs)**

*Biologie, Clinique, Traitement, Prophylaxie*

PAR

**A. CALMETTE**

Directeur de l'Institut Pasteur de Lille

**M. BRETON**

Assistant à l'Institut Pasteur de Lille

AVEC UN APPENDICE PAR **E. FUSTER**

1 vol. in-8° cartonné toile anglaise, avec figures . . . . . 5 fr.

## Guide pratique du Médecin dans les Accidents du Travail

et leurs Suites médicales et judiciaires, par MM. E. FORGUE, professeur à la Faculté de Montpellier, et E. JEANBREAUX, professeur agrégé à la Faculté de Montpellier. 1 volume in-8° de 370 pages, broché. . . . . 4 fr. 50

## Les Maladies Populaires, Le Péril vénérien, le Péril alcoolique, le Péril tuberculeux (*Etude médico-sociale*), par H. RÉNON,

professeur agrégé à la Faculté de Médecine de Paris, médecin des Hôpitaux. 1 vol. in-8° de 480 pages, broché . . . . . 6 fr.

## Traité de l'Alcoolisme, par les docteurs TRIBOULET, médecin des hôpitaux; MATHIEU, médecin des Bureaux de Bienfaisance,

et Roger MIGNON, médecin des Asiles publics d'aliénés, avec préface de M. le professeur JOFFROY. 1 volume in-8° de 480 pages, broché. . . . . 6 fr.

## Commentaire administratif et technique de la loi du 15 Février 1902, relative à la Protection de la Santé Publique par MM. le Dr A.-J. MARTIN, Inspecteur général de l'Assainissement, et

Albert BLUZET, rédacteur principal au Bureau de l'Hygiène. 1 volume in-8° de 480 pages avec une *table alphabétique*, broché, 7 fr. 50; cartonné toile . . . . . 8 fr. 50

## Les Psychonévroses et leur Traitement moral. Leçons faites à l'Université de Berne par le Dr DUBOIS, professeur de Neuropathologie, avec une préface du Professeur DÉJÉRINE, de Paris.

*Deuxième édition.* 1 volume in-8° . . . . . 8 fr.

# Traité des Maladies de l'Enfance ←

Deuxième Édition, revue et augmentée

PUBLIÉE SOUS LA DIRECTION DE MM.

**J. GRANCHER**

**J. COMBY**

Professeur à la Faculté de Paris  
Membre de l'Académie de médecine.

Médecin  
de l'hôpital des Enfants-Malades.

5 vol. grand in-8° avec figures dans le texte 112 fr.

Tome I, 22 fr. ; Tome II, 22 fr. ; Tome III, 22 fr. ; Tome IV, 22 fr. ; Tome V, 24 fr.

---

# → → Traité de Technique opératoire

**CH. MONOD**

PAR

**J. VANVERTS**

Prof. agrégé à la Faculté de Paris  
Membre de l'Académie de médecine

Chef de clinique à la Faculté  
de médecine de Lille

2 vol. gr. in-8° formant ensemble 1960 pages, avec 1908 fig. 40 fr.

---

# Traité d'Anatomie pathologique générale

PAR **R. TRIPIER**

Professeur d'Anatomie pathologique à la Faculté de Lyon.

1 vol. grand in-8°, avec 239 figures en noir et en couleurs. 25 fr.

---

# Glossaire médical illustré ↘

PAR LES DOCTEURS

**L. LANDOUZY**

**F. JAYLE**

Professeur à la Faculté de Paris,  
Membre de l'Académie de médecine.

Chef de clinique de la Faculté  
à l'Hôpital Broca.

1 vol. in 8° de 664 p., avec 426 fig. et 5 cartes, cart., 18 r ; broché, 16 fr.

---

**L'ŒUVRE MÉDICO-CHIRURGICAL** (Dr CRITZMAN, directeur)

# Suite de Monographies cliniques

## DERNIÈRES MONOGRAPHIES PUBLIÉES

38. De l'Enucléation des fibromes utérins, par TH. TUFFIER, professeur agrégé.
39. Le Rôle du Sel en Pathologie, par Ch. ACHARD, professeur agrégé à la Faculté de Paris.
40. Le rôle du Sel en Thérapeutique, par Ch. ACHARD.

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'étran-  
ger (port compris).

**Les Maladies infectieuses**, par G.-H. ROGER, professeur agrégé, médecin des hôpitaux. 1 vol. in-8° de 1520 pages. 28 fr.

