

*Section de l'Ingénieur*

---

L. GUILLET

---

L'INDUSTRIE

DES

MÉTALLOIDES

ET LE LEURS DÉRIVÉS

GAUTHIER-VILLARS

MASSON & C<sup>IE</sup>



ENCYCLOPÉDIE SCIENTIFIQUE

DES

AIDE-MÉMOIRE

PUBLIÉE

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

GOULLET — Industrie des Métalloïdes

1

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

N° 312 B

ENCYCLOPÉDIE SCIENTIFIQUE DES AIDE-MÉMOIRE

PUBLIÉE SOUS LA DIRECTION

DE M. LÉAUTÉ, MEMBRE DE L'INSTITUT.

---

# L'INDUSTRIE DES MÉTALLOÏDES

ET DE

## LEURS DÉRIVÉS

PAR

LÉON GUILLET

Docteur ès-Sciences

Ingénieur des Arts et Manufactures

Professeur de Technologie chimique

au Collège Libre des Sciences sociales

---

PARIS

GAUTHIER-VILLARS,

IMPRIMEUR-ÉDITEUR

Quai des Grands-Augustins, 55

MASSON ET C<sup>ie</sup>, ÉDITEURS,

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

Boulevard Saint-Germain, 120

(Tous droits réservés)

*OUVRAGES DE L'AUTEUR PARUS  
DANS LA COLLECTION DE L'ENCYCLOPEDIE*

---

- I. **L'Industrie des Acides minéraux.**
- II. **L'Industrie des Métalloïdes et de leurs dérivés.**

## INTRODUCTION

---

Le livre que nous présentons aujourd'hui forme, en quelque sorte, la suite de notre étude sur l'*Industrie des Acides minéraux*.

Nous nous sommes proposés de décrire l'industrie des métalloïdes et de leurs dérivés; nous avons adopté l'ordre généralement admis pour l'étude de la chimie; nous abordons d'abord l'hydrogène; puis la famille des halogènes, fluor, chlore, brome et iode; viennent ensuite l'oxygène et le soufre (le sélénium et le tellure n'offrent pas d'intérêt au point de vue de l'industrie); le phosphore et l'arsenic; et enfin la famille du carbone et du silicium, dans laquelle nous aurions fait rentrer le bore, si l'acide borique n'avait déjà été étudié.

Nous avons omis volontairement tout ce qui a trait aux dérivés métalloïdiques contenant des métaux; c'est ainsi que la fabrication des sels n'a pas été examinée; elle le sera dans un livre réservé aux composés métalliques.

En tant que dérivés des métalloïdes, nous n'avons envisagé que les composés que peuvent donner ces corps en se combinant entre eux (sulfure de carbone, chlorure de soufre, sulfure de phosphore, etc.) en omettant, bien entendu, les acides sur lesquels nous n'avons pas à revenir. Nous avons également laissé de côté l'ammoniaque, dont nous nous proposons de faire une étude spéciale à propos des engrais.

---

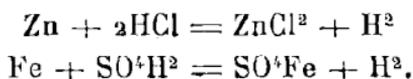
## CHAPITRE PREMIER

—

### L'INDUSTRIE DE L'HYDROGÈNE

**Principe de la fabrication.** — On cherche à retirer l'hydrogène soit d'un acide, soit de l'eau.

*1<sup>re</sup> Méthode.* — On fait agir le zinc ou le fer sur l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique étendu



Il n'y a rien à dire sur cette méthode, si ce n'est le prix de revient que nous donnons plus loin.

En outre, il est bon de rappeler que, lorsque l'hydrogène doit servir au gonflement des ballons, il doit être parfaitement desséché.

*2<sup>e</sup> Méthode.* — On électrolyse l'eau dans des conditions particulières que nous allons étudier en détail. On obtient ainsi, comme l'on sait, 1 litre d'oxygène pour 2 litres d'hydrogène.

Ce sont là les deux seules méthodes qui soient du domaine de l'industrie.

**Fabrication de l'hydrogène par électrolyse de l'eau.** — L'on sait, depuis les expériences de Carlisle et Nickolson qui datent de 1800, que, lorsque l'on soumet de l'eau, rendue conductrice par une légère addition d'acide, à l'action d'un courant électrique convenable, on la décompose en hydrogène et oxygène. Mais la réaction industrielle du problème n'a été faite que dans ces dernières années; les difficultés à surmonter étaient grandes; la production du courant était peu aisée, l'utilisation des chutes d'eau, c'est-à-dire de la *houille blanche*, était inconnue; de plus, quand on cherchait à remplacer le platine, utilisé dans le voltamètre, par un autre métal, il y avait attaque.

C'est en 1885 que M. le professeur d'Arsonval, du Collège de France, donna une première solution du problème et put préparer de l'oxygène pur qui servit à des inhalations.

A cet effet, ce savant se servit d'un appareil composé de deux cylindres en tôle de fer. L'un de ces cylindres, qui a un diamètre inférieur à l'autre, est placé à l'intérieur; de plus, il est perforé.

Ces deux cylindres constituent les électrodes.

L'électrolyse est formé de potasse caustique à 30 %. L'oxygène et l'hydrogène formés étaient recueillis, bien entendu, séparément.

Les deux caractéristiques de l'appareil de M. le professeur d'Arsonval sont :

1° L'utilisation de l'eau rendue conductrice par la soude, ce qui permet l'emploi d'électrodes en fer.

2° L'emploi de deux cylindres concentriques formant les cathodes.

En 1888, Latschinoff utilise un appareil où les électrodes sont en plomb et en charbon ; un diaphragme sépare les deux électrodes ; il est constitué par de l'amiante.

L'électrolyse est alcalin ou acide.

S'il est alcalin, on peut employer le fer comme électrodes.

L'année suivante, M. le commandant Renard eut à résoudre le même problème, en vue de préparer de l'hydrogène pur pour l'aérostation. Dans son appareil, les deux électrodes se trouvent séparées par une cloison poreuse ; l'électrolyte était encore une dissolution de soude, mais à 13 %.

En 1893, Bell brevète un appareil où les électrodes sont encore séparées par un diaphragme ; mais l'une d'elles touche à ce diaphragme.

Pendant quelques années, le problème en resta là, et il faut ajouter qu'aucun des appareils précités ne correspondait aux desiderata industriels.

Mais, en 1896, une importante maison allemande, l'*Elektricität Actiengesellschaft*, lança un appareil que l'on put voir fonctionner à Hanau-sur-Mein.

L'appareil est toujours à deux cylindres; il utilise, comme électrolyte, une solution de soude; la disposition est telle que l'on peut changer, pendant la marche, soit l'un des deux cylindres, soit l'une des parties servant à recueillir le gaz.

**Débouchés de l'hydrogène.** — Le principal débouché offert à l'hydrogène est certainement le gonflement des ballons. Cependant, un autre usage semble prendre depuis quelques mois une importance considérable; nous voulons parler du chalumeau oxhydrique. Nous traiterons cette question lorsqu'il s'agira de l'oxygène.

L'industrie produit très souvent sur place les quantités d'hydrogène qui lui sont nécessaires. C'est ainsi que pour la nouvelle méthode d'extraction du nickel qui a été indiquée en 1897 par M. Ludwig Mond, on commence par réduire le minerai broyé par l'hydrogène; cet hydro-

gène est produit impur dans des gazogènes spéciaux.

On obtient ainsi du nickel mélangé à de nombreux autres produits ; on fait passer un courant d'oxyde de carbone qui transforme le nickel en nickel carbonyle volatil que l'on décompose ultérieurement, par la chaleur, en nickel et en oxyde de carbone.

**Production.** — Il est impossible d'avoir une idée quelconque de la production de l'hydrogène ; la plupart du temps, on le prépare là où l'on en a besoin. Il y a exception toutefois pour les usines électrolytiques. Celles-ci sont au nombre de huit :

Montbard et Toulouse, en France ;

Rome et Milan, en Italie ;

Bruxelles, en Belgique ;

Hanau, en Allemagne ;

Zurich et Lucerne, en Suisse.

**Prix de revient, transport et prix de vente.** — Voici, d'après une fort intéressante étude de MM. Hammerschmidt et Hess, parue dans le *Chemiker Zeitung* de 1898, l'évaluation du prix de revient du mètre cube d'oxygène et de deux mètres cubes d'hydrogène, obtenus par électrolyse.

Ces industriels partent d'une consommation de 60 kilowatts, c'est-à-dire en chiffres ronds de 90 chevaux effectifs, pour produire 100 mètres cubes d'oxygène et 200 mètres cubes d'hydrogène par 24 heures.

Ils évaluent les frais d'installation comme suit : 31 250 francs pour la machine à vapeur (on voit qu'ils ne supposent pas l'utilisation d'une chute d'eau), 60 000 francs pour les dynamos et les électrolyseurs, 15 000 francs pour les bâtiments qui sont comptés d'une surface de 290 mètres carrés. On obtient ainsi un total de 106 250 francs pour l'installation.

Les frais de l'exploitation journalière seraient les suivants :

67<sup>fr</sup>,50 pour le charbon nécessaire à la marche de la machine à vapeur ; 11<sup>fr</sup>,25 pour les huiles, graisses, etc. ; 22<sup>fr</sup>,50 pour la main-d'œuvre ; 7<sup>fr</sup>,50 pour les réparations ; 17<sup>fr</sup>,50 constituant l'amortissement et 36<sup>fr</sup>,25 pour l'intérêt du capital compté à 10 %.

Ceci fait revenir le mètre cube d'oxygène et les 2 mètres cubes d'hydrogène à 1<sup>fr</sup>,625.

Or, on peut admettre, d'autre part, que le prix de revient de l'hydrogène obtenu par le zinc et l'acide sulfurique revient à 2<sup>fr</sup>,60, se détaillant ainsi :

3 kilogrammes de zinc à 50 ‰, 1<sup>fr</sup>,50; 6 kilogrammes d'acide sulfurique, 1<sup>fr</sup>,12; non compris les frais d'installation.

Il y a donc un grand avantage pour le produit électrolytique.

---

## CHAPITRE II

—

### L'INDUSTRIE DU FLUOR

Bien que le fluor ne soit pas un produit du domaine de l'industrie, nous avons tenu à entrer dans quelques détails sur de nouveaux appareils qui pourront permettre d'en vulgariser l'emploi.

**Principe de la fabrication.** — C'est en 1886 que M. Moissan découvrit le fluor en électrolysant, dans un tube en U en platine et à l'aide d'électrodes de platine fixées aux deux ouvertures par des bouchons de fluorine, un mélange d'acide fluorhydrique anhydre et de fluorure de potassium.

Il y a quelques années, M. Moissan fit subir un très intéressant perfectionnement à son appareil en remplaçant le tube de platine par un tube de cuivre de même forme.

**Fabrication industrielle. Appareil Poulenc et Meslans.** — M. Moissan montra, en 1899, que l'action du fluor sur l'eau n'était pas,

comme on le supposait, de donner naissance à de l'oxygène, mais bien à de l'ozone ; de telle sorte que la réaction peut s'écrire :



Nous verrons plus loin que l'ozone est un gaz qui pourrait être appelé au plus brillant avenir, il n'est donc rien d'étonnant à ce que certains industriels se soient occupés de fabriquer industriellement le fluor, en vue de la préparation de l'ozone.

Remarquons tout de suite que la préparation de l'acide fluorhydrique anhydre ne peut être un obstacle à la fabrication du fluor. On sait, en effet, que l'on peut distiller le fluorhydrate de fluorure de potassium fondu dans des alambics construits entièrement en cuivre ; on n'a pas à craindre l'attaque du métal.

Le premier appareil industriel pour la fabrication du fluor a été construit par MM. Poulenc et Meslans.

On a cherché à supprimer les isolements en fluorure et même tous les joints qui étaient placés dans la cellule où le fluor prend naissance, à former un diaphragme qui, tout en effectuant d'une façon aussi parfaite que possible la séparation des deux produits hydrogène et

fluor, ne forme pas une résistance importante au passage du courant et, de plus, soit inactif au point de vue électrolytique, c'est-à-dire que le courant n'ait sur lui aucune action.

Enfin on a voulu amoindrir, autant que possible, la résistance intérieure de l'appareil, afin d'augmenter le rendement de l'appareil et de diminuer la dépense d'énergie électrique.

Pour ce faire, on a réduit au minimum l'épaisseur de l'électrolyte interposée entre les deux électrodes, et on a pris des dispositions telles que l'on peut accroître à volonté la surface utile des électrodes.

L'appareil de MM. Poulenc et Meslans est caractérisé par l'emploi d'un diaphragme qui est constitué par une boîte en cuivre percée seulement d'ouvertures latérales qui se trouvent au niveau des électrodes. Cette boîte est munie d'un tube en cuivre qui permettra au fluor de s'échapper.

La cellule, dans laquelle prend naissance le fluor, contient l'anode, qui est généralement en platine. Une autre boîte en cuivre, de plus grand diamètre, contient la première ; cette boîte forme elle-même cathode. Un joint en caoutchouc isole les cellules cathodiques des cellules anodiques ; ce joint tient fort bien, car il ne se

trouve en présence que d'acide fluorhydrique gazeux et non de fluor qui l'attaquerait très rapidement.

Voyons ce qui se passe lorsque nous ferons passer le courant dans un tel appareil : l'électrolyte va être décomposé et le fluor formé va se trouver, dès sa formation, en contact avec les parois en cuivre de la boîte constituant l'anode ; il formera immédiatement du fluorure de cuivre qui recouvrira bientôt toute l'anode.

Cette couche de fluorure de cuivre est isolante, de telle sorte que la boîte anodique va former un excellent diaphragme inactif ; seule, à partir de ce moment, la lame de platine agira comme anode et sera le siège d'un dégagement de fluor.

Le diaphragme, constitué par la boîte recouverte de fluorure et convenablement ajourée, laisse très bien passer le courant, tout en maintenant la séparation de l'hydrogène et du fluor.

En résumé, l'idée réside dans l'emploi du fluor lui-même pour constituer, au début des opérations, un diaphragme inactif.

Voici maintenant la description de l'appareil qui est représenté dans les *fig.* 1 et 2 qui donnent deux coupes, suivant deux plans perpendiculaires.

La cuve parallélépipédique B, en cuivre, renferme le mélange de fluorure de potassium et d'acide fluorhydrique anhydre. Cette cuve est fermée par un couvercle M et au moyen de boulons, l'étanchéité est assurée par un joint de caoutchouc J.

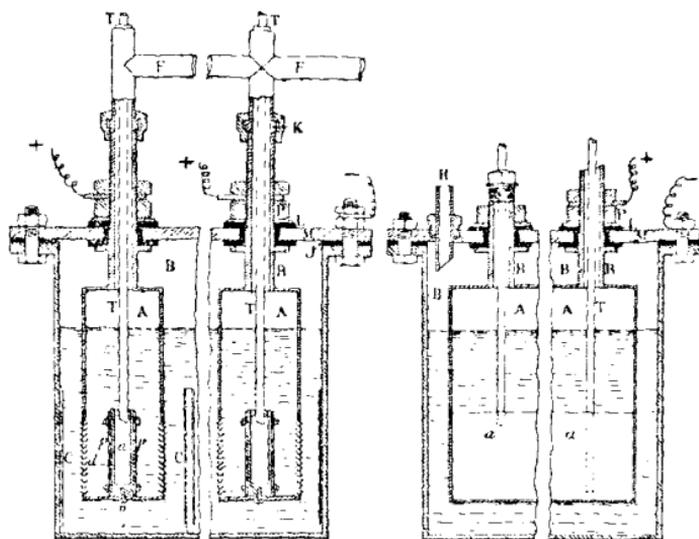


Fig. 1 et 2. — Appareils Pouleau et Meslans.

De plus, quelques lames de cuivre C, qui sont rejointes à la cuve, sont destinées à fonctionner comme cathodes et en même temps qu'elles. La cuve peut être refroidie par un bain réfrigérant extérieur; elle est réunie au pôle négatif de la source électrique (fig. 1 et 2).

Des boîtes plates en cuivre *a*, *a*, constituent les anodes ; les plaques de platine sont boulonnées sur ces boîtes et, d'autre part, un tube T permet d'y faire circuler un courant d'eau destiné à les refroidir. A, A, sont des boîtes de cuivre munies à la partie supérieure de tubes R, lesquels servent de tube de dégagement au fluor et en même temps, de support aux boîtes. Ces tubes se trouvent isolés du couvercle par un joint de caoutchouc L qui sert à assurer l'étanchéité ; des rondelles et des écrous P servent à fixer le couvercle.

Pour recueillir le fluor dégagé dans les diverses cellules anodiques de l'appareil, on a placé des joints cônes K qui desservent un tube commun F.

Le fluor est ainsi conduit à un réfrigérant ascendant dans lequel il se dépouille des vapeurs d'acide fluorhydrique entraînées, lesquelles retombent dans l'appareil.

La même réfrigération est subie par l'hydrogène qui prend naissance dans les cellules cathodiques et se dégage en H.

Quant aux parois des boîtes A, elles sont ajourées juste en face des anodes ; des lames de cuivre *d*, en forme de V, sont fixées les unes aux autres et à une distance convenable ; elles

constituent, comme nous l'avons expliqué, un diaphragme inactif, après le dégagement des premières quantités de fluor, et très peu résistant, quoique efficace au point de vue important de la séparation de l'hydrogène et du fluor.

Voici, d'après la communication faite par les auteurs au dernier Congrès de Chimie appliquée (juillet 1900), les avantages de l'appareil :

1° Le fluor n'ayant de contact, jusqu'à sa sortie de l'appareil, qu'avec ses parois métalliques, les joints, qui n'ont à supporter que l'action de l'hydrogène chargé de vapeurs d'acide fluorhydrique, peuvent être constitués avec des matières organiques, telles que le caoutchouc, que le fluor eût détruit. On évite donc l'emploi de fluorine ;

2° Le rapprochement des électrodes peut être réduit à quelques centimètres avec, cependant, une séparation efficace des gaz isolés ;

3° La faible résistance de la couche d'électrolyte qui sépare les électrodes de l'absence de contre-électrolyse sur les parois de séparation, permet d'obtenir un haut rendement de l'énergie électrique.

Enfin le refroidissement de l'anode en diminue l'attaque d'une façon appréciable et permet de

refroidir moins énergiquement la masse de l'électrolyte, ce qui a une heureuse influence sur le régime de l'électrolyse.

Tel est le premier appareil industriel pour la fabrication du fluor.



## CHAPITRE III

—

### L'INDUSTRIE DU CHLORE

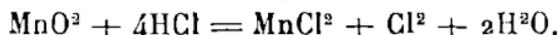
Le chlore se présente au point de vue commercial sous trois formes :

- 1° Le chlorure de chaux ;
- 2° Les hypochlorites ;
- 3° Le chlore liquide.

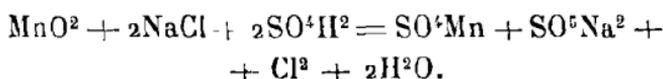
D'après la convention établie en tête de cet ouvrage, la fabrication industrielle du chlorure de chaux et des hypochlorites doivent trouver place dans des publications ultérieures. Il ne sera donc question ici que de la fabrication du chlore gazeux servant à faire les autres produits et de la préparation du chlore liquide.

**Principe de la fabrication.** — On peut se proposer d'extraire le chlore de l'acide chlorhydrique ou par diverses méthodes. Les principales sont les suivantes :

1° *Décomposition du bioxyde de manganèse par l'acide chlorhydrique* suivant la formule



On peut, dans cette réaction, remplacer l'acide chlorhydrique par du chlorure de sodium et de l'acide sulfurique, c'est-à-dire un mélange susceptible de produire l'acide chlorhydrique : On a alors :



Nous verrons plus loin que la fabrication est la régénération du bioxyde de manganèse résolue industriellement par Weldon.

2° *Décomposition de l'acide chlorhydrique par l'oxygène de l'air.* On a



C'est le procédé Deacon.

3° *Décomposition du chlorure de calcium.*

C'est le procédé Solvay.

4° *Décomposition du chlorure de magnésium.*

C'est le procédé Weldon-Péchiney.

5° *Décomposition du chlorure de potassium et de sodium par le courant électrique en chlore, d'une part, et potassium ou sodium ou encore potasse ou soude, d'autre part.*

**Procédé au bioxyde de manganèse.** — Dans le procédé où l'on emploie le bioxyde de manganèse ; il faut distinguer deux cas : 1° on utilise l'acide chlorhydrique ; 2° on utilise un

mélange de chlorure de sodium et d'acide sulfurique.

De plus, lorsque l'on utilise l'acide chlorhydrique, les appareils sont différents suivant que l'on cherche à produire le chlore en grandes ou petites quantités.

1° *Préparation du chlore en quantités restreintes par le bioxyde de manganèse et l'acide chlorhydrique.* — Pour cette préparation, on utilise des bonbonnes en grès d'une contenance de 180 litres. Elles possèdent, au centre, une large ouverture de 0<sup>m</sup>,30 et deux tubulures latérales plus petites. L'ouverture centrale permet d'introduire un cylindre perforé de nombreux trous, lequel est destiné à recevoir le bioxyde de manganèse et à former panier, on peut y placer environ 50 kilogrammes de bioxyde. Les tubulures qui sont placées sur le côté servent à mettre chaque bonbonne en communication avec la bonbonne précédente et la bonbonne suivante.

Une série de ces bonbonnes est placée dans un bac en bois doublé de plomb ; ce bac contient de l'eau dont on peut élever la température au moyen d'un jet de vapeur. Il ne faut pas oublier, en effet, que l'action du bioxyde de manganèse sur l'acide chlorhydrique n'a lieu qu'à chaud.

Pour nettoyer l'appareil à la fin de l'opération,

on enlève le cylindre qui ne contient plus que les impuretés du bioxyde et on siphonne les boues.

2° *Préparation du chlore en quantités importantes par le bioxyde de manganèse et l'acide chlorhydrique.* — Lorsque l'on veut, par le même procédé, fabriquer d'importantes quantités de chlore, on conçoit aisément que l'on ne puisse pas employer l'appareil que nous venons de décrire; il est, en effet, de faible contenance et a besoin de nettoyages fréquents.

On emploie alors un appareil appelé la *pierre à chlore*. C'est une caisse rectangulaire en pierre inaltérable aux acides, ordinairement lave de Volvic, pierre du Yorkshire, etc. Ces auges ont environ 2 à 3<sup>m3</sup> de capacité et le mastic qui joint les diverses pierres est de composition telle que les acides n'ont sur lui aucune action; un mastic composé d'huile de lin et d'argile (séché et tamisé) satisfait à ces conditions; on y ajoute du goudron de Norwège.

Une coupe transversale de cet appareil est donnée dans la *fig. 3*.

La cuve B est partagée en deux parties par une grille inclinée A qui est constituée par des barreaux en grès appelés à recevoir le bioxyde par morceaux.

La cuve est munie à sa partie supérieure d'une large ouverture C, qui permet d'introduire le bioxyde et de nettoyer l'appareil ; d'autre part, un prisme en pierre de Volvic passe dans le couvercle de l'appareil et] descend

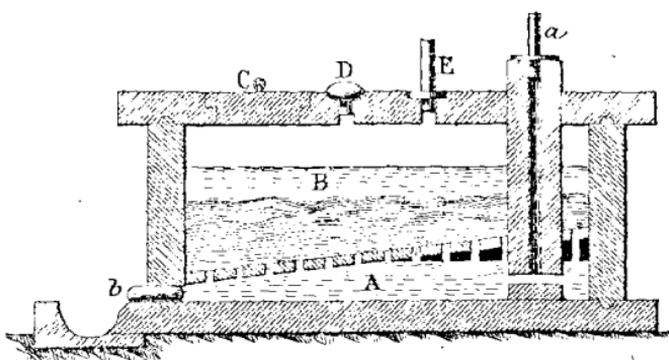


Fig. 3. — Pierre à chlore.

jusqu'au fond ; ce prisme, qui est percé d'un conduit vertical suivant toute sa hauteur et d'un conduit horizontal dans sa partie inférieure, permet, par l'intermédiaire du tube, de faire passer la vapeur d'eau nécessaire à élever la température.

Enfin un trou D sert pour l'introduction de l'acide chlorhydrique et le tuyau d'échappement E conduit le chlore à l'endroit où il doit être utilisé.

La vidange se fait par l'orifice b, qui, pen-

gant la marche, est bouché par un tampon de bois.

Voici comment on utilise cet appareil :

On place sur la grille 500 à 600 kilogrammes de bioxyde en morceaux ; puis après avoir bouché l'orifice C, on verse l'acide chlorhydrique par D que l'on ferme aussitôt. Le chlore commence à se dégager immédiatement avant même que l'on ait chauffé ; mais la réaction s'arrête rapidement. On envoie alors un jet de vapeur pendant quelques minutes ; la réaction reprend aussitôt. On continue ainsi à chauffer toutes les heures pendant 10 minutes. L'opération est terminée au bout de 36 heures. La seule précaution à prendre est d'envoyer le moins possible de vapeur, afin de ne pas trop diluer l'acide chlorhydrique, qui n'aurait plus aucune action sur le bioxyde.

Les résidus obtenus de cette opération, portent dans l'industrie le nom de *muriates*, ils contiennent, par litre, 20 à 25 % de chlorure de manganèse, 5 à 6 % de perchlorure de fer 1 à 2 % de chlorure de baryum, 5 à 8 % d'acide chlorhydrique libre, un peu de chlorures de sodium, magnésium, calcium, et quelques petites quantités de sulfate de baryum et de silice qui, étant insolubles troublent la liqueur.

3<sup>o</sup> *Fabrication par le bioxyde de manganèse et un mélange de chlorure de sodium et d'acide sulfurique.* — Il est bien évident que l'on peut

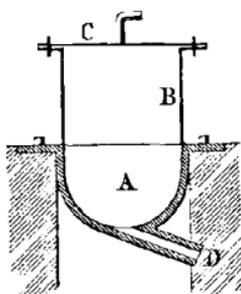


Fig. 4  
Appareil producteur  
du chlore.

remplacer l'acide chlorhydrique par le chlorure de sodium et l'acide sulfurique. On utilise alors une chaudière en fonte épaisse A (fig. 4) possédant un tuyau de vidange D, qui, durant l'opération, est fermée par un tampon.

Au-dessus de la chaudière A se trouve un cylindre en plomb B, dont le couvercle porte un tube de dégagement C.

**Procédés au bioxyde de manganèse avec régénération de ce produit.** — On conçoit que les procédés que nous venons de décrire ne sont avantageux que si l'acide chlorhydrique est d'un prix très peu élevé. Il est donc très compréhensible que l'on ait cherché depuis fort longtemps à récupérer le bioxyde dans les *mu-riates*. Nous donnerons d'une façon très succincte les premiers procédés proposés et nous étudierons le seul qui ait subsisté et qui soit employé sur une grande échelle : le *procédé Weldon*.

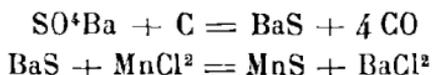
1° *Procédé Ebelmen.* — Les muriates sont traitées par la chaux ; on a la réaction



Le précipité d'hydrate de protoxyde de manganèse est exposé à l'air à la température ordinaire. Le produit que l'on obtient ainsi peut être utilisé de diverses façons : la métallurgie peut s'en servir pour préparer les ferro-manganèses ; de plus, on peut l'introduire dans les pierres à chlore, il peut remplacer ainsi la moitié de son poids de bioxyde. Enfin la matière ainsi régénérée peut servir à épurer le gaz d'éclairage, en absorbant l'hydrogène sulfuré.

2° *Procédé Kuhlmann.* — Dans ce procédé, on cherche à utiliser les muriates pour la préparation du chlorure de baryum. On évapore d'abord les muriates, puis on les mélange avec du sulfate de baryum et du charbon en poudre.

On calcine, il se passe alors la réaction suivante :



On traite par l'eau, on sépare  $\text{BaCl}^2$  qui est soluble.

Dans un autre procédé, Kuhlmann fait réagir un mélange de peroxyde d'azote et d'oxygène

sur l'hydrate de protoxyde de manganèse obtenu en traitant les muriates par la chaux. On a alors :

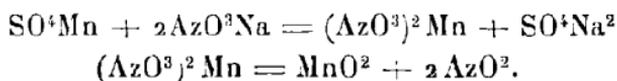


En chauffant ce nitrate à 200°, on obtient du bioxyde de manganèse



Ce peroxyde mélangé d'air passe sur de nouvelles quantités d'hydrate de protoxyde de manganèse.

3° *Procédé Hoffmann.* — Les muriates sont traités par la lessive jaune obtenue par le lavage des charrées de soude. On a ainsi un mélange de sulfure de manganèse et de soufre que l'on grille à l'air. On obtient du sulfate et des oxydes de manganèse. On mélange à du nitrate de sodium et l'on calcine à l'air. On obtient successivement



4° *Procédé Dunlop.* — Dunlop commence par débarrasser les muriates du perchlorure de fer qu'ils contiennent en les traitant par de la craie en poudre. On obtient ainsi un précipité d'hydrate d'oxyde ferrique, la liqueur qui sur-

nage est rose par le chlorure de manganèse qu'elle contient.

Elle est introduite dans une cuve contenant un agitateur et un jet de vapeur. On ajoute à la liqueur une quantité de carbonate de chaux nécessaire pour précipiter le chlorure de manganèse et l'on chauffe de façon à établir une pression de trois atmosphères, condition nécessaire pour que la réaction ait lieu. On a alors



Le carbonate de manganèse est recueilli sur filtre ; puis séché et déposé dans des wagonnets qui sont placés dans un four chauffé vers 320°. Dans ces conditions et au bout de 48 heures, le carbonate de manganèse est décomposé ; on obtient ainsi une matière noire formée de plusieurs oxydes, et qui peut, dans la préparation du chlore, remplacer les 7 ou 8 dixièmes de son poids de bioxyde.

Ce procédé qui a fonctionné à Glasgow pour faire 10 tonnes de chlorure de chaux par jour présente l'inconvénient d'exiger beaucoup de vapeur et, par conséquent, une dépense relativement élevée de combustible.

5° *Procédé Walter Weldon.* — Ce procédé qui a pris naissance en Angleterre et a acquis

rapidement une très grande importance, doit être étudié en détail.

Nous en examinerons d'abord le processus en exposant la suite des réactions chimiques et nous décrirons ensuite les appareils en en indiquant la marche.

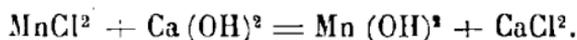
Le procédé Weldon comprend les phases suivantes :

1° L'opération du déférage qui consiste à enlever le perchlorure de fer contenu dans les liqueurs par le carbonate de chaux :

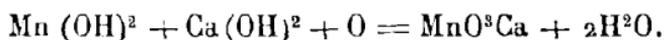


2° L'abandon de la liqueur au repos et le décantage. On obtient un liquide rose contenant le chlorure de manganèse.

3° La précipitation du chlorure de manganèse par la chaux

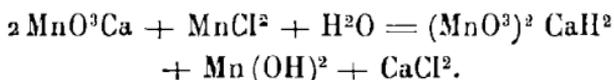


4° L'oxydation du précipité obtenu par un courant d'air à 55° et cela après addition nouvelle de chaux ; on a alors :



On obtient ainsi du manganite de calcium.

5° Une nouvelle addition de chlorure de manganèse qui permet d'obtenir le bimanganite



6° L'oxydation de l'hydrate de protoxyde de manganèse obtenu dans la réaction précédente



Nous examinerons maintenant comment sont mises en pratique industriellement ces différentes phases.

La *fig. 5* représente l'ensemble d'une installation pour le procédé Weldon.

Les muriates sont envoyés d'abord dans les *wells* ou citernes en pierre de Volvic ou en maçonnerie enduites de craie ; ces citernes F ont leurs bords supérieurs au niveau du sol.

Au centre de la cuve se trouve un support en pierre sur lequel est placé, à la partie supérieure et au-dessus du niveau du liquide, un arbre vertical ; sur cet arbre se trouve un agitateur en bois G d'assez grandes dimensions. On verse le carbonate de chaux et l'on agite.

On s'aperçoit que l'opération est terminée à l'examen d'un échantillon ; on envoie alors tout le liquide, troublé par le précipité d'oxyde ferrique, au haut d'une vaste et solide charpente

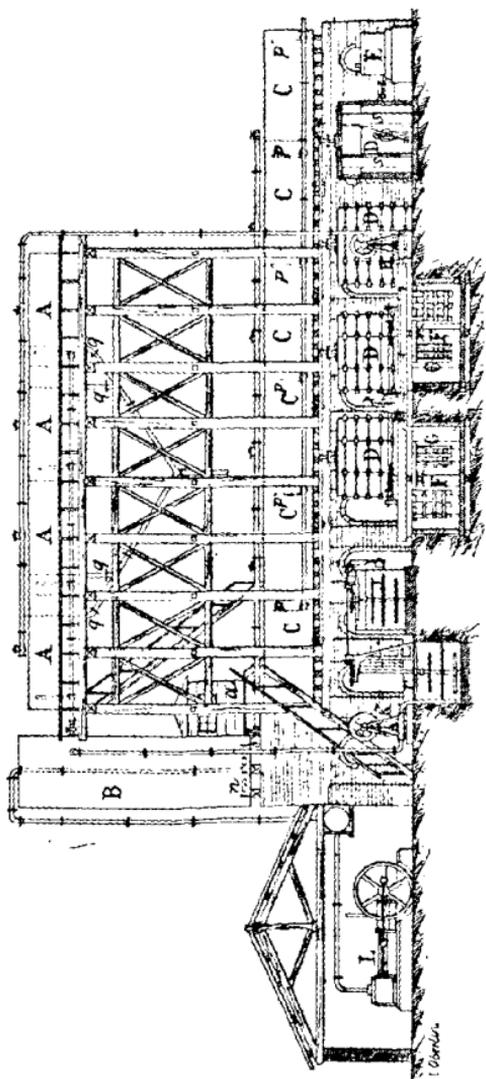


Fig. 5. — Appareil Wollon.

au moyen d'une pompe L; une série de récipients A nommés *déposantes*, en occupe la partie supérieure; ce sont des bacs en tôle.

On laisse déposer et l'on décante avec grands soins.

Puis les liqueurs claires sont envoyées aux oxydeurs qui sont de vastes réservoirs en tôle B ayant 9 mètres de hauteur et 3 mètres de diamètre; un tuyau en fonte permet l'arrivée de l'air comprimé dans ces bacs.

Dès que les liqueurs sont arrivées aux oxydeurs, on ajoute d'abord juste la quantité de chaux, sous forme de lait de chaux, pour précipiter le chlorure de manganèse.

Puis on chauffe à 55° (la température doit être très précise) et on envoie de nouveau dans les oxydeurs du lait de chaux, mais environ le tiers de ce que l'on y avait mis d'abord. On injecte l'air; le mélange noircit aussitôt et l'on suit l'opération en faisant des prises d'essais fréquentes; on voit l'alcalinité allant en diminuant; alors on fait des additions successives de chaux pour maintenir l'alcalinité constante.

A la fin de l'opération, on doit avoir une limite alcaline de 0<sup>gr</sup>,5 de chaux par litre. Cette fin d'opération se voit nettement à ce que, d'une part, l'alcalinité ne diminue plus et à ce que,

d'autre part, le degré chlorométrique n'augmente plus.

A ce moment-là, on ajoute du chlorure de manganèse en quantité correspondante à  $1/5$  de la charge primitive. On continue à insuffler de l'air et l'on voit tout de suite que le degré chlorométrique augmente. Bientôt il devient constant, l'opération est terminée.

On évacue alors le liquide trouble, contenu dans les oxydeurs, dans de nouvelles *déposantes* C; au bout d'un temps suffisant, on décante le liquide qui est rejeté, n'étant formé que de chlorure de calcium et l'on renvoie la boue épaisse, qui constitue les produits régénérés dans les appareils à chlore.

Ces appareils D, connus sous le nom de *stills*, sont constitués par des plaques de Volvic assemblés par des bandes de caoutchouc.

Au centre se trouve un bloc en pierre toujours inattaquable et qui porte à sa partie inférieure des trous en croix. Il permet d'admettre la vapeur nécessaire au chauffage. Les boues arrivent par un tuyau spécial et le chlore se dégage par un conduit ménagé à la partie supérieure du *still*. Le produit, dit peroxyde de manganèse régénéré, est très facilement attaqué par l'acide chlorhydrique et comme il est très divisé, on aura soin

de faire arriver les boues dans l'acide chlorhydrique et non l'inverse.

Il y a quelques remarques intéressantes à faire sur le procédé Weldon.

D'abord pourquoi passe-t-on par le manganite de chaux et n'oxyde-t-on pas l'hydrate de protoxyde de manganèse obtenu par précipitation ?

Lorsque l'on cherche à oxyder  $Mn(OH)_2$ , on obtient  $Mn_2O_3$ , c'est-à-dire un manganite de manganèse  $MnO$ ,  $MnO^2$ . Si l'on chauffe à  $100^\circ$ , on a

$3MnO + O = Mn_3O_4$ , c'est-à-dire  $MnO^2$ ,  $2MnO$ .

Si, au contraire, on passe par le manganite de calcium  $CaO$ ,  $MnO^2$ , on a un produit qui, par oxydation, donne  $CaO$ ,  $2MnO^2$ . Il y a donc une consommation moindre d'acide chlorhydrique pour produire la même quantité de chlore.

Le procédé Weldon présente les avantages suivants :

Les différentes manipulations de ce procédé se font dans un espace très restreint, et cela sans crainte de gêner le voisinage ou même les ouvriers ; il est très économique, il réduit considérablement la main-d'œuvre, le nettoyage devenant très insignifiant, mais il y a des pertes

de manganèse qu'il faut compenser ; à cet effet, on peut, soit introduire du bioxyde de manganèse tout broyé dans les stills tous les huit ou dix jours, soit faire passer l'acide chlorhydrique destiné à alimenter les stills dans l'un de ces appareils placés en contre-haut par rapport aux autres, et qui a reçu des récipients en forme de creusets percés de trous, et remplis de bioxyde de manganèse en morceaux.

Dans la manipulation du procédé Weldon, il y a différentes précautions à prendre, nous indiquerons les principales.

Il faut avoir bien soin d'envoyer le courant d'air dès que l'addition de chaux est faite, sans quoi il y aurait une prise en masse ; ce même accident peut se produire si l'on chauffe trop. Il est d'ailleurs facile de l'éviter par une addition de muriates.

Il arrive très souvent que la masse se met à mousser et vienne à déborder les oxydeurs ; pour éviter cela, il suffit d'augmenter le débit d'air qui parvient aisément à briser la mousse.

Enfin, il faut éviter d'envoyer trop d'air avant l'addition de chaux, car il se formerait, par oxydation de l'hydrate de protoxyde de manganèse, de l'oxyde  $Mn^3O^4$ , qui subsiste jusqu'à la fin des opérations et diminue le rendement.

✓ **Procédé Deacon.** — Le procédé Deacon qui a pris naissance en Angleterre, a acquis une importance considérable; il est employé dans un grand nombre d'usines en France et à l'étranger. Il faut ajouter que tous les tours de mains qui s'y rapportent sont tenus secrets; nous nous rappelons, à ce sujet, une discussion qui suivit une communication que nous fîmes au dernier Congrès de Chimie appliquée (juillet 1900) sur l'état de l'industrie des produits inorganiques en France. M. Etard, président de la section I à laquelle nous présentions ce rapport, fit remarquer la difficulté que l'on éprouve à pouvoir visiter une usine fabriquant les produits chimiques, et en appelait à MM. Lunge et Hasenclever présents à cette discussion. Nous citons le procès-verbal de la séance :

M. LUNGE. — Vous vous êtes adressé à deux d'entre nous qui occupent une situation opposée : M. Hasenclever, l'un des représentants les plus célèbres de l'industrie, et moi, un professeur voulant profiter de ce que vous savez.

M. Hasenclever me montre beaucoup de ce qu'il sait; mais il y a beaucoup de choses qu'il ne montre pas, par exemple, le procédé Deacon.

Si nous considérons que ce procédé a été offert dans des conditions supérieures à beaucoup d'autres usines du monde, on ne saurait reprocher à M. Hasenclever de ne pas vouloir le vulgariser et je ne lui ai jamais fait de reproche de le garder secret.

Du procédé Deacon, on ne connaît donc que les grandes lignes que nous allons indiquer.

Ce procédé repose sur la remarque suivante faite par Deacon et Hurter : si au lieu de décomposer l'acide chlorhydrique par l'oxygène de l'air en faisant passer le mélange de ce gaz dans des tubes suffisamment chauffés, on dirige ce mélange gazeux sur des sels de cuivre, ou encore sur des sels de plomb (hormis le sulfate) ou des sels manganiques, la réaction que l'on se propose d'obtenir a lieu à une température beaucoup plus basse.

Les sels de cuivre sont de beaucoup plus actifs ; c'est ainsi que si l'on fait passer le courant acide chlorhydrique et oxygène sur des briques imprégnées de sels de cuivre, on obtient une réaction complète à 370 ou 400°, tandis qu'il eût fallu environ 700° pour arriver au même résultat avec des tubes ne contenant que des briques pilées ou des morceaux de porcelaine.

D'ailleurs, dans le premier cas, la réaction commence dès 260°. En n'élevant pas trop la température, il n'y a pas décomposition des sels de cuivre ; on n'observe, en effet, la volatilisation de chlorure de cuivre que vers 425°.

Voici d'ailleurs quelques résultats de très

nombreuses expériences faites sur la décomposition de l'acide chlorhydrique par l'oxygène atmosphérique en présence des sels de cuivre. La quantité d'acide chlorhydrique décomposé, toutes autres conditions étant les mêmes, varie suivant la racine carrée du nombre représentant le rapport de l'oxygène et de l'acide chlorhydrique. La quantité qui est décomposée par une molécule de sulfate de cuivre dans des mélanges de même composition et à la même température dépend de la vitesse avec laquelle le mélange traverse la région active du sulfate de cuivre.

Pour expliquer le fonctionnement du procédé Deacon, on peut admettre que le sulfate de cuivre est décomposé en partie par l'acide chlorhydrique en acide sulfurique, et chlorure cuivrique, qui, en présence d'oxygène, donne :



On peut encore supposer qu'il y a formation de chlorure cuivrique qui donne



Ce chlorure cuivreux se transforme à nouveau en chlorure cuivrique



Voici maintenant ce que l'on peut connaître de la pratique du procédé Deacon qui comprend cinq phases successives :

1<sup>o</sup> *Préparation de l'acide chlorhydrique*, aussi exempt que possible d'acide sulfurique. — Cet acide chlorhydrique peut être obtenu par la méthode ordinaire de décomposition de sel marin par l'acide sulfurique ; mais il faudra utiliser surtout les gaz de la cuvette qui sont plus purs (1) ; on ne pourra employer les gaz de la calcine qu'en prenant de grandes précautions pour leur purification. De plus, il faudra que le courant d'acide chlorhydrique soit aussi constant que possible ; or on sait que le dégagement est beaucoup plus important au début de la fabrication ; il faudra donc avoir plusieurs fours que l'on fera fonctionner de façon telle que l'opération finissant dans l'un, commence dans l'autre.

Aussi pour les petites installations (il est vrai qu'à l'heure actuelle, elles sont en nombre fort restreint) préfère-t-on employer une dissolution d'acide chlorhydrique que l'on distille.

2<sup>o</sup> *Épuration de l'acide chlorhydrique*. — Quand on utilise l'acide chlorhydrique sortant

---

(1) Voir GUILLET. — *L'Industrie des Acides Minéraux*. Encyclopédie scientifique des Aide-Mémoire. Gauthier-Villars et Masson, éditeurs.

d'un four à sulfate, on le purifie tout d'abord, par refroidissement dans un condensateur qui est formé par une suite de conduits en grès.

3° *Préparation du mélange air et acide chlorhydrique* que l'on porte à 370° en le faisant passer dans des tubes en U en fonte qui sont chauffés.

4° *Épuration finale du mélange gazeux*, pour lui enlever les dernières traces d'acide sulfurique entraîné et d'acide sulfureux qui a pris naissance. A cet effet, les gaz se rendent dans un épurateur formé d'une chambre en maçonnerie ayant une section de 1 mètre sur 1<sup>m</sup>,50 et une hauteur de 5 mètres. Cette chambre est garnie de morceaux de briques cassées de 3 à 4 centimètres de côté; le courant gazeux arrive par des plaques légèrement inclinées qui permettent au gaz de mieux pénétrer à travers la masse. Les briques sont légèrement calcaires; de cette façon, elles reçoivent les dernières traces d'acide sulfurique. On peut, dans le cas de gaz contenant de l'acide sulfureux, le faire passer dans une chambre renfermant du chlorure de sodium et analogue à celle du procédé Hargreaves pour la préparation de l'acide chlorhydrique; d'ailleurs la réaction qui se passe par l'intermédiaire du mélange

$\text{SO}^2 + \text{O} + \text{H}^2\text{O}$  est identique à celle sur laquelle est basée ce procédé.

5° *Réaction proprement dite.* — Le mélange gazeux entre enfin dans l'appareil qui est formé par un cylindre vertical en tôle d'acier de 4 mètres de hauteur et 5 de diamètre.

Ce cylindre est entouré d'une maçonnerie de briques qui laisse entre la tôle et elle un espace vide permettant de récupérer une partie des chaleurs perdues.

Au centre de l'appareil se trouve un tuyau vertical permettant la sortie du chlore. De plus, six cloisons verticales divisent l'intérieur du cylindre en six parties égales.

Comme dans l'épurateur, des plans inclinés formant persiennes permettent au gaz une entrée plus facile dans les chambres qui sont garnies de briques cuivriques.

Ces briques sont altérées assez vite; aussi faut-il toutes les trois semaines remplacer les briques de l'un des six compartiments, ce qui peut se faire très rapidement, grâce à un dispositif spécial qui se trouve au bas de chaque compartiment.

On arrive avec un appareil neuf à décomposer 90 % de l'acide chlorhydrique contenu dans le mélange gazeux entrant dans la colonne; mais

en régime normal, on ne décompose guère plus que 65 à 66 % de l'acide chlorhydrique.

On obtient ainsi, à la sortie de l'appareil, un mélange gazeux formé de chlore, air, eau et acide chlorhydrique.

On commence par refroidir le gaz dans des tuyaux et on condense l'acide chlorhydrique dans des tours analogues à celles utilisées pour la fabrication des solutions aqueuses d'acide chlorhydrique.