**Les Maladies du Cuir chevelu**, par le Dr R. SABOURAUD, chef du laboratoire de la Ville de Paris à l'hôpital Saint-Louis.

I. Maladies séborrhéiques : Séborrhée, Acnés, Calvitie. 1 vol. in-8°, avec 91 fig. dont 40 aqua-relles en coul. . 10 fr.

II. Maladies desquamatives : Pytiriâsis et Alopécies pelli-culaires. 1 vol. in-8° avec 122 figures dans le texte . 22 fr.

**Les Maladies microbiennes des Animaux**, par Ed. NOCARD, professeur à l'École d'Alfort, membre de l'Académie de médecine, et E. LECLAINCHE, professeur à l'École de Toulouse. *Troisième édition, refondue.* 2 vol. grand in-8°. . . . . 22 fr.

**Traité d'Hygiène**, par le Prof. A. PROUST, membre de l'Académie de médecine. *Troisième édition revue et considérablement augmentée*, avec la collaboration de A. NETTER, agrégé, médecin de l'hôpital Trou-seau, et H. BOURGES, chef du laboratoire d'hygiène à la Faculté. 1 vol. in-8° de 1240 pages, avec fig. et cartes. 25 fr.

**L'Anesthésie localisée par la Cocaïne**, par PAUL RECLUS, professeur à la Faculté de Paris, chirurgien de l'hôpital Laënnec, membre de l'Académie de médecine. 1 vol. petit in-8°, avec 59 figures . . . . . 4 fr.

**Les Difformités acquises de l'Appareil locomoteur, pendant l'Enfance et l'Adolescence**, par le Prof. E. KIRMISSON, chirurgien de l'hôpital Trousseau. 1 volume in-8°, avec 430 figures dans le texte . . . . . 15 fr.

Ce volume fait suite au **Traité des Maladies chirurgicales d'origine congénitale** (312 figures et 2 planches en couleurs). *Publié en 1898* . . 15 fr.

**Nouveaux Procédés d'Exploration**, par CH. ACHARD, professeur à la Faculté de Paris, agrégé. *Deuxième édition.* 1 vol. in-8° avec figures. . . . . 8 fr.

**Thérapeutique des Maladies de la Peau**, par le Dr LE-REDDE, directeur de l'Établissement Dermatologique de Paris. 1 vol. in-8°, avec figures dans le 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.*

- Manuel de Pathologie interne**, par G. DIEULAFOY, professeur à la Faculté de médecine de Paris. *Quatorzième édition entièrement refondue et augmentée.* 4 vol. avec fig. en n. et en coul. 32 fr.
- Éléments de Chimie physiologique**, par Maurice ARTHUS, professeur à l'Université de Fribourg (Suisse). *Quatrième édition revue et corrigée.* 1 volume, avec figures. . . . . 5 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
- Manuel de Thérapeutique**, par le Dr BERLIOZ, professeur à l'Université de Grenoble, avec préface du professeur BOUCHARD. *Quatrième édition revue et augmentée.* 1 vol. . . . . 6 fr.
- Manuel de Bactériologie médicale**, par le Dr BERLIOZ, avec préface de M. le professeur LANDOUZY. 1 vol. avec fig. . . 6 fr.
- Précis de Chirurgie cérébrale**, par Aug. BROCA, chirurgien de l'hôpital Tenon, professeur agrégé à la Faculté de médecine. 1 vol. avec figures . . . . . 6 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.
- Précis élémentaire d'Anatomie, de Physiologie et de Pathologie**, par P. RUDAUX, ancien chef de clinique à la Faculté de Paris, avec préface par M. RIBEMONT-DESSAIGNES. 1 vol., avec 462 figures. . . . . 8 fr.
- Manuel de Diagnostic médical et d'Exploration clinique**, par P. SPILLMANN, professeur à la Faculté de médecine de Nancy, et P. HAUSHALTER, professeur agrégé. *Quatrième édition entièrement refondue.* 1 vol. avec 89 figures . . . . . 6 fr.
- Précis de Microbie. Technique et microbes pathogènes**, par M. le Dr L.-H. THOINOT, professeur agrégé à la Faculté, et E.-J. MASSE-LIN, médecin-vétérinaire. *Quatrième édition entièrement refondue.* 1 volume, avec figures en noir et en couleurs . . . . . 8 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.