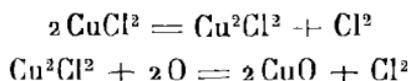
Le gaz est desséché dans une tour à chlorure de calcium ou à acide sulfurique. On peut alors utiliser le mélange gazeux ainsi obtenu pour préparer les composés chlorés. Il est inutile d'ajouter que si l'on doit faire barboter le chlore dans une lessive de potasse, de soude ou de chaux (fabrication des chlorates et des hypochlorites) il est absolument inutile d'enlever l'eau contenue dans le mélange gazeux.

**Procédé Solvay.** — On sait que l'un des desiderata les plus importants de la fabrication de la soude à l'ammoniaque serait l'utilisation du résidu qui est le chlorure de calcium, qui, à l'heure actuelle, n'a que des usages insignifiants. Ainsi n'est-il pas étonnant que les industriels aient essayé de l'employer à la fabrication du chlore.

Le 10 juillet 1877, Solvay prend un brevet pour préparer le chlore par le chlorure de calcium et le chlorure de magnésium. A cet effet, il mélange le chlorure avec de la silice, de l'alumine ou un silicate d'alumine (argile). Le tout porté à une température suffisamment élevée, est décomposé par un courant d'air. Il se forme du silicate ou de l'aluminate de chaux ou encore un mélange de ces deux composés et le chlore se dégage mélangé d'oxygène et d'azote non utilisés.

**Procédé Mond.** — Ce procédé qui fonctionne à l'usine Brunner, Mond et C<sup>ie</sup> à Winnington, est basé sur la décomposition du chlorhydrate d'ammoniaque par l'air.

A cet effet, les vapeurs du chlorure d'ammonium, chauffées au moins à 350° sont dirigées sur des oxydes métalliques, oxydes de nickel, fer, cobalt, etc., qui les décompose en ammoniaque et chlorure métallique aisément décomposable; c'est ainsi que l'on aurait, sous l'action d'un courant d'air



ou encore



Voici, très résumé, le *modus operandi*.

Des agglomérés faits de l'oxyde métallique employé et d'argile sont reçus dans un appareil formé de cornues se rapprochant assez des cornues à gaz, mais revêtues intérieurement de matières inattaquables aux gaz et aux acides. Ces cornues sont placées inclinées sous un angle de 25 à 30° sur l'horizon dans un four chauffé par le gaz de générateur. On chauffe à 350° et on introduit par la partie supérieure de la cornue une quantité convenable de sel ammoniac. L'ammoniaque se dégageant est retenue dans une solution étendue de chlorure de sodium. Quand tout le sel ammoniac a été décomposé, on chasse les vapeurs ammoniacales restant par un courant de gaz. On chauffe alors les cornues à 500 ou 600° et on envoie un courant d'air chaud.

Si l'air employé a été bien desséché et chauffé à 500°, le gaz qui s'échappe des cornues contient 5 à 7 volumes de chlore.

**Procédé Weldon-Péchiney.** — Ce procédé a pour but l'extraction du chlore contenu dans le chlorure de magnésium. Il est basé sur le fait suivant : lorsque l'on évapore une liqueur de chlorure de magnésium, il arrive qu'à un certain degré de concentration (45° B.), le chlorure

de magnésium laisse échapper de l'acide chlorhydrique. Si on continue encore à faire bouillir le chlorure, il y a formation d'oxychlorure de formule  $\text{Mg} \begin{matrix} \text{Cl} \\ \text{OH} \end{matrix}$ . Si on recueille cet oxychlorure et si on le porte à une température suffisamment élevée et qu'on y fasse passer un courant d'air, on aura du chlore et de la magnésie.

En pratique, ce procédé Weldon-Péchiney comprend cinq phases que nous allons étudier rapidement.

*1° Préparation du chlorure de magnésium.*

— Supposons que le procédé ne soit pas en régime; pour produire les premières quantités de chlorure de magnésium qui sont nécessaires, on attaquera l'hydrocarbonate de magnésie de l'île d'Eubée par l'acide chlorhydrique.

En cours de marche, on n'aura qu'à prendre la magnésie provenant d'une opération précédente et à la traiter par ce même acide.

Celui-ci sera fourni, d'une part, par l'acide s'échappant dans la première partie de la décomposition du chlorure de magnésium et, d'autre part, par les autres sources, notamment le procédé Leblanc.

Ou a soin de précipiter le fer et l'alumine en rendant la liqueur légèrement alcaline.

2° *Préparation de l'oxychlorure de magnésium.* — On évapore la solution de chlorure de magnésium jusqu'à ce qu'elle marque 45° B. Elle commence à dégager de l'acide chlorhydrique.

On place alors la dissolution de chlorure de magnésium dans un cylindre en tôle de grand diamètre et de faible hauteur et on y ajoute de la magnésie.

On obtient rapidement une matière extrêmement dure.

Pour effectuer ce mélange, on utilise une chaudière en fer A (fig. 6), de forme ronde et qui est mobile sur galet *a*. Le mouvement est

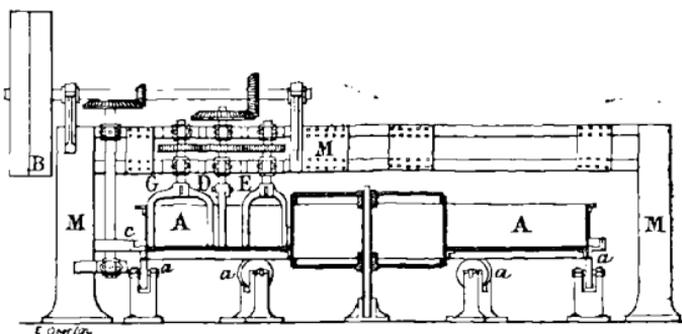


Fig. 6. — Mélangeur Weldon-Péchiney.

donné par la poulie B et les engrenages *c*. Des agitateurs C, D, E, sont également mis en mouvement par le même arbre.

3° *Broyage de cette matière.* — On broie ce produit au moyen de cylindres munis de pointes de diamants de façon à l'obtenir en morceaux et non pas en poudre.

On la passe ensuite dans un ou plusieurs blutoirs de façon à enlever toute la poussière qui a pu se former dans le concassage.

4° *Dessiccation de l'oxychlorure.* — Cette dessiccation a lieu dans un courant d'air chaud. Pour cela, on place la matière dans des wagonnets qui sont placés dans les étuves chauffées à 250 ou 300°. Cette opération est extrêmement délicate ; c'est d'elle dont dépend toute la réussite du procédé ; car une dessiccation mal faite amène une diminution considérable dans le rendement.

A Salindres, où ce procédé a fonctionné assez régulièrement, on opérât la dessiccation dans des carnaux en maçonnerie où se plaçaient les wagonnets chargés.

Chaque wagonnet possédait 7 tablettes, sur lesquelles la matière était placée sous une épaisseur de 5 à 6 centimètres. Il faut que l'on puisse introduire les wagonnets sans faire rentrer l'air froid. A cet effet, on ouvre la porte C (*fig. 7*), on introduit le wagonnet dans la chambre A, on referme C ; puis on ouvre les registres *c* et *d*

et l'on fait, par un dispositif spécial, avancer tous les wagonnets dans le carreau.

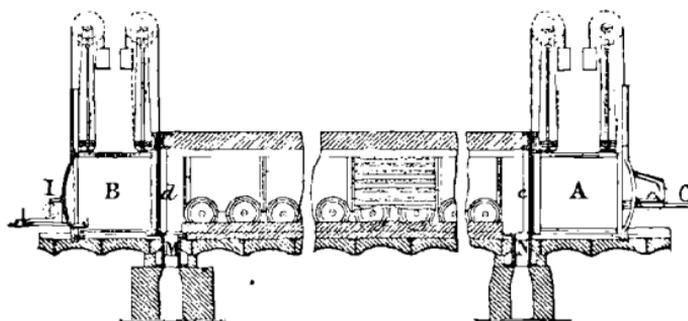


Fig. 7. — Dessiccateur Weldon-Péchiney.

Le dernier de la série sort alors en B et on l'extrait au moyen du crochet I hors de l'appareil.

5° *Décomposition de l'oxychlorure.* — La décomposition de l'oxychlorure doit se faire subitement; il faut donc que la matière soit chauffée presque instantanément. L'appareil utilisé est composé de chambres très étroites chauffées au gaz (fig. 8). Il y a une série de chambres A qui viennent toutes déboucher dans les chambres de combustion B. Un regard permet de suivre ce qui se passe à l'intérieur de la chambre; D est un brûleur mobile formé de tubes en fonte divisés en trois compartiments *i*, *o*, *u*. Les gaz arrivent en *o*, l'air arrive par *i* et *u*. Les gaz entrent

donc en haut de A et en sortent par le bas en  $\alpha$ , circulent autour de D et s'échappent par O, P et le carneau G. L'ajutage Q, peut se lever ou s'abaisser au moyen d'un levier S.

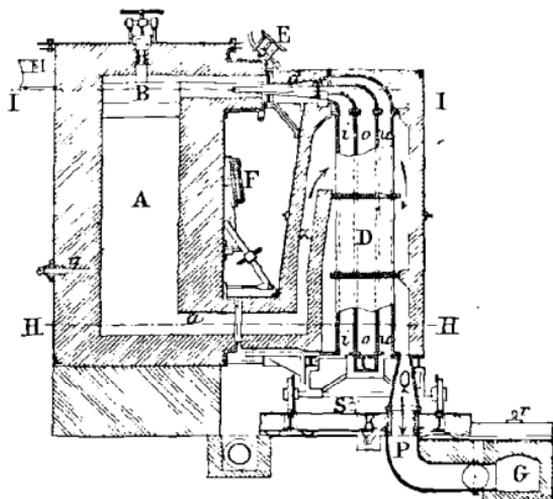


Fig. 8. — Four pour la décomposition de l'oxychlorure.

Le brûleur repose sur des rails qui, eux-mêmes, sont placés sur un chariot K, qui comporte des rails desservant une série de fours.

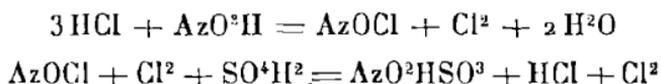
On peut promener le brûleur d'un four à l'autre.

On commence par porter la chambre de réaction à la température voulue ; puis on ferme les entrées et les sorties du gaz ; ce qui est obtenu par les portes E et F ; on déplace le brûleur.

On charge alors les chambres A d'oxychlorure à décomposer par la porte H, à laquelle on adapte un entonnoir. Le mélange gazeux se dégage par  $\alpha$ , il passe dans un réfrigérant puis dans des bonbonnes en grès et des tours de condensations et est dirigé vers les appareils où le chlore doit être utilisé.

**Autres procédés pour la fabrication du chlore.** — On a essayé de nombreux autres procédés pour la fabrication du chlore ; la plupart n'ont donné aucun résultat industriel. Nous citerons ici quelques méthodes intéressantes.

*Procédé Alsberge.* — Ce procédé est basé sur l'action de l'acide chlorhydrique sur l'acide azotique en présence d'acide sulfurique, on aurait successivement :

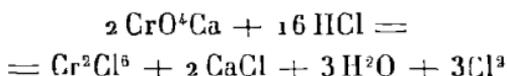


*Procédé Dunlop.* — Ce procédé a fonctionné dans une usine de Glasgow ; on fait agir, sur un mélange de chlorure et de nitrate de sodium, de l'acide sulfurique.

Ce procédé se rapproche du précédent.

*Procédé Shants.* — Il est monté sur une assez grande échelle à l'usine de Saint-Helens (Lancashire) ; on décompose le chromate de

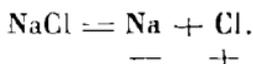
calcium par l'acide chlorhydrique.



**Fabrication du chlore et de la soude par électrolyse.** — La description des procédés électrolytiques trouvera mieux sa place lorsque nous parlerons de la fabrication de la soude.

Cependant nous devons donner le principe de ces méthodes et leur classification.

Lorsque, dans du chlorure de sodium fondu ou dans une solution de ce sel, on fait passer un courant, le premier effet est de séparer les deux ions ou du moins de les orienter. Au point de vue pratique, il y a formation de sodium et de chlore :



Mais il faut séparer les deux éléments qui se trouvent ainsi en présence, sans quoi ils pourront se recombiner et donner le sel, matière première. Pour cela, si on est en présence de chlorure de sodium fondu, on pourra retenir le sodium en le mettant, dès sa naissance, pour ainsi dire, en contact avec un métal qui l'absorbera en donnant un alliage (plomb-mercure). Il en sera de même si l'on a affaire à une solution (procédés au mercure).

Ou bien, dans le cas de l'électrolyse d'une solution de chlorure, on pourra se proposer l'obtention directe de soude ; le sodium se trouvera en contact de l'eau et donnera de la soude :



Mais si l'on ne sépare pas la soude du chlore par une paroi suffisamment étanche, il se formera de l'hypochlorite et du chlorate, qui pourront être réduits par l'hydrogène.

Il faut alors faire usage d'un diaphragme séparant la cellule cathodique de la cellule anodique.

En résumé, il y a deux sortes de procédés : 1° par voie sèche ; 2° par voie humide.

Ces derniers se subdivisent en : 1° procédés au mercure ; 2° procédés à diaphragmes ; 3° il y a quelques procédés fonctionnant sans diaphragme et sans mercure.

Les principaux appareils industriels seront étudiés pour la soude.

**Chlore liquide.** — On sait que, dans les laboratoires, on obtient la liquéfaction du chlore en chauffant dans un tube scellé de l'hydrate de chlore  $\text{Cl} \cdot 5 \text{H}^2\text{O}$  ; à l'autre partie du tube, laquelle est refroidie, on obtient du chlore liquide.

Dans l'industrie, on se sert de pompes formant siphon pour éviter l'attaque, puis on place au-dessous une couche de pétrole et d'acide sulfurique. Le chlore liquide n'attaquant pas l'acier peut être aisément transporté dans des tubes faits avec ce métal.

**Étude économique de la fabrication du chlore.** -- Nous dirons peu de choses ici de l'industrie du chlore au point de vue économique; nous traiterons ultérieurement cette question pour la soude électrolytique et le chlorure de chaux.

Cependant nous dirons qu'en Allemagne il est fabriqué d'importantes quantités de chlore liquide, notamment aux usines de la Rhénania à Mannheim.

En France, il n'en est pas encore fabriqué, bien que les brevets allemands aient été achetées par une maison française. C'est d'ailleurs pour cela que l'on ne peut pas en avoir.

En Allemagne et en Belgique, le chlore liquide coûte environ 2 francs le kilogramme.

---

## CHAPITRE IV

### L'INDUSTRIE DU BROME ET DE L'IODE

**État naturel du brome et de l'iode.** — Nous étudierons simultanément les deux industries du brome et de l'iode qui présentent de nombreux points communs.

Ces deux métalloïdes ont été découverts par deux chimistes français ; Courtois découvrit l'iode en 1811 ; Balard, le brome en 1828.

Ces corps se trouvent dans les eaux de la mer et, par conséquent, dans les varechs. De plus, le brome se trouve en quantités relativement abondantes dans les eaux de certaines salines et surtout dans les eaux-mères du traitement des sels du Stassfurt. Cette dernière source a acquis une importance tellement considérable que l'on peut dire qu'elle fournit à l'Europe tout le brome nécessaire à sa consommation. Quant à l'iode, il existe dans le salpêtre du Chili et en est extrait avec avantage ; sa présence est accusée également dans certains

phosphates ; mais, jusqu'ici on ne l'en a pas retiré.

**Principe de la fabrication.** — L'extraction du brome et de l'iode est basée sur deux réactions chimiques fort simples :

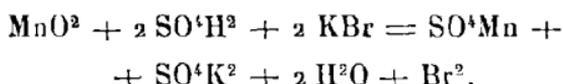
1° On cherche à déplacer le brome et l'iode des bromures et iodures par le chlore ; on a alors les réactions suivantes, M étant un métal monovalent :



On sait, en effet, que, si l'on considère la famille des halogènes constituée par le fluor, le chlore, le brome et l'iode, chacun de ces métalloïdes est susceptible de déplacer les suivants dans l'ordre indiqué, lorsqu'on les met en présence des sels dérivés de leurs hydracides, c'est ainsi que le fluor déplacera le chlore, le brome et l'iode de leurs sels ; le chlore, le brome et l'iode, des bromures et iodures et ainsi de suite. Le déplacement a lieu d'après la loi du travail maximum de M. Berthelot et par la raison que la formation d'un fluorure dégage plus de chaleur que celle des chlorures, bromures et iodures, etc.

2° On cherche à déplacer le brome ou l'iode

des bromures ou iodures par un mélange d'acide sulfurique et de bioxyde de manganèse, ce qui revient à mettre l'hydracide en présence de bioxyde de manganèse. On a les réactions



Nous allons suivre l'application de ces deux principes dans l'industrie et nous étudierons les différents procédés actuellement employés.

**Premier traitement des cendres de varechs.** *Préparation des cendres de varechs.* — Le traitement des cendres de varechs a acquis une importance assez grande en Bretagne et surtout en Écosse et en Irlande. Nous verrons ultérieurement que ce traitement a pour but non seulement l'extraction du brome et de l'iode, mais encore celle de la soude et de la potasse. Nous ne nous occuperons ici que du traitement en vue de la préparation des corps qui nous intéressent.

Les algues marines sont d'abord brûlées et l'on obtient ainsi la *cendre de varechs*.

Dans l'exploitation des algues, il faut distinguer entre le varech qui est amené à la côte et celui qui pousse sur les rochers et qu'en Bretagne on désigne plus particulièrement sous le

nom de *goémon*. Ce dernier est d'une valeur bien moindre que le varech amené par la mer ; celui-ci contient 20 à 25 % de potasse et 250 à 300 % d'iode de plus que le *goémon*. Quand l'on a incinéré les algues marines, on obtient une matière vitreuse qui est concassée et traitée.

On lessive la masse, on évapore et on laisse déposer les sels de potassium et le chlorure de sodium ; puis l'on concentre de façon que les eaux forment 50° B. Mais ces eaux contiennent un grand nombre de sels, notamment des sulfures, polysulfures, et hyposulfites, qu'il faut détruire.

Ces différents sels ont pris naissance dans l'incinération, par action du charbon formé sur le sulfate de potassium. On a eu :



De plus, par contact avec l'air, il y aura formation de polysulfure et d'hyposulfite.

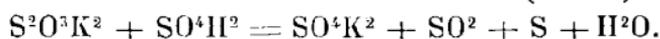
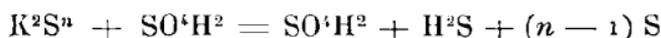
Or si l'on mettait l'iode en présence de ces corps, il y aurait formation d'iodures, d'après des équations analogues à la suivante :



La destruction des sulfures et hyposulfites est facile ; il suffit, en effet, d'ajouter aux lessives de l'acide sulfurique pour qu'il y ait dégagement

d'hydrogène sulfuré, d'acide sulfureux et dépôt de soufre.

Voici les réactions correspondantes :



Comme il y a généralement plus de polysulfure que d'hyposulfite, on a les équations :



Les lessives sont soumises à une ébullition suffisante pour permettre de chasser l'hydrogène sulfuré et l'acide sulfureux et on laisse refroidir; le soufre formé devrait troubler la liqueur; fort heureusement, il se trouve englobé dans des cristaux de sulfate de soude ( $SO^4Na^2, 10 H^2O$ ).

On extrait l'eau en lavant légèrement les cristaux et il ne reste plus qu'à extraire l'iode et le brome.

Avant d'examiner cette extraction, nous indiquerons une autre méthode de traitement des varechs qui a été indiquée par M. Pellieux et qui est exploitée en Bretagne. Au lieu d'incinérer les varechs sur place, on le transporte à l'usine; ceci augmente évidemment le prix de revient, mais présente le grand avantage suivant : les algues sont placées sur des aires spécialement

préparées; elles laissent écouler un liquide marquant 6° B. et qui est fort riche en iode.

Le poids du liquide ainsi obtenu atteint 40 % du poids des plantes.

Voici alors comment l'on procède : la plante, préalablement desséchée et ayant abandonné comme nous l'avons indiqué le liquide riche en iode, est incinérée dans un four composé de la façon suivante : une partie haute, ressemblant à celle d'un four à chaux, un carneau placé au tiers de la hauteur sur le côté permet aux gaz de s'échapper; ceux-ci viennent lécher la surface d'une sole attenante au four et qui constitue ainsi un simili-four Porion pour le traitement des vinasses de betterave.

Sur cette sole formant bassin sont placées les eaux marquant 6° B. et abandonnées par les algues.

Les eaux, par contact avec les gaz chauds, sont évaporées et les matières solides obtenues sont traitées ultérieurement dans le four.

Ce procédé permet d'éviter complètement les pertes des produits volatils par incinération; ces produits passant, en effet, dans la seconde partie du four, peuvent s'y condenser.

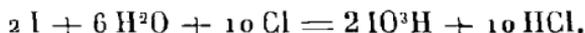
**Extraction de l'iode.** — Cette extraction peut avoir lieu par plusieurs procédés :

1° Le procédé français où l'on fait intervenir le chlore;

2° Le procédé écossais dans lequel on utilise un mélange de bioxyde de manganèse et d'acide sulfurique pour décomposer les iodures;

3° Le procédé Wagner.

1° *Procédé français.* — Les eaux-mères, traitées par l'acide sulfurique, sont diluées dans l'eau de façon à ne plus marquer que 25° Baumé. On les place ensuite dans des bonbonnes, où l'on fait passer un courant de chlore; il faut prendre de grandes précautions pour introduire exactement la quantité de chlore nécessaire; s'il n'y en a pas assez, tous les iodures ne sont pas décomposés, et si le courant est trop important, les bromures peuvent donner naissance à du brome; de plus, il peut se former du chlorure d'iode et même de l'acide iodique par suite de l'action oxydante du chlore, d'après la réaction



Aussi, d'une façon générale, préfère-t-on dans l'industrie procéder de la façon suivante: on dissout du chlorate de potassium dans de l'eau, on ajoute cette solution aux eaux-mères, on additionne le tout d'acide chlorhydrique, en quantités convenables et l'on chauffe douce-

ment ; voici ce qui se passe : l'acide chlorhydrique réagit sur le chlorate pour donner du chlore suivant l'équation bien connue



On conçoit qu'il est plus aisé, connaissant la teneur en iode des eaux-mères, de faire intervenir les quantités voulues de chlorate et d'acide chlorhydrique, que de ménager un courant de chlore de valeur absolument déterminée.

La réaction une fois produite, on laisse reposer, on décante et on filtre sur une toile. On soumettra les filtres à la presse hydraulique ; on obtiendra ainsi l'iode précipité que l'on utilisera pour la préparation des iodures ou que l'on raffinera comme nous l'indiquerons plus loin.

2° *Procédé écossais.* — Nous avons déjà indiqué que l'Écosse et l'Irlande produisaient des quantités importantes d'iode, la méthode suivie dans ces régions diffère sensiblement de celle utilisée en France.

Au lieu de faire agir le chlore, on utilise l'action de l'acide sulfurique et de bioxyde de manganèse, corps qu'il est facile de mettre en quantités convenables pour que les bromures ne soient pas attaqués. Voici comment l'on procède : les lessives traitées par l'acide sulfurique

et ayant subi une ébullition suffisante pour chasser tout l'hydrogène sulfuré, sont additionnées d'acide sulfurique et de bioxyde de manganèse et le tout est placé dans une chaudière en fonte, de forme hémisphérique et ayant jusqu'à 1<sup>m</sup>,50 de diamètre ; cette chaudière est chauffée par un foyer placé au-dessous et possède en son centre un chapiteau, lequel dirige les vapeurs d'iode vers une ou plusieurs séries de condensateurs, formées par quatre ou cinq ballons en terre cuite communiquant entre eux.

3° *Procédé Wagner.* — Nous avons indiqué que de grandes précautions étaient nécessaires, précautions très délicates dans l'industrie, pour arriver à décomposer tous les iodures et ne pas atteindre les bromures par les réactions que nous avons indiquées. On a donc cherché des procédés dans lesquels ces craintes ne pouvaient exister ; le procédé Wagner atteint parfaitement ce but.

Il repose sur l'action du perchlorure de fer sur les iodures, il y a décomposition de ce sel en iode et formation de chlorure, *alors que les bromures ne sont pas attaqués.*

La réaction se fait d'après l'équation :



Le perchlorure de fer est mis en solution dans l'eau et ajouté aux lessives et l'on chauffe. L'iode qui est extrêmement peu soluble dans l'eau, est, comme dans les autres procédés, recueilli en poudre noire, filtré et séché.

**Extraction du brome.** — Supposons que les eaux-mères des cendres de varechs aient été traitées convenablement par l'une des méthodes que nous avons indiquées et que l'on ait ainsi extrait *tout* l'iode contenu. On va alors procéder à l'extraction du brome.

A cet effet, les eaux-mères, concentrées de façon à marquer 50° B., sont additionnées d'acide sulfurique et de bioxyde de manganèse (comme dans le cas de l'extraction de l'iode) et chauffées. Un dispositif analogue à celui indiqué précédemment permet de condenser le brome, mais au lieu de se servir de ballons condensateurs, on emploie un récipient qui rappelle l'entonnoir à décantation en usage dans les laboratoires ; c'est un vase plus ou moins allongé, placé verticalement et terminé par un tube assez étroit et muni d'un robinet.

Le mélange que l'on recueille est formé de brome et d'eau ; mais le brome beaucoup plus lourd se rassemble au bas du récipient ; on décante et l'on purifie par distillation. Cette mé-

thode n'est plus guère exploitée, comme nous le verrons, la seule source importante de brome étant constituée par les sels de Stassfurt ; la concurrence est telle que les usines traitant les cendres de varechs en vue de la préparation de l'iode n'ont pas souvent intérêt à produire le brome, bien qu'une tonne de cendres de varechs puisse fournir 300 à 350 grammes de brome, assure-t-on.

**Traitement du nitrate du Chili en vue de la préparation de l'iode.** — Nous donnerons ultérieurement le traitement détaillé du caliche ou salpêtre brut qui se rencontre sur la côte occidentale de l'Amérique du Sud entre 18 et 27 degrés de latitude sud, en vue de la préparation du nitrate de soude ; mais ici nous n'envisagerons que l'extraction de l'iode de ce produit qui contient de 0,060 à 0,175 d'iode à l'état d'iodate de sodium et un peu à l'état d'iodures de sodium et de magnésium.

Ce sont les eaux-mères du raffinage du salpêtre qui sont traitées pour en extraire l'iode ; à cet effet, plusieurs méthodes sont suivies.

*1<sup>re</sup> Méthode.* — On ajoute aux eaux-mères une certaine quantité de bisulfite de sodium ; il se forme un précipité d'iode.

Pour mettre en pratique cette méthode, on

mélange les deux corps dans un récipient muni d'un agitateur. Le précipité d'iode est décanté, séché et pressé.

2<sup>e</sup> *Méthode.* — On traite les eaux-mères par un grand excès de gaz sulfureux ; l'iode d'abord précipité se redissout en donnant naissance à de l'acide iodhydrique ; on a les deux réactions :



On précipitera l'iode à l'état d'iodure de cuivre au moyen d'une solution de sulfate de cuivre :



Ce précipité d'iodure cuivreux est ultérieurement traité en vue de la fabrication de l'iodure de potassium.

Pour ce faire, on décompose l'iodure cuivreux par l'hydrogène sulfureux et la solution d'acide iodhydrique, qui prend alors naissance est traité par le carbonate de potassium.

Ces deux méthodes sont très usitées, surtout la première.

3<sup>e</sup> *Méthode.* — On peut aussi réduire l'iodate de sodium par un sulfure alcalin ou le sulfure de calcium et précipiter à l'état d'iodure cui-

vroux. Mais nous ne croyons pas que ce procédé ait donné grands résultats industriels.

**Traitement des eaux-mères des salines en vue de l'extraction du brome.** — Quand on a extrait des eaux-mères de certaines salines, notamment de celles du midi de la France, les sels de potassium, sodium et magnésium, on peut se proposer d'en extraire le brome qui y est contenu sous forme de bromure de magnésium. Les eaux portées à une température de 125° sont envoyées dans une auge siliceuse ; on y verse, par un tube ménagé spécialement, de l'acide sulfurique et on y a placé du bioxyde de manganèse ; on chauffe ensuite au moyen d'un jet de vapeur.

Le brome distille et se condense dans un réfrigérant en communication avec l'auge.

On peut compter qu'un mètre cube d'eaux-mères des marais salants peut produire 5 kilogrammes de brome.

Mais ce moyen de production est tombé, du moins en Europe, devant les méthodes employées à Stassfurt et que nous allons étudier.

**Traitement des sels de Stassfurt en vue de l'extraction du brome.** — Sans entrer dans les détails de l'exploitation des salines de Stassfurt, description qui sera faite en temps

et lieux, nous devons indiquer le principe du traitement du sel brut que l'on extrait de ces importantes mines. Cette matière comprend différents sels de potassium dont les principaux sont les sylvinés ( $\text{KCl}$ ), la carnallite ( $\text{KCl} + \text{MgCl}^2 + 6 \text{H}^2\text{O}$ ), la kainite ( $\text{SO}^4\text{K}^2 + \text{SO}^4\text{MgCl}^2 + \text{H}^2\text{O}$ ), des sels de sodium, de magnésium, etc.

On broie d'abord la matière, puis on la dissout à chaud ; la carnallite notamment se dissout, mais, par refroidissement, le chlorure de potassium qui est plus soluble à chaud qu'à froid se dépose. Les eaux-mères sont séparées et évaporées. Elles abandonnent de la carnallite.

Après que la carnallite est déposée, ces eaux-mères sont reprises et traitées pour brome.

Deux méthodes peuvent être suivies :

1<sup>re</sup> *Méthode*. — Ces eaux-mères, placées dans une pierre à chlore, sur le faux-fond de laquelle on a disposé du bioxyde de manganèse en gros morceaux, sont additionnées d'acide sulfurique ; un jet de vapeur permet d'élever la température. Les vapeurs de brome sont condensées dans des vases *ad hoc*. Les cuves ont environ trois mètres cubes de capacité.

Le brome obtenu dans ce procédé entraîne un peu de chlorure de brome ; mais comme ce composé est plus volatil que le brome lui-même, il

pourra être reçu seul au delà de l'appareil de condensation sur de la limaille de fer et donner  $\text{Fe}^2\text{Cl}^6 + \text{Fe}^2\text{Br}^6$  qui rentreront dans l'opération.

2<sup>e</sup> Méthode (fig. 9). — A Leopoldshall, on se sert d'un appareil spécial qui comprend une colonne de Volvic dans laquelle on a placé des

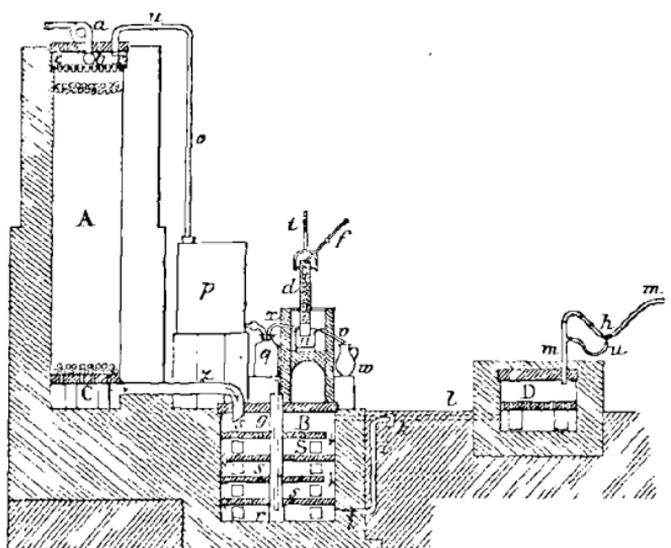


Fig. 9. — Extraction du brome à Leopoldshall.

boules en grès et d'un récipient en lave de Volvic muni de quatre ou cinq tablettes. Le traitement est basé sur le déplacement du brome par le chlore.

A cet effet, des conduits permettent d'y faire arriver du chlore et de la vapeur d'eau.

Les eaux-mères contenant le brome arrivent par le haut de la tour et sont distribuées d'une façon égale sur toute la surface supérieure des boules, cela au moyen d'un tambour spécial en grès sur lequel il est inutile que nous insistions.

De là, les eaux-mères s'écoulent peu à peu dans l'auge en lave, où elles rencontrent une série de tablettes qui les force à un plus grand contact avec le chlore.

Le brome s'échappe par la partie supérieure de la tour et est amené dans un conduit spécial qui le transporte à un réfrigérant.

D'autre part, le résidu du traitement, lequel n'est formé que de chlorure de magnésium est entraîné par un siphon hors de l'auge ; ces eaux sont concentrées et on en retire le chlorure de magnésium cristallisé.

**Nouvelle source d'iode.** — Il y a quelques années, on a indiqué une nouvelle source d'iode ; en arrêtant les poussières des gaz de haut-fourneau, afin d'utiliser ceux-ci pour la force motrice, un industriel d'Esch (Luxembourg) a pu recueillir 1<sup>kg</sup>,8 d'iodure de potassium par 100 tonnes de fonte fabriquée.

**Résumé.** — L'iode s'extrait des cendres de varechs ou du nitrate du Chili et le brome, que l'on peut préparer au moyen des cendres de va-

rechs ou des eaux-mères des marais salants, est surtout fourni par les sels de Stassfurt.

**Purification du brome et de l'iode.** — Le brome brut contient toujours un peu de chlore ; on le purifie par une distillation dans des cornues en verre chauffées au bain de sable.

La purification de l'iode est beaucoup plus importante. On sait que ce métalloïde jouit de la propriété de se sublimer, c'est-à-dire qu'il passe de l'état solide à l'état gazeux sans passer par l'état liquide. On commence d'abord par préparer l'iode sublimé, qui se présente en gros cristaux en chauffant l'iode brute sur bain de sable, dans des terrines en grès recouvertes d'une cloche, cette opération demande 24 heures.

Il y a un résidu noirâtre formé d'iodure de soufre, que l'on remet dans les eaux de lessivage des cendres de varechs ou du nitrate.

Pour avoir de l'iode absolument pur, on recommence l'opération ; on obtient alors l'iode bisublimé. Cette opération se fait au bain-marie à 700° ; l'iode est reçu dans des chaudières cylindriques en grès placées dans une eau additionnée de chlorure de calcium que l'on porte à une température convenable. Le vase condenseur est en grès. On obtient ainsi les belles paillettes bien connues.

**Débouchés du brome et de l'iode.** — Les principaux débouchés du brome sont :

1° La thérapeutique, sous forme de bromure de potassium, sodium, etc., bromhydrate de quinine, etc. ;

2° La photographie qui l'utilise sous forme de bromure d'argent ;

3° La fabrication de l'éosine ou fluoresceine tétrabromée ;

4° La fabrication de certaines autres matières colorantes, notamment le bleu Hoffmann.

5° Il est encore quelque peu usité comme désinfectant et pour certaines fabrications dans lesquelles il joue le rôle d'oxydant, telles que la fabrication du ferricyanure de potassium et du permanganate.

Les usages de l'iode sont :

1° La photographie ;

2° La thérapeutique qui consomme de la teinture d'iode (solution alcoolique d'iode) des iodures de potassium, sodium, lithium, du sirop d'iodure de fer, etc. ;

3° La fabrication des couleurs, notamment pour la préparation de la fluoresceine tétraiodée (éosine à reflets bleus), du violet et du vert à l'iode ;

4° La préparation de certains iodures alcooliques, iodures d'éthyle, de méthyle, etc.

**Production.** — Les seuls pays fabriquant quelques quantités de brome sont :

L'Allemagne qui en fait annuellement environ 300 tonnes à Stassfurt et Leopoldshall.

L'Amérique qui le retire des eaux-mères de certaines salines, et en produit ainsi environ 200 tonnes.

L'Écosse qui l'extrait des cendres de varechs et en fait environ 20 tonnes.

La France qui emploie le même procédé et en retire aussi des eaux-mères des marais salants ; elle en produit à peine 5 à 6 tonnes.

L'iode est fabriqué :

1° Au Pérou, où l'on extrait chaque année la quantité importante de 130 tonnes.

2° En France, où l'on en prépare environ 35 tonnes.

3° En Écosse et Irlande, où il s'en fait environ 125 tonnes.

Les principales fabriques écossaises sont celles de Paterson à Glasgow, de Hughes à Barrow et de la Chemical Company de Dalmuw.

En France, les usines produisant l'iode sont toutes situées en Bretagne.

Ce sont celles d'Aber-Wrach à M. Glaizot, du Conquet à M. Levasseur, d'Audierne à M. de l'Écluse, de Portsal à M. Carof ; de Pont-l'Abbé

à M. Derrien ; de Saint-Pierre-Quiberon à M. le Gloahec ; de Quiberon à M. Laureau. Cette usine prépare surtout des eaux-mères qui sont expédiées telles que, dans la région parisienne.

Les fabricants d'iode sont syndiqués ; à ce sujet, il y a un point fort intéressant à signaler. La Société Coopérative des pharmaciens pour la fabrication de l'iode et de ses dérivés existe en dehors du syndicat ; elle possède également une usine en Bretagne ; mais, au lieu de vendre ses produits, elle les consomme elle-même : chaque actionnaire a droit à une certaine partie de la production de l'usine qu'il peut vendre ou transformer.

Il y a donc en tout, en France, huit usines fabriquant l'iode ; la dernière citée produit 7 tonnes environ.

**Exportations et importations françaises.**  
— Voici les importations de brome (en tonnes) :

Années	Tonnes	Années	Tonnes
1889 . . . . .	20	1895 . . . . .	44
1890 . . . . .	33	1896 . . . . .	38
1891 . . . . .	42	1897 . . . . .	48
1892 . . . . .	69	1898 . . . . .	36
1893 . . . . .	15	1899 . . . . .	50
1894 . . . . .	32	1900 . . . . .	46

Voici maintenant les exportations et importations d'iode (en tonnes) :

Années	Exportations	Importations	Années	Exportations	Importations
1889 . . .	4	0,2	1895 . . .	10	0,4
1890. . . .	3	4,5	1896 . . .	7	0,5
1891. . . .	2	7	1897 . . .	6	0,4
1892. . . .	5	5,9	1898 . . .	0,4	0,4
1893. . . .	12	0,2	1899 . . .	0,6	0,4
1894. . . .	7	0,2	1900 . . .	0,4	0,3

**Prix de revient, régime douanier, transports et cours.** — Il est fort difficile d'avoir des renseignements un peu précis sur le prix de revient du brome et de l'iode. Nous croyons cependant pouvoir donner comme très approximatifs les chiffres suivants pour l'iode :

13 à 15 francs, lorsqu'on l'extrait des varechs ;  
7 à 9 francs lorsque la matière première est le nitrate du Chili.

*Variations du prix de vente de l'iode  
et du brome*

Années	Iode de 1 <sup>re</sup> sublimation	Brome
1889 . . . . .	36 <sup>fr</sup>	5 <sup>fr</sup> ,50
1890 . . . . .	"	"
1891 . . . . .	"	"
1892 . . . . .	"	5
1893 . . . . .	32	"
1894 . . . . .	"	"
1895 . . . . .	"	6
1896 . . . . .	31	6,25
1897 . . . . .	31	"
1898 . . . . .	28	6,50
1899 . . . . .	28	"
1900 . . . . .	24,50	6,75

## CHAPITRE V

—

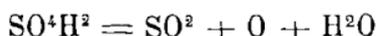
### INDUSTRIE DE L'OXYGÈNE

**Principe de la fabrication.** — On cherche à extraire l'oxygène soit de l'eau, soit de l'air.

Nous avons déjà étudié à propos de la fabrication de l'hydrogène, le problème de l'électrolyse industrielle de l'eau ; nous n'y reviendrons pas.

Trois autres moyens ont été proposés pour extraire l'oxygène de l'air :

*Premier Procédé.* — Ce procédé, dû à de Deville et Debray, repose sur la décomposition de l'acide sulfurique par la chaleur ; on a la réaction :

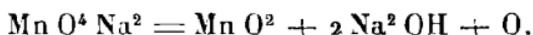


Le problème revient bien à l'extraction de l'oxygène de l'air, puisque l'acide sulfurique est obtenu par oxydation de l'acide sulfureux par l'air, cela au moyen des composés oxygénés de l'azote.

*Deuxième Procédé.* — Dans ce procédé, dû à Tessié du Motay et Maréchal, on chauffe au rouge un mélange de bioxyde de manganèse et de soude caustique au milieu d'un courant d'air. On obtient ainsi du manganate de sodium, lequel prend naissance d'après la réaction :



Ce manganate est soumis à l'action d'un courant de vapeur d'eau surchauffée à 450°; le mélange primitif est régénéré avec dégagement d'oxygène pur :



*Troisième Procédé.* — Ce procédé, dû à Bous-singault, est basé sur la décomposition du bioxyde de baryum par chauffage dans le vide à 450°; on a la réaction :



Nous verrons plus loin que c'est le seul procédé réellement utilisé dans l'industrie avec l'électrolyse de l'eau.

*Quatrième Procédé.* — Il faut encore citer un procédé qui sert plutôt dans les laboratoires ou dans certains cas très particuliers où l'on n'a pas besoin d'importantes quantités d'oxygène et où le prix de revient n'intervient pas. Ce procédé

repose sur la calcination du bioxyde de manganèse, laquelle se traduit par l'équation bien connue :

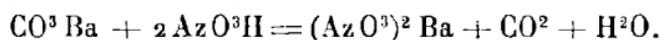


**Procédé au Bioxyde de Baryum.** — Ce procédé, le seul réellement intéressant au point de vue industriel, en dehors des procédés électrolytiques, est basé, comme nous l'avons déjà dit, sur la décomposition du bioxyde de baryum chauffé dans le vide à 450°. C'est à la *Brin's Oxygen Company* que sont dus les perfectionnements qui ont permis de tirer un réel parti de cette réaction.

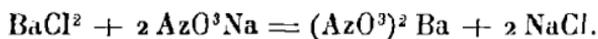
Voici la suite des opérations à partir du nitrate de baryum :

*Première Opération.* — On prépare de la baryte très poreuse en calcinant l'azotate de baryum. Ce sel est obtenu en partant soit du carbonate de baryum naturel ou whitérite, soit du chlorure de baryum.

Lorsque l'on part de la whitérite, on la traite par l'acide azotique ; on a :



Quand on part du chlorure de baryum, on traite ce sel par le nitrate de soude ; il y a alors double décomposition :



Ayant ce nitrate de baryum, on le calcine. Pour effectuer cette opération, on peut utiliser différents appareils :

1° Un four à réverbère muni d'un revêtement dolomique.

Dans ce four, le sel est maintenu fondu pendant un temps suffisant pour que toutes les vapeurs nitreuses puissent s'échapper. On obtient à la fin un produit très poreux, qui est formé de baryte caustique rappelant la pierre ponce. Aussitôt retirée du four, cette masse est placée dans des caisses absolument closes.

2° Des fours à creusets, qui furent abandonnés, les premiers étant sensiblement plus économiques.

3° Des fours à mouffles qui sont usités dans les petites usines ; chaque four contient une série de boîtes en fontes où l'on place le nitrate.

L'un des côtés les plus intéressants de cette fabrication au point de vue économique réside dans la récupération des vapeurs nitreuses.

Cette opération est particulièrement aisée lorsque l'on se sert des fours à moufle ; il suffit de munir ceux-ci de tuyaux de dégagement et de conduire les gaz dans des tours de condensation, genres de tours Rohrmann.

*Deuxième Opération. Transformation de la baryte caustique ou bioxyde de baryum.* — La baryte est d'abord concassée, puis portée entre 700 et 800° dans un courant d'air. A cet effet, la matière est placée dans des tubes en fonte placés horizontalement ou dans des cornues en terre réfractaire disposées verticalement. Chaque four peut contenir 10 à 15 cornues, chaque cornue pouvant emmagasiner de 30 à 50 kilogrammes de baryte. Le passage du courant d'air doit durer 15 minutes. Cet air est, bien entendu, pulvérisé avant son passage dans les cornues; il faut bien enlever toute trace d'eau et d'acide carbonique.

Si l'on veut extraire le bioxyde de baryum, on fait tomber la matière dans des réservoirs en tôle formant étouffoir; ces chambres en métal sont garnies de chaux de façon à éviter le contact avec le métal.

On peut arriver à obtenir un produit à 90 et même 92 % de bioxyde. Mais la grande difficulté de cette opération réside dans l'égalité de température dans toute la longueur du tube ou de la cornue.

Aussi quelques industriels ont-ils cherché à établir une fabrication continue. Les résultats de ces essais ne sont pas encore connus.

Le bioxyde garde la porosité de la baryte ; c'est un corps d'un gris vert.

*Troisième Opération. Décomposition du bioxyde de baryum en vue d'obtenir l'oxygène.* — Reprenons l'opération précédente au moment où ayant chauffé à température convenable, nous avons saturé la baryte d'oxygène au moyen d'un courant d'air préalablement desséché et purifié.

Aussitôt après cette opération, et sans extraire le bioxyde des cornues, on y fait une raréfaction telle qu'on n'ait plus qu'une pression de 5 centimètres de mercure. On a alors la réaction inverse de celle dans laquelle le bioxyde a pris naissance :



On recommence à oxyder la baryte qui peut servir un très grand nombre de fois. On peut faire ainsi 120 à 130 opérations par 24 heures.

**Préparation de l'Oxygène au moyen de l'air liquide.** — Nous avons à indiquer un nouveau moyen de préparation d'oxygène, qui semble devoir acquérir une importance considérable ; nous voulons parler de la préparation au moyen de l'air liquide. Nous ne pouvons insister autant que nous le désirerions sur ce point qui nous entrainerait hors du cadre que nous

nous sommes assigné ; mais cependant nous rappellerons le principe de la méthode.

On sait que des machines créées dans ces dernières années et qui se perfectionnent chaque jour permettent de liquéfier l'air que nous respirons (Machines Linde, Ostergreen, Claude, etc.). On obtient ainsi à l'état liquide un mélange formé principalement d'oxygène, d'azote, d'acide carbonique et autres gaz de moindre importance (argon, hélium, etc.). L'acide carbonique est même solidifié et peut être séparé par filtration.

Considérons le mélange oxygène et azote.

Le point d'ébullition de l'azote est sensiblement plus bas que celui de l'oxygène.

On peut donc par des moyens appropriés séparer au moyen d'une simple distillation fractionnée l'azote de l'oxygène. Les appareils intéressants (Linde, Pictet et autres) n'ont pas encore reçu la consécration industrielle ; c'est pourquoi nous n'insistons pas sur ces procédés tout récents, mais qui semblent appelés à un grand avenir, surtout lorsque les machines se seront perfectionnées et que l'on utilisera les forces motrices naturelles pour obtenir l'air liquide.