---

**COLLECTION DE PRÉCIS MÉDICAUX**


---

*Cette nouvelle collection s'adresse aux étudiants, pour la préparation aux examens, et à tous les praticiens qui, à côté des grands traités, ont besoin d'ouvrages concis, mais vraiment scientifiques, qui les tiennent au courant. D'un format maniable, ces livres seront abondamment illustrés.*

Viennent de paraître

## Précis de Physique Biologique

Par **G. WEISS**

Professeur agrégé à la Faculté de Médecine de Paris,  
Ingénieur des Ponts et Chaussées.

1 vol. petit in-8° de 528 p. avec 543 fig., cartonnage souple. . . 7 fr.

---

## Éléments de Physiologie ♣ ♣

Par **Maurice ARTHUS**

Professeur à l'École de médecine et de pharmacie de Marseille  
Ancien professeur de physiologie à l'Université de Fribourg (Suisse).

**DEUXIÈME ÉDITION REVUE ET CORRIGÉE**

*Avec 122 figures dans le texte.*

1 vol. petit in-8° de xvi-764 pages, cart. toile anglaise souple. 9 fr.

---

## Bibliothèque d'Hygiène thérapeutique

FONDÉE PAR

**Le Professeur PROUST**

*Chaque ouvrage, in-16, cartonné toile, tranches rouges : 4 fr.*

**L'Hygiène du Goutteux.** — **L'Hygiène de l'Obèse.** — **L'Hygiène des Asthmatiques.** — **L'Hygiène du Syphilitique.** — **Hygiène et thérapeutique thermales.** — **Les Cures thermales.** — **L'Hygiène du Neurasthénique.** — **L'Hygiène des Albuminuriques.** — **L'Hygiène du Tuberculeux.** — **Hygiène et thérapeutique des Maladies de la Bouche.** — **Hygiène des Maladies du Cœur.** — **Hygiène du Diabétique.** — **L'Hygiène du Dyspeptique.** — **Hygiène thérapeutique des Maladies des Fosses nasales.**

---

## L'Alimentation et les Régimes

**Chez l'Homme sain et chez les Malades**

par **ARMAND GAUTIER**

Membre de l'Institut et de l'Académie de Médecine,  
Professeur à la Faculté de Médecine de Paris.

**DEUXIÈME ÉDITION REVUE ET AUGMENTÉE**

1 volume in-8° avec figures, broché . . . . . 10 fr.

Vient de paraître :

# Traité de Chimie minérale

PUBLIÉ SOUS LA DIRECTION DE  
**HENRI MOISSAN**  
 Membre de l'Institut.

5 forts volumes grand in-8°, avec figures. En souscription. 150 fr.

Il est accepté jusqu'à la publication de la fin de l'ouvrage des souscriptions à l'ouvrage complet au prix à forfait de 150 francs.

Les souscripteurs paient en retirant chaque fascicule le prix marqué, mais le dernier fascicule leur sera fourni à un prix tel qu'ils n'aient, en aucun cas, payé plus de 150 fr. pour le total de l'ouvrage.

Les fascicules sont vendus séparément à des prix différents et fixés selon leur importance.

Le fascicule I de chaque volume est vendu séparément jusqu'à la publication du fascicule II. A ce moment, les deux fascicules sont réunis et seul le volume complet est mis en vente.

Néanmoins le fascicule II de chaque volume continue à être vendu séparément aux acheteurs du fascicule I.

Viennent de paraître :

|                                                |        |
|------------------------------------------------|--------|
| TOME II (Métalloïdes). — Fascicule I . . . . . | 12 fr. |
| TOME IV (Métaux). — Fascicule I . . . . .      | 20 fr. |

En vente :

|                                          |        |
|------------------------------------------|--------|
| TOME I (complet). — Métalloïdes. . . . . | 28 fr. |
| TOME III (complet). — Métaux. . . . .    | 34 fr. |

**Traité de Chimie industrielle**, par R. WAGNER et F. FISCHER.  
*Quatrième édition française entièrement refondue. Reuillée d'après la quinzième édition allemande, par le D<sup>r</sup> L. Gautier* 2 volumes grand in-8° avec de nombreuses figures . . . . . 85 fr.

**Le Constructeur**, par F. REULEAUX. *Troisième édition française, par A. Debize.* 1 volume in-8° avec 184 figures. . . . . 30 fr.

**Traité d'Analyse chimique qualitative**, par R. FRÉSENIUS.  
*Deuxième édition française d'après la 16<sup>e</sup> édition allemande, par L. Gautier.* 1 vol in-8°. . . . . 7 fr.