**Emmagasinage de l'Oxygène.** — L'oxygène est comprimé dans des cylindres en acier

à 120 atmosphères ; les tubes ont une contenance assez variable qui atteint 830 litres de gaz.

Le gaz préparé par le procédé au bioxyde de baryum contient entre 90 à 96 % d'oxygène.

**Débouchés de l'Oxygène.** — Les débouchés offerts au gaz oxygène sont nombreux ; nous les classerons suivant leur importance ; ce sont :

1° La lumière oxhydrique, qui se vulgarise de plus en plus, notamment depuis la création des ligues de *l'enseignement par la vue*.

2° Les industries du cuir, du linoleum, des toiles cirées, du caoutchouc artificiel, etc.

3° La thérapeutique, qui n'en consomme guère que le dixième de la production ; mais c'est là certainement le débouché le plus rémunérateur.

4° La distillerie, qui en utilise d'importantes quantités pour oxyder certains produits, tels que les alcools supérieurs que l'on transforme ainsi en aldéhydes ou acides, ceci en vue de rendre la rectification plus facile.

La même industrie l'emploie surtout pour vieillir les eaux-de-vie ; et de nombreux établissements de Paris, du Sud-Ouest et du Nord en font usage. D'autres établissements fabriquent des liqueurs ou apéritifs, dits « oxygénés ».

5° La fusion de certains métaux, notamment de ceux du groupe du platine.

6° Nous citerons enfin différentes applications qui sont encore dans la période des essais. S'ils n'ont pas reçu en France une consécration définitive, il est à penser que nous les verrons donner bientôt des résultats pratiques.

Il faut placer, en première ligne, les essais faits en brasserie pour produire une oxydation rapide des moûts et coaguler les matières protéiques glutineuses ; d'autre part, on a cherché à saturer les moûts par l'oxygène ou l'ozone afin d'avoir une bière stable et, en quelque sorte, aseptique.

La papeterie a essayé d'utiliser l'oxygène comme agent de blanchiment, en même temps que le chlorure de chaux. On pense également que si, un jour, on obtient l'oxygène à prix suffisamment bas, l'on pourra fondre l'or contenu dans les quartz aurifères.

Une application qui peut devenir de toute première importance est celle de la purification du gaz de houille ; quelques usines anglaises exploitent déjà des brevets à ce sujet. On a essayé également la conservation des matières alimentaires par l'oxygène. Enfin les verreries anglaises ont utilisé ce gaz pour produire de

hautes températures qui rendent le coulage du verre beaucoup plus facile et produisent des glaces sans défauts, sans soufflure.

**Soudure autogène.** — En terminant ce qui a trait à l'oxygène, nous tenons à citer un débouché qui semble acquérir subitement une importance considérable. Nous voulons parler de la soudure autogène, qui semble appelée à un avenir brillant, après n'avoir guère été employée que dans la fabrication des accumulateurs.

On a lancé tout dernièrement des chalumeaux d'un maniement extrêmement facile et permettant d'exécuter très rapidement et d'une façon très sûre les brasages ou les soudures. La seule précaution à prendre est que l'hydrogène se trouve en excès pour éviter toute oxydation du métal.

**Production.** — Nous n'avons pu recueillir aucun renseignement précis sur la fabrication de l'oxygène à l'étranger.

En France, nous comptons quatre usines : Clichy, Boulogne-sur-Seine, Montbard et Toulouse.

La première emploie le procédé de la baryte ; la seconde utilise, dit-on, le procédé Tessié du Motay et Maréchal ; les autres pratiquent l'électrolyse de l'eau.

La production peut être évaluée à 30.000 mètres cubes (mesurés à 760).

**Variations de prix et transport.** — L'oxygène comprimé est soumis aux mêmes règlements de transport que les gaz liquéfiés ; nous avons traité ailleurs cette question <sup>(1)</sup>. La variation de prix est donnée dans le tableau suivant :

Années	Prix	Années	Prix
1889. . . . .	12 <sup>fr</sup>	1895 . . . . .	10 <sup>fr</sup>
1890. . . . .	10	1896 . . . . .	„
1891. . . . .	„	1897 . . . . .	10
1892. . . . .	„	1898 . . . . .	9 à 10
1893. . . . .	10	1899 . . . . .	9 à 10
1894. . . . .	„	1900 . . . . .	9 à 10

Quant aux importations et exportations, elles ne sont indiquées par aucune douane.

(1) L. GUILLET. — *L'industrie des acides minéraux*. Encyclopédie Scientifique de M. Léauté. Gauthier-Villars et Masson, éditeurs.

## CHAPITRE VI

### L'INDUSTRIE DE L'OZONE

**Fabrication.** — On sait que l'ozone, qui a pour formule  $O^3$ , est de l'oxygène condensé.

Nous n'avons à nous occuper ici que de la préparation de ce corps au point de vue industriel ; aussi laisserons-nous de côté les préparations de laboratoires et rappellerons-nous seulement que M. Berthelot prépara l'ozone par action de l'effluve électrique sur de l'oxygène.

Nous décrivons les principaux appareils industriels ; ce sont ceux de MM. Marnier et Abraham, celui de M. Verley et enfin ceux de M. Otto.

**Appareil Marnier et Abraham** (*fig. 10*). — L'appareil Marnier et Abraham comprend deux disques en fonte  $D_1$ ,  $D_2$ , qui sont placés de façon que leurs faces soient aussi rigoureusement parallèles que possible ; deux plaques de verre  $P$ ,  $P'$ , sont disposées sur les deux faces qui se regardent et sont séparées par un léger espace.

De plus, les deux plateaux  $D_1, D_2$ , sont creux, ils peuvent aussi recevoir un courant d'eau, de façon que la température soit maintenue constante et suffisamment basse ; les plateaux sont placés dans une caisse fermée hermétiquement, excepté en deux endroits ; une ouverture  $O$  permet aux gaz qui arrivent en  $a$ , et ont circulé entre les plateaux, de s'échapper au dehors. C'est entre les deux disques de verre  $P$  et  $P'$  que passera l'effluve, les plateaux métalliques étant joints aux pôles d'un transformateur.

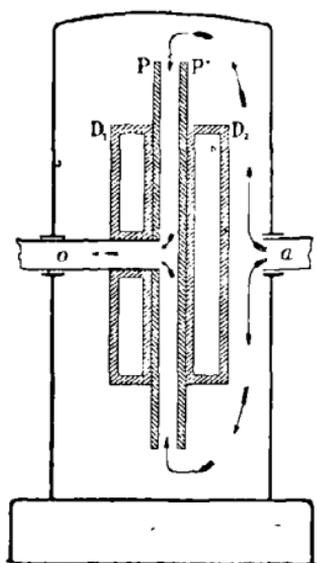


Fig. 10

Ozoneur Marnier et Abraham

Il y a dans l'ozoneur Marnier et Abraham un point très important sur lequel nous tenons à insister, on sait que toute élévation de température nuit à la production de l'ozone ; on a pensé depuis bien longtemps à refroidir les électrodes, mais MM. Marnier et Abraham ont été les premiers à montrer dans quelles con-

ditions industrielles l'on pouvait isoler un courant d'eau, afin d'avoir une circulation continue.

C'est cette réfrigération qui a, seule, permis l'usage d'effluves puissantes, c'est-à-dire la préparation d'ozone concentré.

**Appareils Otto.** — Les ozoneurs Otto sont de deux types :

- 1° Les ozoneurs à électrodes mobiles ;
- 2° Les ozoneurs à interrupteurs d'effluves.

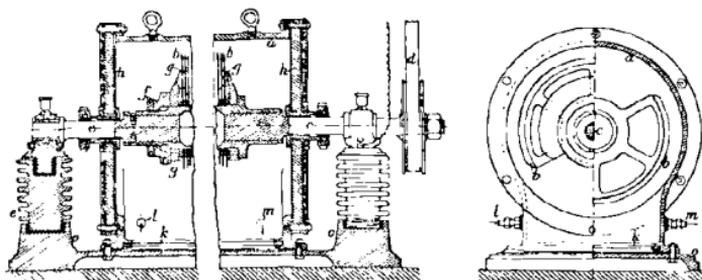


Fig. 11. — Ozoneurs Otto à électrodes mobiles.

*Ozoneurs à électrodes mobiles.* — Un axe *c* qui est entraîné par une poulie et une courroie *d*, reçoit un très grand nombre de disques évidés en tôle d'acier.

Ces disques ont les bords tranchants et sont placés à l'intérieur d'une grande cuve en fonte qui repose sur un bâti *o* et qui est évidée à la partie supérieure suivant deux génératrices.

Cette cuve est fermée par deux glaces  $h, h$ . Les disques ont un écartement fixe, grâce à des rondelles en fonte  $g$ , et sont fortement comprimés par une écorce  $f$ .

Le courant qui vient d'un transformateur arrive à l'un des paliers de l'arbre  $c$ ; deux blocs isolants  $l$  soutiennent les paliers; d'autre part, le transformateur est relié par un autre fil à la terre; il en est de même du bâti de l'ozoneur.

Lorsque le courant est envoyé dans l'appareil; les effluves jaillissent entre les bords des disques et la surface intérieure du cylindre en fonte.

Les gaz entrant dans l'appareil par une tubulure  $l$ ; ils en sortent par le conduit  $m$ , après avoir été soumis à l'effluve.

Dans l'appareil que nous venons de décrire, l'axe de rotation de l'électrode est horizontal. M. Otto a construit un appareil semblable dans lequel l'axe de rotation est placé verticalement.

*Ozoneurs à interrupteur d'effluve.* — Le principe de ces ozoneurs est le suivant : on produit des amorçages et des interruptions successifs dans les effluves, en plaçant entre les électrodes qui, dans ce cas, sont fixes, des disques mobiles. Ces disques constituant successivement des pleins ou des vides entre les électrodes permettent ou interrompent le passage de l'effluve.

Voici maintenant comment est constitué un tel appareil :

Un bâti contient deux séries d'électrodes qui sont fixées sur deux cloisons, lesquelles sont munies d'une légère ouverture permettant aux gaz de circuler.

Entre ces électrodes sont placées des plateaux conducteurs qui sont montés sur un arbre. Ces plateaux portent de très nombreux évidements. Quant au courant, il est amené par deux conducteurs.

Le fonctionnement de ces appareils est le suivant :

Les deux électrodes de nom contraire sont assez éloignées l'une de l'autre pour que l'effluve ne puisse pas jaillir entre elles en temps ordinaire ; mais lorsque le disque tournant, une partie pleine de ce disque viendra se présenter entre les deux électrodes, l'effluve jaillira et elle sera interrompue dès qu'une partie vide succédera au plein.

On aura donc une succession d'amorçage et d'interruption.

Si l'on rapproche suffisamment les électrodes pour que l'étincelle jaillisse entre elles, les interruptions auront lieu, au contraire, au moment du passage d'un vide, et l'effluve ne jaillira

pas au moment du passage d'une partie pleine.

*Ozoneurs Verley.* — Nous donnons la description de cet appareil d'après le brevet même de M. Verley.

On a construit et breveté sur le principe de l'appareil de M. du Moncel une foule d'appareils à ozone. La bobine de Ruhmkorff a été remplacée par des transformateurs à haut potentiel actionnés par des courants alternatifs, mais on s'est toujours heurté jusqu'ici à des difficultés essentielles lorsqu'il s'est agi d'appliquer ce principe sur une échelle industrielle.

1° Il est impossible d'obtenir des appareils de grande dimension, car, pour que l'effluve jaillisse d'une manière régulière entre les deux plaques de verre, il faut que ces dernières soient rigoureusement parallèles. Or, il est impossible d'obtenir ce dispositif en mettant en présence deux feuilles de verre de grande dimension et suffisamment minces pour que l'effluve jaillisse au potentiel maxima dont l'industrie peut disposer.

2° Les appareils construits pour produire l'effluve s'échauffent au bout de peu de temps, et s'ils sont employés à produire l'ozone, par exemple, comme ils donnent des rendements d'autant plus faibles qu'ils sont moins froids, ils

faut y ajouter un dispositif très délicat et très coûteux pour les refroidir.

3° Les rendements sont toujours très faibles en partant de l'énergie électrique, de sorte que, pour une production de quelques centaines de kilogrammes d'ozone par jour, par exemple, il faudrait une telle installation de force motrice et un si grand nombre d'appareils que le problème serait irréalisable pratiquement,

M. Verley est arrivé à éviter ces trois inconvénients et à construire des appareils qui permettent d'obtenir à volonté des quantités d'ozone quelconques.

Nous décrirons :

1° Un appareil destiné à produire l'ozone avec l'air atmosphérique.

2° Un appareil permettant de faire agir l'éfluve sur l'oxygène pur et sec, ou sur des vapeurs ou sur un mélange de gaz et de vapeurs.

L'appareil destiné à la production de l'air ozoné se compose essentiellement d'une table en métal et d'une glace de verre maintenu également en tous ses points à une égale distance de la table en métal. La glace est argentée ou étamée sur la face opposée à celle qui regarde la table en métal, et cette dernière percée au centre

d'un orifice par lequel on détermine une aspiration.

Si l'on porte, d'une part, la table en métal, d'autre part, la face argentée de la glace à des potentiels alternatifs suffisants (500 à 10 000 volts), il se produit une effluve puissante et très régulière dans l'espace compris entre la glace et la table de métal et l'air aspiré allant de la périphérie au centre traverse toute l'effluve et se charge fortement d'ozone.

Voici le dispositif principal auquel M. Verley s'est arrêté ; il est reproduit par la *fig.* 12.

Cette figure représente une table en ardoise montée sur des pieds en porcelaine. A la partie supérieure est fixée une plaque de métal parfaitement polie, de préférence d'aluminium, qui s'oxyde peu par l'ozone. Au centre est percé un trou auquel est adapté un tube de verre, de grès ou de plomb, servant à l'aspiration de l'ozone.

Sur la plaque de métal sont collées de petites barrettes en verre, disposées comme sur la *fig.* 13, puis on pose une glace de verre. Les barrettes maintiennent cette glace à quelques millimètres de distance de la plaque de métal.

La glace de verre est argentée sur la face opposée à celle qui regarde la plaque d'aluminium.

On peut, si l'on veut, coller sur l'argenture une feuille d'étain qui distribue l'électricité sur toute la surface de l'argenture.

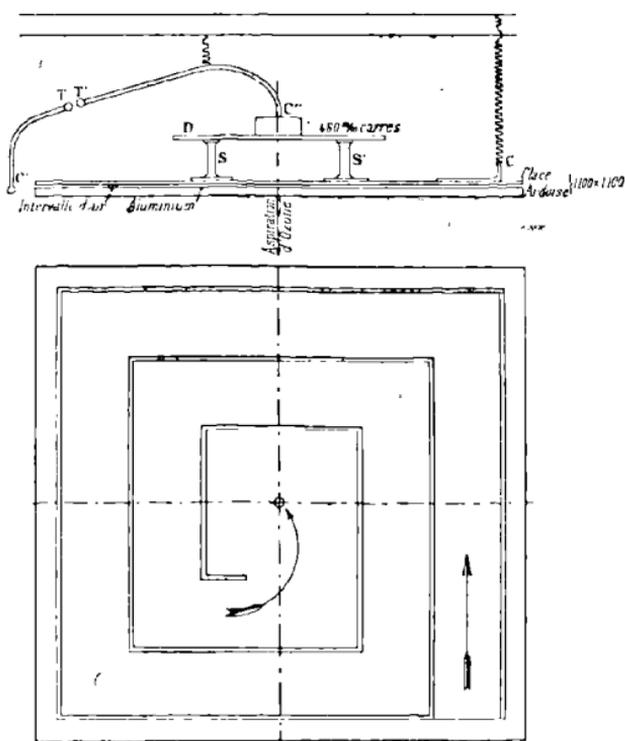


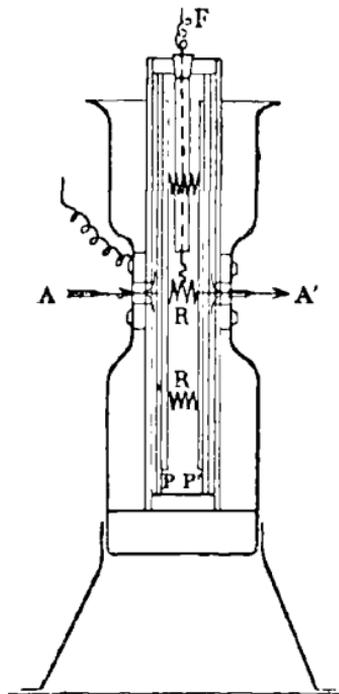
Fig. 12 et 13. — Ozonateurs Verley.

Le courant d'air ozoné, aspiré par l'orifice central, entre dans le sens de la flèche et va de la périphérie au centre en décrivant un mouve-

ment en spirale. On peut aussi disposer simplement les baguettes en verre suivant des rayons, Dans ce cas, le gaz suit un mouvement rectiligne.

Pour éviter que l'appareil ne s'échauffe, une couronne en métal percée de trous permet de diriger sur la glace de verre un courant d'air comprimé et refroidi.

L'appareil représenté par la *fig. 14* peut servir à ozoner l'air pur et sec, mais il est aussi destiné à faire agir l'effluve sur un gaz quelconque ou sur des vapeurs. Il est entouré d'un bain qui permet de le refroidir ou de le réchauffer à volonté.



*Fig. 14.* — Petit ozonateur Varley.

Il est composé d'une boîte carrée ou rectangulaire en aluminium ou tout autre métal dont la section en coupe est reproduite par la *fig. 14*. Les deux faces de la

boîte sont polies et percées au centre de trous A et A', pour permettre l'entrée et la sortie du gaz.

Contre chacune des faces de la boîte sont appliquées deux glaces de verre maintenues par des barrettes collées sur ces glaces suivant des rayons à une petite distance des faces internes de la boîte.

Les faces des glaces opposées à celles qui regardent les parois de la boîte sont argentées ou couvertes d'étain.

Les quatre coins des deux glaces sont coupés de manière à laisser au gaz qui circule entre la première glace et la première face interne de la boîte la liberté de s'échapper et de redescendre ensuite entre la seconde glace et la seconde face de la boîte.

Entre les deux glaces de verre, au centre de la boîte est laissé un intervalle dans lequel sont intercalées des plaques d'aluminium P et P' que des ressorts viennent appliquer contre l'argenterie des glaces.

Les deux plaques d'aluminium sont en communication avec l'un des pôles, d'un courant alternatif à potentiel élevé, à l'aide d'un fil F, qui pénètre dans la boîte par l'intérieur d'un tube de verre servant à isoler ce fil.

La boîte elle-même est mise en communication avec l'autre pôle du courant alternatif, de sorte que l'effluve jaillit entre les glaces de verre et les parois internes de la boîte.

Tout le système est placé dans un bain en métal que l'on peut, soit chauffer, soit refroidir, et qui est naturellement porté au même potentiel que la boîte, de sorte que l'on isole les pieds I et I' qui supportent.

Les gaz ou les vapeurs que l'on veut soumettre à l'action de l'effluve entrent dans l'orifice A de l'appareil I, pénètrent entre la paroi correspondante de la boîte et la première glace et redescendent ensuite entre la seconde glace et la seconde paroi pour sortir par l'orifice A, ou inversement.

Pour actionner le premier ou le second appareil, on peut mettre, d'une part, les faces argentées des glaces, d'autre part, les plaques métalliques en communication avec les deux pôles, d'un transformateur donnant un courant alternatif de 5 000 à 10 000 volts ou même davantage.

Les glaces de verre peuvent avoir une épaisseur de 5 à 6 millimètres.

Ces appareils se comportent comme des condensateurs formés de deux plaques métalliques entre lesquelles sont interposés deux diélec-

triques distincts : 1° la lame de verre ; 2° la lame gazeuse.

A chaque intervention de courant, les molécules de verre, qui servent de diélectriques, se polarisent en sens contraire, et subissent un déplacement très faible, car elles sont relativement fixes dans leur position d'équilibre.

D'après la théorie Maxwell, elles agissent comme un ressort tendu qui, en se détendant restitue la plus grande partie de l'énergie qu'il a accumulée.

Par contre, les molécules des gaz, qui sont essentiellement mobiles, subissent un déplacement réel dans le sens des lignes de force. Ce déplacement se répète chaque fois que le courant change de sens, et il se produit alors un dégagement de chaleur et de lumière qui absorbent une certaine quantité d'énergie.

D'autre part, à la suite de la série de chocs qui se répètent entre les molécules gazeuses, à chaque renversement de courant, les molécules peuvent être dissociées. Dans le cas de l'oxygène, les atomes mis en liberté se recombinent en partie pour redonner l'édifice stable  $O = O$ , mais il se forme en même temps l'édifice  $O^3$ , beaucoup moins stable qui est l'ozone. Ce dernier est formé avec un dégagement de chaleur moindre

que le précédent, en d'autres termes, on peut dire qu'il existe en partant de l'oxygène avec absorption de chaleur.

Pour produire le maximum d'effet utile, il faut arriver à ce que l'énergie électrique produise le plus possible de travail interne, en formant de l'ozone et le moins possible de travail externe qui se manifeste par un dégagement de chaleur.

M. Verley a reconnu qu'étant donné un courant alternatif d'une valeur absolue constante, mesurée à l'électrodynamomètre, on produit d'autant plus d'ozone qu'on multiplie davantage le nombre de périodes. Par exemple, un alternateur de 2 000 watts et de 50 périodes par seconde formera moins d'ozone qu'un alternateur de 20 000 watts et de 100 périodes par seconde. Cependant la différence n'est pas très sensible dans ce cas, et pour que les résultats soient nettement en faveur du plus grand nombre de périodes, il faut les augmenter dans des proportions beaucoup plus considérables.

Il serait impossible de construire un alternateur donnant, par exemple, 100 000 périodes par seconde, tandis que M. Verley a pu, en mettant à profit une découverte faite par un savant allemand, M. Herz, en 1888, obtenir, par un alter-

nateur donnant 80 périodes par seconde, un nombre de vibrations excessivement rapides, qui n'est pas moins de 1 million par seconde.

L'expérience fondamentale de M. Herz est la suivante : deux sphères sont réunies par des tiges de cuivre à deux petites boules. Ces tiges sont elles-mêmes reliées à une bobine Ruhmkorff. Si la différence de potentiel est suffisante, une étincelle jaillit entre les boules, les sphères se déchargent et si l'on se trouve dans certaines conditions, cette décharge est oscillante. Il se produit une série de perturbations électriques de durée très courte dont les périodes sont de l'ordre des billionièmes de seconde.

Le système a reçu le nom d'*excitateur*, et la bobine a pour mission de renouveler constamment les charges de l'excitateur.

Les vibrations électriques extrêmement rapides produites par l'excitateur peuvent traverser un milieu diélectrique, mais elles sont arrêtées par les surfaces conductrices sur lesquelles elles se réfléchissent.

Elles ont la propriété curieuse et inattendue de pouvoir être mises en évidence à l'aide d'un appareil susceptible de vibrer à l'unisson avec l'excitateur et qui est appelé résonnateur électrique.

. Le résonnateur est un circuit ouvert terminé par deux boules et sa capacité, sa résistance et sa self-induction doivent satisfaire autant que possible à la même équation de condition que la quantité correspondante de l'excitateur.

Si on dispose le résonnateur dans le voisinage de l'excitateur, on constate un flot d'étincelles entre les boules du premier appareil.

M. Verley a appliqué ce principe à la production de l'effluve et obtenu ainsi des résultats très remarquables.

Voici le dispositif adopté :

Le transformateur a ses deux pôles reliés à un condensateur. Si le condensateur est mis en relations à l'aide de fils avec un appareil à effluve, il se décharge dans cet appareil et si on a soin de couper un des circuits, de manière à faire jaillir des étincelles, la décharge du condensateur est oscillatoire et il se produit dans tout le système et dans l'appareil à effluve, une série de vibrations extrêmement rapides, que l'on peut mettre en évidence en approchant de l'appareil à effluve un circuit ouvert, ayant la forme d'un résonnateur de Herz. On fait jaillir de cet appareil une série d'étincelles. On constate aussi que l'effluve est beaucoup plus belle, et qu'elle se présente sous la forme d'un nuage bleu au lieu

d'être formée d'une série de petites étincelles.

Quand on a plusieurs appareils à effluve fonctionnant en même temps, soit par aspiration, soit par compression, il est nécessaire, pour avoir un fonctionnement régulier, que tous ces appareils débitent la même quantité de gaz.

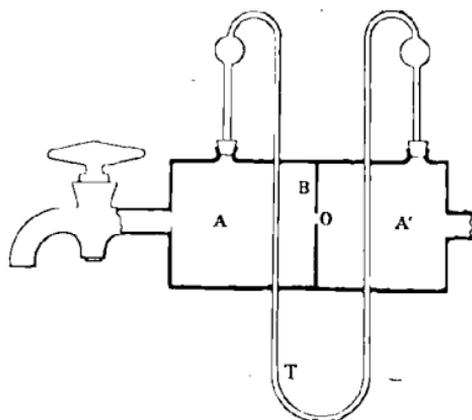


Fig. 15. — Robinet Verley.

M. Verley a imaginé, pour cela, un petit indicateur de débit que l'on peut construire entièrement en verre ou en grès, et qui, pour cette raison, ne peut se détériorer par l'ozone.

Cet appareil permet de mesurer à chaque instant le nombre de litres de gaz qui passent dans un appareil donné (*fig. 15*).

Il est formé de deux boîtes A et A' séparées par un diaphragme B, percé d'un petit orifice O.

Le tube manométrique T, dont les deux branches communiquent l'une avec la boîte A, et l'autre avec la boîte A', est à moitié rempli d'un liquide coloré.

Si, en ouvrant le volant, on laisse pénétrer du gaz dans la boîte A, à la pression P, le gaz passe par l'orifice O et se détend dans la boîte A' à la pression P'. Pour une ouverture O donnée, l'écoulement du gaz est fonction de la différence P et P', quelle que soit la valeur absolue de P et de P'. Cette différence  $P - P'$  est mesurée par la différence de niveau observée dans le tube manométrique.

Si, en ouvrant le robinet, on laisse pénétrer du gaz dans la boîte A, à la pression P', le gaz circule par l'orifice O, et se détend dans la boîte A' à la pression P'.

Par une ouverture O donnée, l'écoulement du gaz est fonction de la différence  $P - P'$ , quelle que soit d'ailleurs la valeur absolue de P et de P'.

Cette différence  $P - P'$ , est mesurée par la différence de niveau observée dans le tube manométrique.

Il est évident que cet appareil peut fonctionner également par aspiration et par compression.

Si une batterie d'appareils à ozone montée en

série est munie, sous chaque ozoneur, d'appareil de ce genre, il suffit, en réglant les robinets, d'obtenir une différence de niveau dans tous les manomètres qui soit la même, pour que l'écoulement soit le même dans tous les ozoneurs, ce qui est indispensable pour assurer le rendement maximum du système.

En résumé, les caractéristiques des ozoneurs de M. Verney sont :

1° Leur mode de contraction : une lame de métal, d'une part, et, d'autre part, une lame de verre ou autre diélectrique, argentée ou étamée sur la face opposée à celle qui regarde la lame de métal.

Cette construction a une grande importance au point de vue pratique, car elle permet de construire des appareils d'une dimension quelconque, ce que l'on n'a pu faire jusqu'à présent.

En effet, les appareils à effluve, à diélectrique et à lames parallèles publiés jusqu'ici sont formés constamment de deux lames de verre chargées d'électricité sur les faces opposées à celles qui sont en regard l'une de l'autre.

Pour qu'une effluve suffisamment puissante jaillisse entre ces deux lames, il ne faut pas qu'elles aient plus de 1 à 2 millimètres

d'épaisseur, sans cela il faudrait les porter à des potentiels trop élevés pour la pratique industrielle.

Or, il est très difficile, sinon impossible de construire des lames de verre de 1 à 2 millimètres d'épaisseur et d'une surface de 1 mètre carré, par exemple, rigoureusement planes et d'épaisseur égale en tous points, ce qui est une condition essentielle pour que l'effluve jaillisse d'une manière régulière.

Au contraire, il est très facile d'obtenir des glaces de verre de dimensions quelconques, parfaitement planes et d'épaisseur régulière à partir de 4 à 5 millimètres d'épaisseur.

On constate que l'effluve jaillit dans l'appareil Vorley à des potentiels allant de 5 000 à 10 000 volts même avec des glaces de 3 à 6 millimètres.

2° Le mode de production de l'effluve à l'aide de vibrations herziennes produites par un condensateur alimentée par une source électrique à haut potentiel et se déchargeant dans un appareil à effluve.

3° Un indicateur de débit destiné à mesurer l'écoulement du gaz par la différence de pression dans deux boîtes communiquant ensemble par un petit orifice, ce qui permet d'obtenir un écoulement régulier dans une batterie d'appareils à effluve montés en série.

Ces appareils ont d'ailleurs fait leurs preuves industrielles ; en dehors des avantages que nous avons déjà signalés, il faut encore insister sur la facilité du montage.

Il suffit de soulever la glace de verre pour mettre à nu la plaque d'aluminium que l'on peut essayer de temps en temps pour la débarrassée de la poussière et de l'humidité amenées par le contact de l'air aspiré.

En outre, l'appareil présentant une grande surface de refroidissement, sa température ne s'élève pas en plein travail à plus de 4 à 5 degrés au-dessus de l'atmosphère ambiante. Il n'est donc pas nécessaire de recourir à des dispositifs compliqués par le refroidissement, qui est absolument nécessaire, car à la suite d'expériences que j'ai faites, j'ai reconnu que le rendement en ozone diminue rapidement quand la température augmente pour devenir insignifiant à la température de 50°.

A l'usine de Courbevoie, où ces appareils sont exploités par la Société Anglo-Française des parfums perfectionnés, il y a une installation de cent-quarante appareils enfermés dans une salle parfaitement isolée et refroidie à 0° à l'aide d'une machine à acide sulfureux.

**Applications de l'ozone.** — L'ozone est uti-

lisée : 1° Pour produire quelques oxydations ;  
c'est ainsi qu'on l'emploie pour préparer la  
vanilline par oxydation de l'isoeugénol ;

2° Pour stériliser les eaux ; des expériences

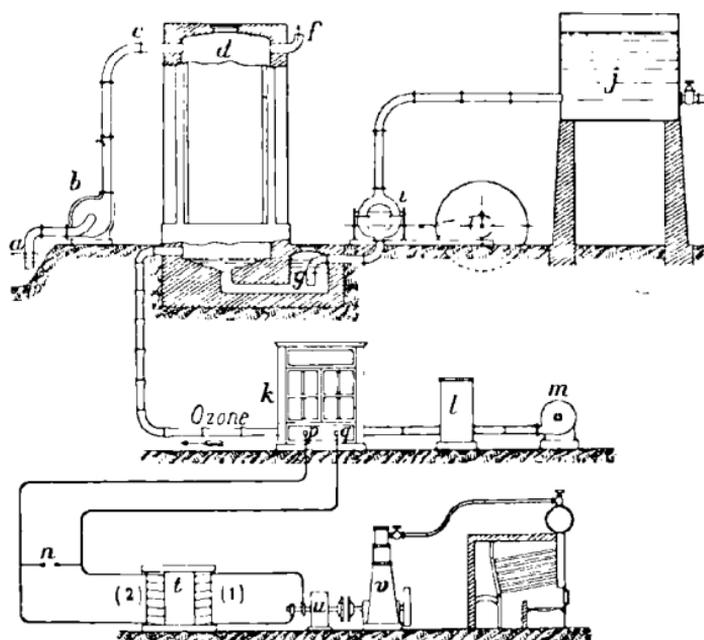


Fig. 16. — Usine de purification des eaux par l'ozone.

très intéressantes et extrêmement concluantes  
ont été faites à Lille avec les appareils de  
MM. Marnier et Abraham.

Nous donnons (*fig. 16*) le plan d'une usine de  
purification des eaux par l'ozone : *v* représente  
la machine à vapeur, *u*, la dynamo, *l*, le trans-

formateur,  $n$ , l'excitateur,  $p, q$ , le contact avec l'ozoneur  $k$ ;  $m$  est la pompe d'insufflation de l'air.

Toute la partie supérieure de la disposition donnée a pour but de mettre l'eau en contact avec l'ozone. La circulation du liquide et des gaz se lisent sur la figure.

3° On a voulu utiliser l'ozone pour purifier le sucre; les résultats obtenus par M. Verley ont été intéressants.

---

## CHAPITRE VII

### L'INDUSTRIE DE L'EAU OXYGÉNÉE

**Principe de la fabrication.** — La fabrication de l'eau oxygénée repose sur la décomposition du bioxyde de baryum par un acide convenable. Si l'on suppose que cet acide est l'acide chlorhydrique, on aura la réaction :



On peut employer comme acides les acides carbonique, chlorhydrique, phosphorique, fluorhydrique, oxalique, etc.

Nous étudierons tout d'abord la fabrication à un point de vue générale, et nous examinerons ensuite les variantes qui peuvent se produire suivant l'acide employé.

**Fabrication industrielle.** — La préparation industrielle de l'eau oxygénée comprend les phases suivantes :

1° Préparation du lait de bioxyde de baryum préalablement pulvérisé ;

2° Décomposition du bioxyde par un acide étendu ;

3° Précipitation du sel de baryum, qui a pris naissance dans cette décomposition, par l'acide sulfurique étendu ;

4° Séparation par filtration du précipité de sulfate de baryum ;

5° Épuration du produit obtenu.

La troisième opération peut ne pas avoir lieu, si l'acide employé pour décomposer le bioxyde de baryum est tel qu'il forme un sel de baryum insoluble.

Nous allons étudier rapidement chacune de ces opérations.

1° *Préparation du lait de bioxyde de baryum.* — Le bioxyde de baryum, obtenu par le procédé que nous avons indiqué à propos de la fabrication de l'oxygène est broyé aussi finement que possible et tamisé ; puis on en introduit environ 30 kilogrammes dans une cuve en bois dans laquelle on a versé 2 hectolitres d'eau distillée ou tout au moins purifiée. Un agitateur permet de faire un mélange parfait et d'obtenir un lait homogène.

Au bout d'une heure, le résultat cherché est obtenu.

2° *Décomposition du bioxyde par un acide*

*étendu.* — La cuve dans laquelle a été préparé le lait de bioxyde de baryum se trouve placée au-dessus d'un bac en bois doublé de plomb.

Dans ce bac, on a versé une solution convenable de l'acide utilisé ; un robinet placé au fond de la cuve permet d'y faire couler petit à petit le lait de bioxyde ; cette opération dure quelques heures. Puis on continue à agiter pendant un certain temps.

3° *Préparation du sel de baryum obtenu dans la réaction précédente.* — Lorsque la décomposition est totale, on ajoute de l'acide sulfurique pour précipiter le baryum. Cette opération aura lieu notamment si l'on a employé l'acide chlorhydrique ; elle sera supprimée si l'on a utilisé un acide donnant tout de suite un sel de baryum insoluble. Ce sera le cas, si l'on s'est servi d'acides fluorhydrique, carbonique, etc.

Quoi qu'il en soit, on a toujours un précipité formé par un sel de baryum et un liquide surnageant qui contient l'eau oxygénée. Ce liquide doit contenir un léger excès d'acide, ceci pour la conservation du produit fabriqué. On décante ce liquide au moyen d'un siphon et on le dirige dans un bac en bois.

4° *Filtration du précipité.* — Après cette décantation, il reste dans la cuve où le bioxyde a

été traité par un acide, un précipité que l'on lave à l'eau et que l'on envoie au filtre-pressé. Quant aux eaux de lavage, elles entrent dans le travail.

5° *Épuration de l'eau oxygénée.* — De plus, l'eau oxygénée siphonnée est impure, en effet, certains produits contenus dans le bioxyde de baryum, notamment des oxydes de fer, ont pu passer en dissolution à la faveur des acides.

Pour enlever ces impuretés, on ajoute un peu de bioxyde de baryum au produit obtenu. Ce bioxyde, introduit à l'état de poudre impalpable, commence par saturer l'acide et précipite ensuite les principales impuretés. On passe rapidement le produit à un filtre-pressé à toile d'amiante; l'oxyde de fer est notamment séparé.

Mais comme on a ajouté du bioxyde de baryum en léger excès, il est nécessaire de l'enlever; à cet effet, on le précipite par l'acide sulfurique, dont un léger excès assurera la conservation de l'eau oxygénée, qui se décomposerait assez rapidement au contact d'alcali.

On passe de nouveau au filtre pour enlever le sulfate de baryum produit.

Une grande précaution à prendre dans la décomposition du bioxyde par un acide est d'abaisser la température, soit par une addition

de glace, soit par une circulation d'eau froide autour de la cuve.

Il faut maintenir la cuve à environ 8°; le rendement est maximum avec une température de 0°.

Dans le cas où l'on emploie l'acide chlorhydrique, on a précipité le chlorure de baryum par l'acide sulfurique, il se forme du sulfate de baryum que l'on enlève du filtre-pressé et de l'acide chlorhydrique, on ajoute de nouveau du bioxyde de baryum et ainsi de suite, jusqu'à ce que l'eau oxygénée ait atteint le titre voulu. A ce moment là, on enlève le chlorure de baryum par le sulfate d'argent qui précipite et le baryum et le chlore.

**Acides employés.** — Les principaux acides employés dans la fabrication de l'eau oxygénée sont les acides chlorhydrique, fluorhydrique, phosphorique et oxalique.

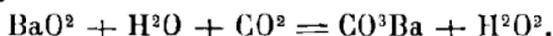
Le premier nécessite, comme nous l'avons dit, l'intervention d'acide sulfurique pour précipiter le chlorure de baryum. Nous insisterons un peu sur le procédé qui utilise l'acide carbonique.

**Procédé employant l'acide carbonique.** — Ce procédé est dû à Duprey et a été appliqué en 1890 par Villon. On verse 250 litres d'eau distillée ou purifiée dans un cylindre suffisamment

résistant pour une pression de 3 kilogrammes et muni d'un agitateur à axe horizontal. On introduit dans ce récipient de l'acide carbonique pur, de façon à y établir une pression de 3 kilogrammes. Pour cela, on utilise l'acide liquide du commerce.

Le cylindre est muni d'un tube fermé à ses deux extrémités par deux soupapes ; ce tube permettra l'entrée du bioxyde de baryum pulvérisé sans qu'il y ait de pertes importantes d'acide carbonique. Les charges sont de 250 grammes, elles ont lieu toutes les cinq minutes, après deux heures, on ajoute de l'acide carbonique dans l'appareil. On a soin d'agiter pendant tout le temps de l'opération.

L'acide carbonique décompose le bioxyde de baryum et donne :



Lorsque l'on a conduit les opérations comme nous l'avons indiqué pendant huit jours, le liquide tenant en suspension le carbonate de baryum est envoyé, en utilisant la simple pression régnant dans le cylindre, dans un filtre-pressé qui le débarrasse du précipité et de là dans un second appareil identique au premier.

On peut ainsi obtenir, lorsque l'on maintient la température assez basse et que l'on utilise

une quantité de matières suffisantes, de l'eau oxygénée à 12 volumes d'oxygène. Ce procédé présente un avantage : tandis que le sulfate de baryum sous-produit de la fabrication lorsque l'on utilise l'acide chlorhydrique n'a qu'une valeur très restreinte (c'est le blanc fixe utilisé en peinture), le carbonate de baryum obtenu ici est suffisamment pur pour qu'on le traite par l'acide azotique ; on obtient, d'une part, de l'acide carbonique, qui, après passage dans un lait de carbonate de baryum pour lui enlever l'acide azotique entraîné, peut être utilisé de nouveau et du nitrate de baryum qui peut être calciné en vue de la préparation de la baryte et du bioxyde de baryum. L'utilisation du sulfate de baryum serait plus longue ; il faudrait le réduire par le charbon et traiter le sulfure obtenu par l'acide azotique.

*Conservation de l'eau oxygénée.* — Comme nous l'avons déjà dit, l'eau oxygénée se conserve mal ; à l'état concentré, elle commence à se décomposer à la température de 15°. Les alcalis favorisent singulièrement cette décomposition ; les acides, au contraire, la rendent beaucoup plus difficile. Aussi les eaux oxygénées du commerce sont-elles toujours un peu acides. Villon ajoute, à cet effet,  $\frac{1}{2}$  ‰ d'acide orthophényl-

monosulfurique ; on additionne très souvent l'eau oxygénée d'un peu d'acide phosphorique.

**Débouchés de l'eau oxygénée.** — C'est en 1818 que Thénard découvrit le bioxyde de baryum et l'eau oxygénée qu'il obtenait en décomposant celui-ci par l'acide chlorhydrique. Dès 1830, Dumas utilisait ce produit pour la restauration des tableaux. Mais cinquante ans passèrent, sans que l'eau oxygénée reçut de nouvelles applications.

Ce n'est qu'en 1880 qu'on l'utilisa pour le blanchiment des plumes d'autruche. L'extension de la nouvelle industrie fut rapide et l'eau oxygénée, qui, comme on l'a si souvent écrit, constitue l'agent de blanchiment type, puisqu'il contient de l'eau et de l'oxygène et qu'il peut ainsi remplacer les lavages et l'action du soleil, c'est-à-dire la méthode connue sous le nom de blanchiment sur prés, fut appliquée au blanchiment des étoffes (soie, laine, etc.) et des textiles ; de l'os, de l'ivoire, de la corne et du corail ; de la paille, de la ramie et du bois ; voir même de certains produits chimiques, gélatines, huiles, etc.

Nous pensons qu'il est intéressant d'insister un peu sur son mode d'emploi pour le blanchiment des étoffes.

Dans le blanchiment de la schappe, on commence par faire un décreusage avec 20 % de savon du poids de la soie et 3 % de carbonate de soude, dans un bain au bouillon, pendant un quart d'heure, puis on essore.

On prépare ensuite avec le moins d'eau possible un bain au bouillon, dans lequel on introduit de l'eau oxygénée, poids pour poids de la soie et 15 % du poids de l'eau oxygénée en silicate de soude, celui-ci devant être introduit le premier dans le bain. On place la soie dans le bain, on remue deux à trois fois, l'on couvre et on laisse ainsi pendant 10 à 12 heures. On retire et on lave. Pour le coton, on utilise un procédé analogue; mais la cuite se fait avec 25 % de carbonate de soude.

Pour la laine, on fait d'abord un ébrouissage avec 2 % de carbonate de soude, au bouillon.

On fait un bain dont la température doit atteindre 60 à 65° sans dépasser cette température; on met poids pour poids d'eau oxygénée et 10 à 15 % de silicate de soude, celui-ci étant toujours introduit le premier.

Pour le tussah, on commence par faire 5 à 6 lises dans l'eau bouillante. Puis on passe dans un bain contenant 20 à 25 % du poids de la matière lavée et on porte au bouillon.

Pour le blanchiment, le bain contient 15 % d'eau oxygénée, 15 % de silicate de soude et 3 % d'ammoniaque. Au sortir de ce bain, on lave dans un savon bouillant à 5 %.

On a fait quelque bruit, il y a cinq ou six ans autour d'un procédé dû à M. Ranson qui permettait le blanchiment des sucres par l'eau oxygénée.

Nous ignorons les résultats donnés par cette méthode.

Nous signalerons deux autres emplois de l'eau oxygénée; d'une part, la teinture pour cheveux (les cheveux noirs ou chatains deviennent blonds; on a lancé aussi un mélange de paraphénylène diamine et d'eau oxygénée qui noircit les cheveux blonds ou chatains) et, d'autre part, la thérapeutique qui commence à l'utiliser en antiseptie. C'est à M. le professeur Lucas-Championnière, membre de l'Académie de Médecine, que l'on doit cette nouvelle application.

**Production de l'eau oxygénée et du bioxyde de baryum.** — Nous n'avons aucun document précis sur la production des composés à l'étranger; au contraire, les chiffres que nous donnons pour la France sont extrêmement précis (ils se rapportent à l'année 1900).

Les usines produisant l'eau oxygénée en France sont :

1° Dans la région parisienne : la Compagnie des Produits oxygénés, à Aubervilliers ; une usine, à Montreuil-sous-Bois ; la maison Scellier et Beaudet, à Rosny-sous-Bois ; M. Ridel, à Neuilly-sur-Seine et M. David, à Pont-Sainte-Maxence (Oise) ;

2° Dans la région du Nord, la maison Eyken et Leroy, à Lille ;

3° Dans la région du Centre, à Lyon et dans ses environs ; les maisons Gignoux, Raymond et Ribouillet ; Bonnet, Ramel, Savigny, Giraud et Marnas ; Roche à Yvours.

La production de la région parisienne est de 3 300 tonnes.

Celle du Nord et du Centre s'élève à 2 500 tonnes.

Donc, en tout, onze usines produisent 5 800 tonnes d'eau oxygénée.

Le bioxyde de baryum n'est fabriqué que par quatre usines : la Compagnie des produits oxygénés, les maisons David, Eyken et Leroy ; Bonnet, Ramel, Sauvigny, Giraud et Marnas.

La production en 1899 a été de 875 tonnes. Mais il faut bien remarquer que sur les quatre producteurs, les trois derniers absorbent à peu près leur fabrication pour préparer leur eau oxygénée.

**Importations et exportations.** — L'eau oxygénée ne figure sur aucun tarif des douanes.

Comme le principal débouché offert au bioxyde de baryum est la fabrication de ce produit, nous pensons être utile en en donnant les importations et les exportations.

*Importations et exportations  
du bioxyde de baryum en France*

Années	Exportations	Importations	Années	Exportations	Importations
	tonnes	tonnes		tonnes	tonnes
1892. . . .	7	102	1896 . . .	30	306
1893. . . .	17	362	1897 . . .	41	255
1894. . . .	2	196	1898 . . .	2	305
1895. . . .	21	361			

Presque tout le bioxyde de baryum nous vient d'Angleterre, comme le montre ce détail :

Exportations en 1898		Importations en 1898	
Pays de destination	Kilog.	Pays de provenance	Kilog.
Italie . . . .	1 930	Angleterre . .	234 102
Autres pays . .	481	Allemagne . .	70 436
Total. . . .	2 411	Total. . . .	304 538

tandis que nous en exportons un peu en Italie.