**Traité d'Analyse chimique quantitative**, par R. FRÉSENIUS.  
*Septième édition française, traduite sur la 6<sup>e</sup> édition allemande, par L. Gautier.* 1 vol. in-8°. . . . . 16 fr.

**Traité d'Analyse chimique quantitative par Electrolyse**, par J. RIBAN, professeur chargé du cours d'Analyse chimique à la Faculté des Sciences de Paris. 1 volume avec 96 figures. . . . . 9 fr.

**Manuel pratique de l'Analyse des Alcools et des Spiritueux**, par Charles GIRARD et Lucien CUNIAZ SE, chimiste-expert de la Ville de Paris. 1 vol. in-8° avec figures et tableaux . . . . . 7 fr.

**Précis de Chimie analytique**, par J.-A. MULLER, docteur ès sciences professeur à l'École supérieure des Sciences d'Alger. 1 volume in-12, broché . . . . . 3 fr.



# Physique du Globe et Météorologie

PAR **Alphonse BERGET**

Docteur ès sciences.

1 vol. in-8° de 365 pages avec 128 figures et 14 cartes hors texte.  
Broché: 15 fr.

# Les Insectes Morphologie - Reproduction Embryogénie

PAR **L.-F. HENNEGUY**

Professeur d'Embryogénie comparée au Collège de France.

Leçons recueillies par **A. LECAILLON** et **J. POIRAULT**

1 volume grand in-8° avec 622 figures, 4 planches en couleurs: 30 fr.

# ❖ ❖ ❖ Zoologie pratique ❖ ❖ ❖

Basée sur la dissection des Animaux les plus répandus

PAR **Léon JAMMES**

Maître de conférences de Zoologie à l'Université de Toulouse.

1 volume grand in-8°, avec 317 figures par l'auteur. Relié toile: 18 fr.

# Éléments de Paléobotanique

PAR **R. ZEILLER**

Membre de l'Institut, Professeur à l'École supérieure des Mines.

1 vol. in-8° raisin de 421 pages avec 210 figures. Cart. à l'angl.: 20 fr.

**Précis de Géographie économique**, par MM. **Marcel DUBOIS**, Professeur à la Faculté des Lettres de Paris, et **J.-G. KERGOMARD**, Professeur au Lycée de Nantes. *Deuxième édition entièrement refondue*, avec la collaboration de **M. Louis Laffitte**, Professeur à l'École de Commerce de Nantes. 1 vol. in-8°. . . . ., 8 fr.

**Géographie agricole de la France et du Monde**, par **J. DU PLESSIS DE GRENÉD N**, Professeur à l'École supérieure d'Agriculture d'Angers, avec une préface de **M. le Marquis de Vogüé**, de l'Académie française. 1 vol. in-8° avec 118 cartes et figures dans le texte . . . . . 7 fr.

**Chimie Végétale et Agricole** (*Station de Chimie végétale de Meudon, 1883-1889*), par **M. BERGELOT**. 4 vol. in-8° avec figures 36 fr.

# Traité de Zoologie ♣ ♣ ♣ ♣ ♣ ♣

Par 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 112 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 1341 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 p. avec 97 figures dans le texte . . . . .         | 6 fr.  |
| FASCICULE VI : Poissons. 1 vol. gr. in-8° de 366 pages avec 190 figures dans le texte. . . . .                 | 10 fr. |
| FASCICULE VII et dernier : Vertébrés marcheurs ( <i>En préparation</i> ).                                      |        |

## Guides du Touriste, du Naturaliste et de l'Archéologue

publiés sous la direction de M. Marcellin BOULE

### VOLUMES PUBLIÉS

**Le Cantal**, par M. BOULE, docteur ès sciences, et L. FARGES, archi-  
viste-paléographe.

**La Lozère**, par E. CORD, ingénieur-agronome, G. CORD, docteur en  
droit, avec la collaboration de M. A. VIRÉ, docteur ès sciences.

**Le Puy-de-Dôme et Vichy**, par M. BOULE, docteur ès  
sciences, Ph. GLANGEAUD, maître de conférences à l'Université de  
Clermont, G. ROUCHON, archi- viste du Puy-de-Dôme, A. VERNIÈRE,  
ancien président de l'Académie de Clermont.

**La Haute-Savoie**, par MARC LE ROUX, conservateur du Musée  
d'Annecy.

**La Savoie**, par J. RÉVIL, président de la Société d'Histoire  
naturelle de la Savoie, et J. CORCELLE, agrégé de l'Université.