**Transport, douane et prix de vente.** — Il n'y a rien de particulier à signaler au point de vue du transport de l'eau oxygénée; au contraire, pour le bioxyde de baryum, il existe une anomalie invraisemblable, sur laquelle nous nous sommes permis d'attirer l'attention du dernier Congrès de Chimie Appliquée (Juillet 1900). Nos compagnies de chemin de fer font voyager ce produit comme explosif; elles exigent qu'il soit placé dans des fûts en fer; jusqu'ici il n'y a qu'un abus que l'on pourrait presque excuser. Mais cet abus devient inexplicable lorsque l'on sait que ces exigences n'ont pas lieu pour les produits d'importation. C'est ainsi que le bioxyde importé d'Angleterre voyage très bien en fûts de bois, sans que nos compagnies y trouvent à redire; c'est ainsi que ceux qui devraient être les premiers à prendre la défense de notre industrie et de notre commerce, leur nuisent de singulière façon. Un vœu demandant la suppression de cet état de chose a été adopté au dernier Congrès de Chimie appliquée sur notre demande; mais il est encore resté lettre morte.

Le bioxyde de baryum a subi les variations de prix indiquées dans le tableau suivant :

Années	Prix des 100 kil.	Années	Prix des 100 kil.
1889 . . . . .	105	1895 . . . . .	98
1890 . . . . .	105	1896 . . . . .	95
1891 . . . . .	103	1897 . . . . .	95
1892 . . . . .	102	1898 . . . . .	93
1893 . . . . .	100	1899 . . . . .	92
1894 . . . . .	100	1900 . . . . .	90

Les variations de prix de l'eau oxygénée ont été les suivants pour les 100 kilogrammes (Eau oxygénée, 12 volumes) :

Années	Prix des 100 kil.	Années	Prix des 100 kil.
1889 . . . . .	50	1895 . . . . .	41
1890 . . . . .	45	1896 . . . . .	41
1891 . . . . .	44	1897 . . . . .	41
1892 . . . . .	43	1898 . . . . .	41
1893 . . . . .	42	1899 . . . . .	40
1894 . . . . .	41	1900 . . . . .	38

## CHAPITRE VIII

—

### L'INDUSTRIE DU SOUFRE

**État naturel.** — Le soufre existe dans d nombreux produits naturels; mais nous ne nous occuperons ici que de ceux qui présentent quelque intérêt au point de vue de l'extraction de ce métalloïde.

Le soufre existe d'ailleurs à l'état libre, il forme souvent des dépôts superficiels qui proviennent d'émanations; ces gisements sont surtout abondants dans les environs de Naples, à Pouzzoles, où ils sont connus sous le nom de *solfatares*; il en existe encore en Islande, à la Guadeloupe; la source abondante de soufre naturel est formée par les filons que l'on nomme *solfares*, lesquels atteignent parfois une très grande profondeur. C'est la Sicile qui en contient le plus; cependant on en trouve également au Caucase, en Pologne, etc. En France, on ne con-

nait que deux mines de soufre ; elles ne sont d'ailleurs pas exploitées.

Enfin les sulfures sont des minerais très abondants ; seule la pyrite de fer présente un intérêt pour l'extraction du soufre.

**Divisions.** — L'industrie du soufre est divisée en deux parties :

- 1° L'extraction du soufre ;
- 2° La purification du produit brut.

On peut extraire le soufre, soit des produits naturels (minerais de soufre, pyrites), soit de résidus industriels (charrée de soude, masse épurante, etc.).

**1° Extraction du soufre de son minerai.** — Cette extraction peut avoir lieu par différents procédés que nous passerons en revue.

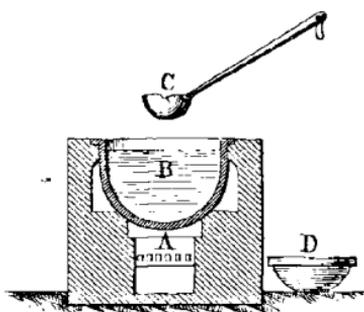


Fig. 17. — Extraction du soufre.

1° *Extraction par fusion.* — On peut extraire le soufre par fusion, en procédant de différentes façons, suivant la richesse du minerai.

*Extraction par fusion en chaudières (fig. 17).*  
— Dans le cas de minerai riche, on le place dans

des chaudières en fonte B, qui sont chauffées par des foyers A ; on brasse de temps en temps la masse et l'on retire les roches avec une cuiller C ; quant au soufre, il est versé dans une chaudière D.

*Extraction par fusion en cuve.* — Pour des minerais pauvres, on opère la fusion dans des fours à cuve ou en tas.

Une partie du soufre sert de combustible. Dans le cas du four, après avoir enflammé à la partie inférieure un peu de soufre, on verse le minerai dans la cuve E (fig. 18) ; les petites ouvertures f permettent à l'air de rentrer pour opérer la combustion d'une quantité de soufre suffisante à la fusion du restant ; le soufre coule en g, dans un réservoir h.

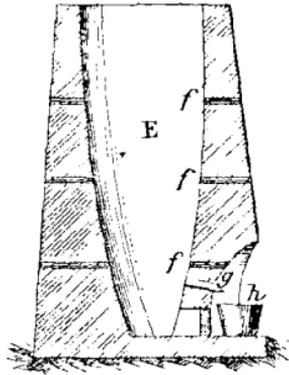


Fig. 18

Extraction du soufre.

*Extraction par calcaroni.* — La méthode la plus importante, en temps qu'extraction par fusion, est celle dite *des calcaroni*. Voici comment on opère :

Le minerai est placé dans une cavité cylindrique, qui est placée le long d'un monticule

entouré de pierres et de minerai épuisé ; le sol de cette cavité est pave ; de plus, elle est légèrement inclinée vers une porte qui est placée au bas du monticule.

Sur la sole, on place les morceaux de minerai les plus gros, ceci à seule fin de permettre la circulation des gaz de combustion. Puis on superpose des morceaux de plus en plus petits ; toute la masse se termine en forme de meule et le tout est recouvert d'une couche de minerai épuisé. On allume quelques branchages placés dans des cavités et qui déterminent la combustion d'une partie du soufre, tandis que l'autre fond et vient s'écouler par la porte.

Le rendement obtenu est de 15 % de soufre pour les minerais ordinaires, c'est-à-dire ceux qui en contiennent 20 à 25 %.

Le volume d'un calcaroni ordinaire est de 200 à 300 mètres cubes ; mais on en construit allant jusqu'à 700 mètres cubes.

L'opération dure en tout de 25 à 35 jours pour les calcaroni moyens ; deux mois pour les plus grands appareils.

Cette méthode de calcaroni présente de graves inconvénients :

1° Son rendement est très faible, puisqu'une partie du soufre est brûlée.

2° Elle produit de grandes quantités d'acide sulfureux qui sont déversées dans l'air et qui ruinent le pays environnant.

Cet inconvénient est si grave que ceux qui exploitent de tels procédés sont soumis à des dommages-intérêts vis-à-vis des voisins ; de plus, l'administration interdit la marche des calcaroni au moment de la floraison des céréales.

*Extraction par la méthode Gill.* — Cette méthode a pour but de diminuer la quantité de soufre que l'on est obligé de brûler, c'est-à-dire d'augmenter le rendement des calcaroni.

Le four Gill est constitué par quatre fours cylindriques, chacun fonctionnant comme un calcarone. Ces cuves cylindriques ont leur sole inclinée et sont terminées par une calotte sphérique ; elles sont placées les unes à côté des autres et communiquent entre elles, de telle sorte que les gaz s'échappent de l'une, après l'avoir traversée de bas en haut, passent à travers la seconde dans le même sens et ainsi dans les deux autres cuves. Un système d'obturateur permet à la première cuve de devenir la dernière, etc. Supposons que l'un des compartiments vient d'être épuisé ; il sera séparé des trois autres appareils au moyen d'un obturateur, et débarrassé des résidus, puis on le garnira à nouveau

de minerai et on l'introduira dans le système, en lui faisant occuper la dernière place.

En opérant ainsi, on utilise, somme toute, la chaleur des gaz perdue en partie dans l'autre méthode ; la quantité de soufre nécessaire à brûler est donc inférieure.

De plus, cette méthode permet d'envoyer dans l'atmosphère des quantités beaucoup moindres d'acide sulfureux pour une même production de soufre, ce qui constitue un avantage énorme.

*Extraction par la vapeur d'eau.* — Il existe une méthode beaucoup moins employée que les précédentes et qui permet de ne pas produire d'acide sulfureux. Cette méthode est basée sur le chauffage du minerai par la vapeur d'eau sous pression ; mais, pour produire cette vapeur d'eau, il faut évidemment du charbon, ce qui empêche la méthode de s'acclimater en Sicile.

Pour faire cette extraction, on peut employer divers appareils dont les plus usités sont ceux de Gritti et d'Orlando.

L'appareil de Gritti comprend un cylindre en tôle suffisamment résistant et ayant une capacité d'environ 4 mètres cubes. Ce cylindre est complètement fermé à l'une de ses extrémités et porte à l'autre un obturateur que l'on peut faire fonctionner aisément ; de plus, il est monté sur

deux tourillons dont l'axe est perpendiculaire à celui du cylindre. Enfin une cloison en tôle perforée, disposée parallèlement à l'axe de ce cylindre, permet d'isoler complètement une capacité d'environ 1 mètre cube ; un tuyau permet de rejoindre l'appareil à un générateur de vapeur.

Voici comment on utilise cet appareil :

Le cylindre étant placé verticalement et l'obturateur étant ouvert, on verse le minerai dans l'appareil au moyen de wagons circulant sur une voie placée au-dessus des cylindres. Puis on ferme l'obturateur et l'on incline légèrement le cylindre, de façon que la partie séparée par la toile métallique soit en bas ; on envoie alors la vapeur sous une pression de 4 atmosphères. Le soufre fond et vient couler, ainsi que l'eau de condensation, dans l'espace réservé. Un tampon placé sur le côté permet, lorsque l'opération est terminée, de faire couler le soufre à l'extérieur.

Dans l'appareil Orlando, le cylindre est fixe et a son axe horizontal ; dans ce cylindre se trouve une paire de rails permettant de placer à l'intérieur du cylindre quatre wagonnets. Ceux-ci, qui reçoivent le minerai, sont perforés. La fermeture du cylindre se fait comme dans l'appareil Gritti.

On envoie la vapeur, le soufre fond, coule hors du wagonnet et vient se rassembler dans le cylindre, d'où il est facile de l'extraire.

Comme l'a fait remarquer M. Jungfleisch dans le très intéressant article qu'il a consacré à l'industrie du soufre en Sicile <sup>(1)</sup>, ce procédé ne peut être appliqué qu'aux minerais riches car, pour les minerais pauvres, le soufre liquéfié se trouve retenu dans les espaces capillaires qu'il occupait à l'état solide.

Le procédé d'extraction à la vapeur donnerait, assure-t-on, du soufre plus pur.

*Extraction par certaines dissolutions.* — On a proposé d'extraire le soufre de son minerai en le fondant en présence de certains sels. C'est ainsi que, dès 1867, Balard recommande de chauffer les minerais de soufre avec une solution de chlorure de sodium. En 1881, M. de la Tour-Dubreuil a proposé un autre procédé qui avait déjà été préconisé par Dépérais en 1868. Il consiste à chauffer le minerai dans une dissolution de chlorure de calcium, laquelle, comme l'on sait, peut être portée à une température supérieure à celle de la fusion du soufre, sans qu'on ait à en craindre l'ébullition. Ce qui a fait

---

(1) *Journal de Pharmacie et de Chimie*, 1<sup>er</sup> juin 1901.

échouer ce procédé, ce sont les pertes en solutions salines ; il est, en effet, impossible d'en débarrasser le minerai épuisé qui en est absolument imprégné.

2° *Extraction par dissolvant.* — On a cherché à extraire le soufre de ses minerais en utilisant certains dissolvants, notamment le sulfure de carbone ; mais les résultats industriels donnés n'ont pas été très avantageux. Ces méthodes ne sont pas employées en Sicile.

3° *Extraction par distillation.* — L'extraction par distillation est employée en grand à Pouzzoles, près Naples ; à cet endroit, on se sert de pots en terre réfractaire, fermés par un couvercle et communiquant, par un tuyau assez large, avec un autre pot placé à un niveau inférieur et à l'extérieur d'un fourneau qui chauffe le premier. Une série de ces appareils est d'ailleurs disposée de façon qu'un seul foyer leur suffit. Le soufre liquide, provenant de la condensation des vapeurs, coule du second pot dans des réservoirs en bois.

Dans les autres régions où l'on pratique la distillation des minerais de soufre, on emploie de préférence un appareil formé par une chaudière en fonte A (*fig.* 19). Le minerai, avant d'être placé dans la chaudière, est emmagasiné

dans une chambre D qui est chauffée par les gaz du foyer et munie d'une porte *p*.

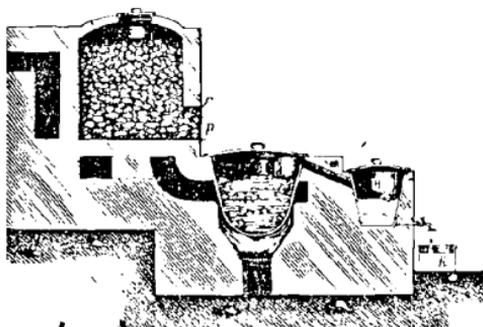


Fig. 20. — Préparation du soufre.

Le soufre en vapeur s'écoule par le tuyau en fer *m*, arrive dans le condensateur B et coule enfin en K.

#### 2° Extraction du soufre des charrées de soude.

— Lorsque nous étudierons la fabrication de la soude et de ses dérivés, nous verrons en détail quelles sont les opérations qui conduisent aux charrées de soude. Nous rappellerons simplement ici les réactions qui président au procédé Leblanc ; on met en présence du sulfate de soude, du charbon et du calcaire, on a les deux équations :



En réalité, il se forme un mélange de sulfure et polysulfure de calcium qui constitue la majeure partie des charrées de soude ; la composition moyenne de celles-ci est la suivante :

Sulfure de calcium . . . . .	28 à 38 %
Sulfure de sodium . . . . .	5 à 7
Carbonate de chaux . . . . .	18 à 20
Chaux . . . . .	5 à 8
Coke . . . . .	3 à 8
Silice, sulfure de fer, alumine. . . . .	6 à 13

En tous les cas, les charrées de soude contiennent tout le soufre mis en œuvre et c'est ce soufre que l'on cherche à récupérer.

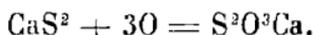
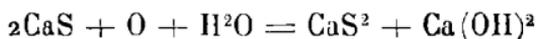
Nous ajouterons, d'ores et déjà, que si le procédé Leblanc peut encore lutter dans quelques régions avec les procédés à l'ammoniaque et les procédés électrolytiques, ceci est dû surtout à la valeur des sous-produits.

La récupération du soufre dans les charrées de soude peut avoir lieu par trois procédés que nous étudierons rapidement.

1<sup>o</sup> *Procédé Mond.* — Ce procédé comprend les phases suivantes : oxydation des charrées en vue de transformer les produits insolubles en produits solubles que l'on sépare par lessivage ; précipitation du soufre par un acide déterminant, en même temps, la formation de sels de calcium

solubles. L'oxydation des charrées a lieu en tas, à l'air humide, pour enlever les produits solubles.

Voici ce qui se passe :



En même temps, il se forme des polysulfures  $\text{CaS}^n$ .

Enfin, d'une part, il peut se former du sulfite de calcium, si la température s'élève



Et même si l'oxydation est trop profonde



Il faut donc chercher le plus possible à éviter ces inconvénients.

Voici comment on procède : on n'oxyde qu'à l'air pour éviter une oxydation trop grande ; on obtient ainsi un liquide jaune contenant les deux tiers du soufre.

Dans cette opération, il se forme du bisulfite  $\text{S}^2\text{O}^3\text{Ca}$  ; pour oxyder ce produit, on agit avec l'air sous pression.

On cherche à se rapprocher le plus possible d'un mélange fait de 1 molécule de  $\text{S}^2\text{O}^3\text{Ca}$  pour 2 molécules de  $\text{CaS}^n$ .

Ceci en vue d'obtenir tout le soufre par l'acide chlorhydrique ; on aurait, en effet, avec un tel mélange, la réaction



Si l'un des produits est en excès, on aura une perte de soufre ; si c'est le polysulfure qui est en excès, il y aura dégagement d'hydrogène sulfuré ; si c'est l'hyposulfite, on aura départ de gaz sulfureux.

En réalité, il y a toujours excès de polysulfure et, par conséquent, dégagement d'hydrogène sulfuré. Le soufre obtenu par les opérations que nous venons de décrire n'est pas pur ; il contient surtout du sulfate de chaux qui provient non seulement de l'oxydation de la liqueur, mais encore de l'acide sulfurique contenu dans l'acide chlorhydrique.

On sépare le soufre pur en le fondant avec du chlorure de calcium. Il fond et se sépare aisément.

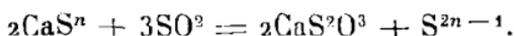
*Procédé Schaffner.* — Ce procédé est basé sur les principes suivants : si on fait agir l'acide chlorhydrique sur un mélange de sulfures et d'hyposulfite de calcium, on décompose tout d'abord le polysulfure ; on obtient du chlorure de calcium, du soufre et de l'hydrogène sulfuré qui se dégage (*fig. 20*) :



Si on continue à ajouter de l'acide, l'hyposulfite est attaqué et l'on obtient :

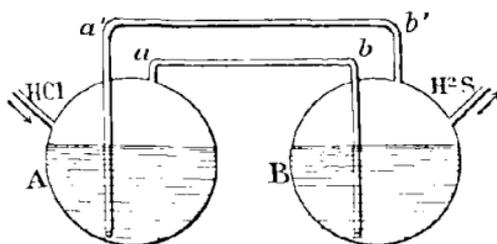


Mais un polysulfure mis en présence d'acide sulfureux donne :



Nous allons étudier comment ce procédé est mis en pratique :

Soient (*fig. 20*) deux vases A et B qui sont réunis



*Fig. 20.* — Procédé Schaffner.

par deux tuyaux, l'un part du fond de A et arrive au sommet de B ; l'autre, au contraire, part du fond de B et arrive au sommet de A. Dans ces deux vases, on verse la lessive. Puis, en A, on introduit de l'acide chlorhydrique ; il y a attaque et, par conséquent, dégagement d'hydrogène sulfuré, lequel passe en B par le tube *ab* et s'échappe dans l'atmosphère.

L'action de l'acide chlorhydrique sur la lessive de A continuant, il y aura dégagement d'acide sulfureux qui, toujours par le tube *ab*, arrivera en B.

Là ce gaz sulfureux réagira sur le polysulfure pour donner de l'hyposulfite et un dépôt de soufre. En B, il restera donc un mélange de ces deux corps, tandis que l'on a en A un mélange de soufre et de chlorure de calcium.

Ceci étant fait, on renverse l'opération ; c'est-à-dire que l'on met en A de la lessive nouvelle, tandis qu'en B on verse de l'acide chlorhydrique. Comme en B, il y a un mélange  $S + S^2O^3Na^2$ , il se dégage de l'acide sulfureux qui, arrivant en A par le tube *a'b'*, décompose le polysulfure, précipite le soufre et donne à nouveau de l'hyposulfite.

L'opération continue ainsi, de telle sorte que la seule quantité de soufre perdue est celle contenue dans l'hydrogène sulfuré qui se dégage dans la première opération.

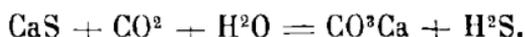
Pour purifier le soufre que l'on obtient par cette méthode, on le fond et on envoie un jet d'air pour oxyder le bisulfure d'hydrogène  $H^2S^2$  qui a pu prendre naissance.

*Perfectionnement au procédé Schaffner. Procédé Chance et Clauss.* — C'est ce procédé qui

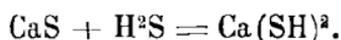
est le plus important. Dès 1861, Cossège indiqua que l'on pouvait employer l'acide carbonique au lieu de l'acide chlorhydrique. Mais le procédé devenait trop coûteux si l'on avait dû utiliser l'acide carbonique pur. Aussi l'on tourna la difficulté en cherchant simplement à extraire le soufre sous forme d'hydrogène sulfuré.

Pour ce faire, on commence par prendre les charrées brutes et à les transformer en *lait*, cela sans aucune oxydation préalable. Puis ce lait est versé dans une série de cylindres qui communiquent entre eux. On fait arriver dans le premier de ces cylindres un courant de gaz carbonique provenant de four à chaux.

On obtient ainsi :



L'hydrogène sulfuré qui se dégage ainsi dans le premier vase, passe dans le second où il se forme du sulfure acide :



Au bout d'un certain temps, le liquide du premier récipient ne contenant plus de mono-sulfure de calcium, l'acide carbonique gagnera le second récipient. On élimine alors le premier vase et l'on fait directement passer le courant gazeux dans le second. L'acide carbonique y

rencontre non pas du monosulfure de calcium, mais bien du sulfure acide ; on a alors :



L'hydrogène sulfuré que l'on obtient ainsi est envoyé dans un gazomètre et l'opération continue de même.

Il reste donc à extraire le soufre de l'hydrogène sulfuré ; on peut d'abord se proposer de fabriquer avec cet hydrogène sulfuré de l'acide sulfurique ; à cet effet, on le fera entrer en combustion dans des brûleurs spéciaux, de façon à produire du gaz sulfureux d'après la réaction bien connue :



Si l'on se propose d'obtenir du soufre, on fera passer l'acide sulfhydrique sur de l'oxyde de fer et le sulfure de fer sera ultérieurement oxydé ; en somme, on produira successivement les deux opérations



On peut même envisager le procédé de Chance comme utilisant une combustion incomplète de l'hydrogène sulfuré et produisant la réaction :



L'oxyde de fer n'intervenant que pour régulariser, en quelque sorte, cette réaction.

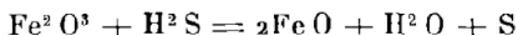
L'appareil dont on se sert comprend un cubilot sur la grille duquel est placée une couche de fragments de briques ; puis, au-dessus, une couche de peroxyde de fer qui est portée (par la réaction elle-même) à la température du rouge sombre et provoquera la décomposition de l'hydrogène sulfuré dans les conditions cherchées ; cet hydrogène sulfuré, préalablement mélangé d'air *dans les proportions voulues*, est introduit sous la grille.

Il se produit donc de la vapeur d'eau et des vapeurs de soufre qui sont dirigées dans deux chambres placées à la suite l'une de l'autre, la première étant de plus petite dimension que la seconde ; dans la première, la température est bientôt suffisante pour que le soufre fonde et coule à la partie inférieure ; dans la seconde, le soufre se dépose en fleurs et l'eau se condense dans les parties les plus froides, les gaz restant s'échappent dans l'atmosphère, après avoir traversé un épurateur qui retient les traces d'hydrogène sulfuré et d'acide sulfureux qui peuvent exister.

Le procédé Chance a été monté dans la plupart des usines employant le procédé Leblanc ;

une importante installation a été faite notamment à l'usine de Chauny qui appartient à la Compagnie de Saint-Gobain, Chauny et Cirey.

**3° Extraction du soufre des masses épurantes du gaz.** — Nous ne dirons que peu de choses sur ce mode d'extraction qui a encore peu d'importance; nous étudierons d'ailleurs en détails le traitement des masses épurantes du gaz, lorsque nous parlerons de la fabrication des cyanures alcalins. — Nous dirons seulement que la première opération de ce traitement consiste à enlever l'ammoniaque par des lavages à l'eau, puis le soufre par le sulfure de carbone; on peut donc récupérer aisément ce produit. On verra l'importance que pourrait avoir cette extraction, si l'on veut bien se rappeler que le mélange épurant peut contenir jusqu'à 40 % de soufre, au moment où on le traite. Ce dépôt de soufre se fait à la faveur de l'hydrogène sulfuré contenu dans le gaz, qui réagit sur l'oxyde de fer de la masse épurante.