Chaque volume in-16, relié toile anglaise avec figures et cartes  
en couleurs. . . . . 4 fr. 50

*En préparation* : Le Velay — les Alpes du Dauphiné.

OUVRAGES DE M. A. DE LAPPARENT

Membre de l'Institut, professeur à l'École libre des Hautes-Études.

✧ ✧ ✧ ✧ ✧ ✧ **Traité de Géologie**

CINQUIÈME ÉDITION ENTIÈREMENT REFONDUE ET CONSIDÉRABLEMENT AUGMENTÉE  
(*Sous presse*)

- Abrégé de géologie.** *Cinquième édition, refondue et augmentée.* 1 vol. 157 gravures et une carte géologique de la France en chromolithographie, cartonné toile . . . . . 4 fr.
- Notions générales sur l'écorce terrestre.** 1 vol. in-16 de 156 pages avec 33 figures, broché. . . . . 1 fr. 20
- La géologie en chemin de fer.** Description géologique du Bassin parisien et des régions adjacentes. 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 162 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

**Petite Bibliothèque de "La Nature"**

- Recettes et Procédés utiles,** recueillis par Gaston TISSANDIER, rédacteur en chef de la *Nature*. *Dixième édition.*
- Recettes et Procédés utiles.** *Deuxième série : La Science pratique,* par Gaston TISSANDIER. *Sixième édition.*
- Nouvelles Recettes utiles et Appareils pratiques.** *Troisième série,* par Gaston TISSANDIER. *Quatrième édition.*
- Recettes et Procédés utiles.** *Quatrième série,* par Gaston TISSANDIER. *Troisième édition.*
- Recettes et Procédés utiles.** *Cinquième série,* par J. LAFFARGUE, secrétaire de la rédaction de la *Nature*. *Deuxième édition.*

Chaque volume in-18 avec figures est vendu

Broché . . . . . 2 fr. 25 | Cartonné toile . . . . . 3 fr.

**La Physique sans appareils et la Chimie sans laboratoire,** par Gaston TISSANDIER. *Ouvrage couronné par l'Académie (Prix Montyon).* Un volume in-8° avec nombreuses figures dans le texte. Broché, 3 fr. Cartonné toile, 4 fr.

# Le Radium ♣ ♣ ♣ ♣ ♣ ♣ ♣ ♣ ♣

La Radioactivité et les Radiations  
Les Sciences qui s'y rattachent et leurs applications

COMITÉ DE DIRECTION :

D'ARSONVAL, H. BECQUEREL, BÉCLÈRE, R. BLONDLOT, CH. BOUCHARD,  
P. CURIE, DANYSZ, DEBIERNE, CH. FERRY,  
FINSEN, CH.-E. GUILLAUME, OUDIN, RUBENS, RUTHERFORD.

Secrétaire de la Rédaction : JACQUES DANNE

Revue mensuelle.

Paris et Départements, 12 fr. — Étanger, 15 fr. — Le Numéro, 1 fr.

---

# ♣ ♣ ♣ La Nature ♣ ♣ ♣ ♣ ♣ ♣ ♣ ♣ ♣

REVUE HEBDOMADAIRE DES SCIENCES ET DE LEURS APPLICATIONS  
AUX ARTS ET A L'INDUSTRIE

---

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.

---

MATÉRIAUX POUR L'HISTOIRE DE L'HOMME  
REVUE D'ANTHROPOLOGIE, REVUE D'ETHNOGRAPHIE RÉUNIES

---

# ♣ ♣ ♣ ♣ ♣ ♣ L'Anthropologie ♣

Paraissant tous les deux mois.

RÉDACTEURS EN CHEF :

MM. BOULE et VERNEAU

Un an : PARIS, 25 FR.; DÉPARTEMENTS, 27 FR.; UNION POSTALE, 28 FR.

---

# ♣ La Presse Médicale ♣ ♣ ♣ ♣

Journal bi-hebdomadaire, paraissant le Mercredi et le Samedi

---

RÉDACTION : E. DE LAVARENNE, DIRECTEUR

SECRETARIAT : P. DESFOSSÉS — J. DUMONT — R. ROMME

---

DIRECTION SCIENTIFIQUE

F. DE LAPERSONNE, E. BONNAIRE, E. DE LAVARENNE, L. LANDOUZY,  
M. LETULLE, J.-L. FAURE, H. ROGER, M. LERMOYER, F. JAYLE

---

Paris et Départements, 10 fr.; Union postale, 15 fr.

---

Paris. — L. MARETHEUX, imprimeur, 1, rue Cassette. — 10244.

---