Parfois on grille simplement le mélange en vue d'obtenir de l'acide sulfureux qui peut être utilisé pour fabriquer l'acide sulfurique.

**4° Extraction du soufre de certains sulfures naturels.** — On peut aussi se proposer d'extraire le soufre de certains sulfures naturels, notamment de la pyrite de fer  $\text{Fe S}_2$ . Lorsque l'on cherche à utiliser ce minerai, on ne peut en extraire industriellement que 15 % du soufre qu'il contient ; en voici la raison : on pourrait chercher à enlever la moitié du soufre qu'il contient et à obtenir du protosulfure de fer susceptible d'être utilisé dans la fabrication du sulfate de fer ; mais la température qu'il faudrait atteindre ferait fondre ce protosulfure, lequel viendrait altérer les récipients employés dans la fabrication.

Le fer sulfuré est placé dans des tubes à section rectangulaire, mais affectant la forme de pyramides. Ces tubes peuvent-êtré fermés à une extrémité par une plaque réfractaire que l'on lute.

Un certain nombre de ces tubes A est placé dans un même four ; chaque tube se termine par une plaque perforée, qui empêche le minerai de glisser, le tube étant légèrement incliné sur l'horizon ; mais ne nuit pas au passage du soufre en vapeur ou fondu.

Chaque récipient est luté avec un tube vertical b, qui amène le soufre dans un récipient C.

Le soufre ainsi obtenu doit être purifié ; il est

de couleur vert sale ; on le refond, puis on le distille pour lui enlever le sulfure d'arsenic qu'il contient, les pyrites étant toujours arsénicales.

On a cherché à extraire le soufre de quelques autres sulfures ; on a notamment fabriqué du soufre connu sous le nom de *soufre vierge* de pyrites cuivreuses.

**5° Extraction de certains sulfates naturels. —**

Les sulfates naturels sont très nombreux ; nous citerons surtout les alcalino-terreux : le gypse (sulfate de chaux), la célestine (sulfate de strontium) et le sulfate de baryum.

On s'est proposé d'extraire le soufre de ces sulfates ; c'est le procédé Schaffner et Helbig.

A cet effet, on réduit le sulfate par le charbon, on obtient le sulfure :



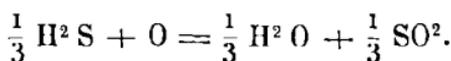
Puis on décompose le sulfure par l'acide chlorhydrique, on produit ainsi de l'hydrogène sulfuré



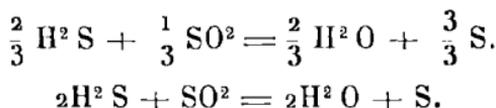
On a utilisé ensuite le fait suivant noté par Dumas en 1830 : quand on a un certain volume d'hydrogène sulfuré, que l'on en brûle le tiers et que l'on dirige dans une chambre maintenue humide les deux autres tiers mélangé à l'acide

sulfureux obtenu dans la combustion, on obtient la totalité du soufre contenu.

On brûle donc un tiers de l'hydrogène sulfuré produit



On envoie ce qui reste d'hydrogène sulfuré dans une chambre humide et l'on a :



Très souvent, on produit l'acide sulfureux, d'une part, l'acide sulhydrique, d'autre part.

Pour cette fabrication, on ne s'est pas adressé seulement aux sulfates naturels ; c'est ainsi qu'à Glasgow, l'usine de Paterson extrait chaque année 100 tonnes de soufre en partant des sulfates contenus dans les cendres de varechs.

Quoi qu'il en soit, les procédés les plus employés sont ceux qui traitent le soufre naturel ou qui le récupèrent dans les charrées de soude. — Les autres méthodes ne sont utilisées que sur une très petite échelle.

**Raffinage du soufre.** — Le soufre obtenu par les procédés que nous avons étudiés et qui permettent de l'extraire des produits naturels, con-

tient toujours des matières terreuses qu'il faut séparer pour avoir le produit commercial. L'opération qui permet cette purification et que l'on nomme *raffinage*, donne, soit du *soufre en canon*, soit de la *fleur de soufre*.

Cette industrie du raffinage du soufre est presque complètement séparée de la préparation du soufre brut ; étant donné le manque de charbon lequel est nécessaire au raffinage, la Sicile ne compte que deux ou trois raffineries, tandis qu'en France et en Belgique, il y en a un très grand nombre ; Marseille forme à ce point de vue un centre d'une importance considérable ; cette ville compte environ vingt usines raffinant le soufre.

Pour purifier ce métalloïde, on peut se servir de différents appareils que nous allons étudier.

*Appareil Lamy (fig. 21).* — Cet appareil comprend un ou deux cylindres en fonte B formant cornues ; ces cylindres reçoivent le soufre fondu d'un bac D par l'intermédiaire d'un tube F ; un foyer permet de chauffer les cornues, puis, en passant par le carneau C le vase de fusion D. Les cylindres sont rejoints à une grande chambre de maçonnerie G par un tube coudé ; le soufre arrivant dans cette chambre, se condense et peut être aisément recueilli.

On peut avec un tel appareil se proposer, soit la fabrication du soufre en canon, soit celle du soufre en fleur.

Pour préparer du *soufre en canon*, on procède de la façon suivante : On charge d'abord les cylindres avec du soufre brut et l'on chauffe

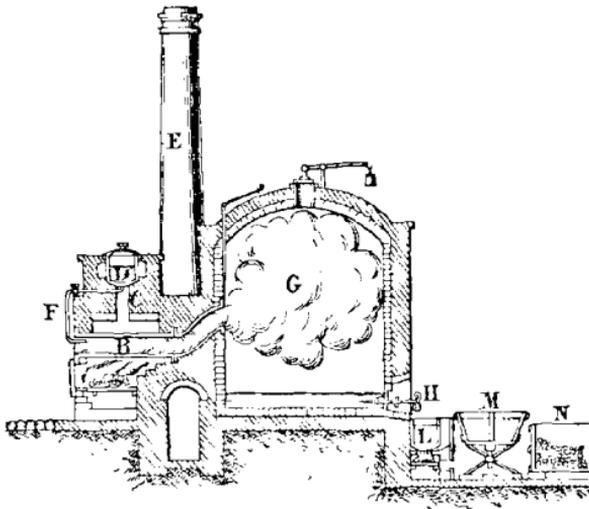


Fig. 21. — Appareil Lamy.

successivement l'un et l'autre des deux cylindres ; la première distillation étant terminée, comme on a chargé en même temps les chaudières D, on alimente les cylindres par le soufre en fusion et déjà purifié de ces récipients ; on laisse la chambre s'échauffer ; elle atteint bien-

tôt la température de fusion du soufre ; celui-ci fond et se rassemble à la partie inférieure. On fait écouler le soufre liquide par la porte H dans une chaudière L ; on vient le puiser dans cette chaudière pour remplir des moules ayant la forme tronconique et placés dans un bac rempli d'eau et qui peut tourner autour de son axe. Le soufre ainsi moulé, puis refroidi, est placé aussitôt dans la caisse M.

Pour obtenir du *soufre en fleur*, il faut empêcher que la température de la chambre s'élève au-dessus de 110 degrés, sans quoi le soufre entrerait en fusion. On pousse moins le feu et on fait des opérations beaucoup moins fréquentes, tandis que, dans le premier cas, on peut faire six opérations en 24 heures, ici on n'en fera que deux pendant le même temps.

La fleur de soufre est enlevée de la chambre par une grande porte ménagée spécialement.

*Appareil Dujardin (fig. 22).* — Cet appareil, très employé dans les usines belges, comprend une cornue *a*, ayant la forme de lentille et reliée à un tuyau incliné *b* ; une clef *c* permet de séparer entièrement la cornue de ce conduit. Une chaudière de forme ovale *d* est placée en charge par rapport à la cornue et peut communiquer avec elle par un tube lequel est susceptible

d'être fermé par la tige *f*, terminée par un bouchon.

On conçoit aisément le fonctionnement de l'appareil ; le soufre fondu en *d*, au moyen des gaz perdus, coule en *a*, et est distillé. Lorsque l'opération est terminée, on ferme la clef *c*, et on extrait de *a* les matières terreuses, qui sont

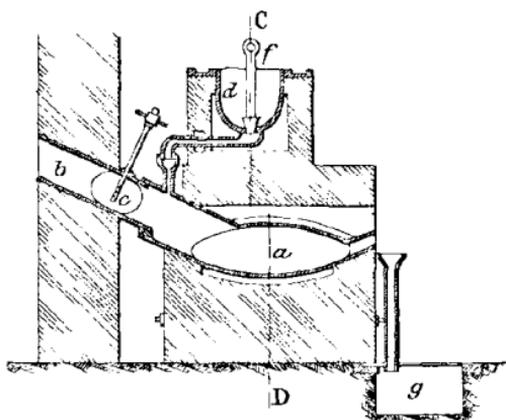


Fig. 22. — Appareil Dujardin.

reçues dans un récipient *g*. Cet appareil présenterait le grand avantage d'offrir moins de causes de pertes que dans le procédé Lamy.

*Appareil allemand.* — Un appareil usité dans quelques usines allemandes se compose simplement de deux chaudières d'un mètre de diamètre et d'un mètre de hauteur. Ces deux chaudières communiquent l'une avec l'autre.

La première est chauffée par un foyer, l'autre est entourée de maçonnerie. Le soufre est distillé dans le premier récipient et condensé dans le second.

### ÉTUDE ÉCONOMIQUE DE L'INDUSTRIE DU SOUFRE

**Débouchés.** — Le soufre trouvait autrefois un important débouché dans la fabrication de l'acide sulfurique, mais on en emploie de moins en moins pour cet usage.

On consomme toujours d'importantes quantités de soufre pour la confection des poudres et des mèches soufrées, pour la fabrication de de l'acide sulfureux et de ses sels, du sulfure de carbone et de certains sulfures métalliques (cinabre, or mussif, etc.) pour la préparation de l'outremer et pour divers emplois moins importants, notamment le scellement du fer dans la pierre.

Mais les deux importants emplois du soufre sont la vulcanisation du caoutchouc et le soufrage des vignes, du houblon, etc., en un mot, l'agriculture et surtout la viticulture.

**Production.** — La production du soufre a pour centre la Sicile ; cependant quelques autres gisements donnent des résultats intéressants.

Voici d'abord quelques chiffres sur la production sicilienne comparée à la production totale :

Années	Production totale	Production sicilienne	Prix
1860. . . . .	157 000	150 000	120
1865. . . . .	171 000	162 000	//
1870. . . . .	203 700	180 200	121
1875. . . . .	207 400	173 400	142
1880 . . . . .	359 600	312 900	100
1885. . . . .	425 500	372 200	83
1890. . . . .	369 200	328 000	77
1891. . . . .	395 000	347 500	113
1892 . . . . .	418 535	374 300	95
1893 . . . . .	417 600	374 800	72
1894. . . . .	405 000	328 000	62,50
1895. . . . .	385 000	347 000	55
1896. . . . .	426 000	396 700	75
1897. . . . .	499 000	410 500	92
1898. . . . .	488 000	447 000	92

On voit que la Sicile fournit plus des  $\frac{9}{10}$  du soufre consommé dans le monde entier. Ce pays compte plus de 500 exploitations ; la région sou-

frière a une étendue de 76 kilomètres de l'est à l'ouest et de 90 du nord au sud. Les minerais que l'on trouve en Sicile, sont très riches, lorsqu'ils contiennent de 30 à 40 % de soufre ; ils sont riches avec une teneur de 25 à 30 % ; ils sont de valeur ordinaire, lorsqu'ils ne renferment que 20 à 25 % de soufre. Pour pouvoir être exploité, un minerai de soufre doit contenir plus de 8 % de ce produit.

Les principales expéditions de Sicile se font par la voie de Messine ; c'est ainsi qu'en 1897, elles ont atteint 398 554 tonnes et en 1898, 442 098 tonnes ; une bonne partie de ce soufre est dirigée vers les États-Unis, dont les importations ont atteint 112 795 tonnes en 1897, 137 405 tonnes en 1898.

Les minerais de soufre des environs de Naples sont la propriété de la *Societa Mineralogica Napolitana* ; elles se trouvent à proximité de la ville d'Oliveto, à 10 kilomètres de la ligne du chemin de fer reliant Eboli à Naples. La principale mine est un ancien volcan qui, quoique éteint, émet encore, lorsqu'on le creuse, d'abondantes quantités de gaz sulfureux, d'hydrogène sulfuré et d'acide carbonique.

Le Japon possède quelques mines de soufre régulièrement exploitées ; en 1897, ce pays a

produit 6 723 tonnes ; mais depuis, elles ont diminué.

Les principaux gisements de soufre exploités sont ceux d'Osoresan, Nambu, Atosanobori, Sharesan ; mais les deux dernières mines sont presque épuisées. Les exportations du Japon ne vont guère qu'aux États-Unis, au Canada, en Chine et aux îles Sandwich. La consommation de ce pays n'est que de 2 500 tonnes, utilisées surtout pour la fabrication de l'acide sulfurique.

L'Espagne compte aussi des mines importantes celles de la Sierra Gabor sont situées à 11 milles au nord du port d'Almeria : le soufre natif s'y rencontre dans les calcaires, il est logé dans les fissures et les gypses. Entre des conglo-mérats et du soufre, l'on trouve à de nombreux endroits des couches de soufre presque pur à environ 90 %. Le soufre jaune y alterne avec des bandes de soufre noir. Ce gisement de Gabor s'étendrait sur une longueur de 1 300 pieds et sur une largeur d'à peu près 400 pieds. La teneur moyenne de ce dépôt est de 15 % de soufre.

Tout le minerai est distillé ; les fours adoptés produisent 30 tonnes de soufre par charge.

La production du soufre en Grèce près de Melos et Corinthe est insignifiante ; il en est de même à Sosnowice près de Cracovie.

Le Mexique, qui possède quelques mines très importantes, notamment au cratère de Popocatepelt, en fait une exploitation des plus minimales.

Aux États-Unis, il existe de riches dépôts de soufre à Usha près du Covecreek et Frisco, mais la production est peu importante, par suite des frais élevés de transport par terre. Une autre exploitation a présenté un cas tout particulier qui a été étudié par M. Fransk dans le *Zeitschrift für angewandte Chemie* de 1900.

On a trouvé, il y a quelques années, lors des forages pour pétrole, un très important gisement de soufre dans l'État de Louisiane, près de Loke Charles.

Ce dépôt, de 32 mètres de puissance, renferme en moyenne 70 à 80 % de soufre ; mais, on ne peut y accéder en creusant des puits ordinaires, parce qu'on y trouve à côté d'une couche rocheuse de près de 33 mètres plus de 100 mètres de terre meuble. M. Fransk fit avec le concours de l'*American Sulphur Company*, un essai très intéressant consistant à fondre le soufre dans son lieu de formation et à l'en extraire à l'état liquide.

Dans ce but, Fransk avait enfoncé jusqu'au gisement de soufre un tuyau de 10 pouces de

diamètre ; ce tuyau reçoit un second tuyau plus étroit de 3 pouces environ de diamètre et l'espace entre les deux tuyaux est destiné à être rempli d'eau chauffée à haute pression à 165-170°. Cette eau chaude fond le soufre qui est alors évacué par le tube interne à l'aide d'une pompe ou d'un siphon, construit sur le modèle des pompes mammoth. Les résultats n'ont pas été ceux que l'on espérait. La consommation de combustible était trop grande.

En Nouvelle-Calédonie, il existe quelques gisements très importants renfermant environ 50 % de soufre ; une société française s'était montée pour les exploiter ; mais les résultats ne sont pas encore connus.

Au Vénézuéla, des mines d'une teneur moyenne de 62 % de soufre ont été découvertes et commencent à être exploitées.

Enfin, en 1900, on a découvert à l'île d'Etrofu située entre l'extrémité nord du Japon et la pointe sud du Kamtschatka, un gisement des plus importants. Cette île est volcanique et présente trois cônes d'environ 2 800 pieds de haut formés en grande partie de soufre.

L'île est entre les mains d'un syndicat japonais qui en a obtenu la concession du gouvernement du Japon. Du 15 mai au 10 octobre 1900,

on en aurait extrait 10 000 tonnes qui auraient été raffinées en Japon.

En France, comme nous l'avons dit, on connaît quelques mines non exploitées ; cependant on a parlé tout dernièrement de mines importantes, que l'on serait sur le point de faire fructifier.

Les principaux raffineurs de soufre en France sont :

M. Boude, à Marseille ;

M. Vézian, à Marseille ;

La Compagnie Franco-Espagnole des Mines de Lorca, à Frontignan ;

La Compagnie Bordelaise de Produits chimiques et Engrais, à Cette ;

M. Chambon, à Marseille ;

MM. Koch et Rus, à Dunkerque ;

M. Esmien, à Marseille ;

M. Gouin, à Marseille ;

Enfin, l'usine de Saint-Gobain, à Saint-Fons, et la Compagnie d'Alais et de la Camargue, retirent le soufre des charrées de soude.

**Importations et exportations françaises.**

— Le tableau suivant donne les importations et les exportations de soufre des diverses qualités :

## IMPORTATIONS ET EXPORTATIONS FRANÇAISES

Désignation	1880	1890	1891	1892	1893	1894	1895	1896	1897	1898
<i>Importations en tonnes</i>										
Non épuré (minerai compris) . . . . .	71304	82118	86130	96082	99753	112410	110901	111162	134708	12517
Épuré. . . . .	1149	1510	2370	1818	428	158	190	266	430	477
Sublimé. . . . .	1860	1047	385	1068	86	68	179	241	980	90
<i>Exportations en tonnes</i>										
Non épuré (minerai compris) . . . . .	1603	486	1587	4577	3468	2246	8473	10773	"	11566
Épuré. . . . .	3752	3655	3311	3640	3764	3439	4386	2585	"	2285
Sublimé. . . . .	6864	6954	7035	8048	6819	6433	5573	8168	"	6137

**Variations du prix de vente.** — Le tableau suivant résume la variation du prix de vente :

Années	Prix des 100 kilog.	
	Soufre en fleur	Soufre en canon
1889 . . . . .	22	20
1890 . . . . .	21	19
1891 . . . . .	22	20
1892 . . . . .	23	21
1893 . . . . .	19,50	18
1894 . . . . .	17	16
1895 . . . . .	15	14
1896 . . . . .	17	16
1897 . . . . .	18	17
1898 . . . . .	20	18
1899 . . . . .	21	18
1900 . . . . .	20	18

**Dérivés du soufre.** — Dans l'étude que nous avons faite de l'industrie des acides minéraux, nous avons étudié complètement l'industrie des acides sulfurique et sulfureux. Nous n'avons rien de plus à y ajouter, si ce n'est que la Compagnie de Saint-Gobain, Chauny et Cirey exploite depuis quelques mois son procédé de fabrication par contact pour l'acide sulfurique, à son usine d'Aubervilliers.

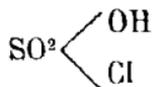
Nous étudierons plus loin le sulfure de carbone.

Nous n'avons que quelques mots à dire sur un composé qui semble prendre quelque importance industrielle ; nous voulons parler du chlorure de soufre qui est employé pour la vulcanisation du caoutchouc,

Ce produit est obtenu en faisant passer un courant de chlore aussi pur que possible et bien sec dans du soufre fondu, maintenu à 130°. Le chlorure de soufre, qui prend naissance, distille en entraînant des vapeurs de soufre. On le distille à nouveau pour l'avoir pur.

C'est un liquide oléagineux, brun et d'une odeur suffocante. Il dissout très facilement le soufre.

Un autre produit intéressant est la monochlorhydrine sulfurique de formule :



qui est utilisée dans la préparation de la saccharine.

Ce produit, découvert par Williamson, s'obtient par la combinaison directe du gaz chlorhydrique et de l'anhydride sulfurique.

## CHAPITRE IX

—

### L'INDUSTRIE DU PHOSPHORE

**Historique.** — C'est en 1669 que Brand de Hambourg découvrit le phosphore dans l'urine ; en 1769, le chimiste suédois Gahn le trouva dans les os et, en 1771, Scheele indiqua une méthode pour le préparer convenablement. Mais le phosphore ne devint industriel qu'en 1837, époque à laquelle on l'employa en Autriche pour confectionner des allumettes. En 1838, une usine, celle de M. Coignet, se montait à Lyon ; quelques années d'autres fabriques venaient lui faire concurrence et le prix, qui était d'abord de 24 francs le kilogramme, tomba en 1840 à 8<sup>fr</sup>,50.

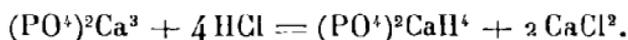
**Principe.** — La fabrication du phosphore repose sur la réduction des phosphates par le charbon. Nous laisserons de côté les anciens procédés et nous étudierons tout de suite le procédé actuel.

**Procédé actuel de fabrication.** — Dans le procédé actuel, on emploie comme matière première, soit des os, soit des phosphates minéraux. Si l'on emploie des os, on cherche à extraire en même temps la gélatine et le phosphore.

Pour cela, on doit passer par diverses phases, savoir :

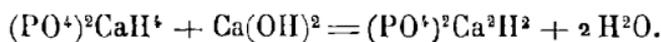
1° Le traitement des os avec de l'eau sous pression, pour en extraire la gélatine ;

2° On dissout les os dans l'acide chlorhydrique. Les os contiennent du phosphate tricalcique qui est ainsi transformé en phosphate monocalcique, d'après la réaction :

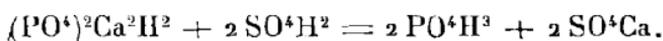


Ces deux opérations sont maintenant réunies en une seule dans laquelle on traite les os par l'acide chlorhydrique ;

3° On précipite sous l'acide phosphorique, à l'état de phosphate bicalcique par l'addition d'un lait de chaux :



4° On décompose ce phosphate par l'acide sulfurique pour avoir l'acide phosphorique :



5° On concentre l'acide phosphorique à 60° B.

et l'on mélange avec du charbon de bois en poudre et l'on sèche ;

6° On opère la réduction de l'acide phosphorique par le charbon en chauffant convenablement on a :



Le phosphore en vapeur est reçu dans des cuves en fonte qui contiennent de l'eau à 50° ;

7° Le phosphore est purifié ;

8° Il est moulé ;

Nous passerons rapidement en revue chaque opération.

*Préparation du phosphate monocalcique.* —

Les os sont d'abord nettoyés, concassés et dégraissés. Puis ils sont placés dans une cuve où l'on fait arriver une solution très étendue d'acide chlorhydrique ; ils sont ensuite déversés dans une seconde cuve contenant de l'acide chlorhydrique à 30° B., on les y abandonne jusqu'à complet ramollissement. Le liquide contient, après un temps suffisant, tout le phosphate monocalcique et du chlorure de calcium.

On pourrait concentrer la liqueur ainsi obtenue jusqu'à ce que le phosphate cristallise ; on le recueillerait et on le réduirait par le charbon.

Ce procédé qui a été classique, n'est plus employé. On préfère réduire l'acide phosphorique.

*Précipitation de l'acide phosphorique à l'état de phosphate bicalcique.* — On ajoute un lait de chaux aux liqueurs obtenues; il se forme un précipité que l'on filtre.

*Préparation de l'acide phosphorique.* —

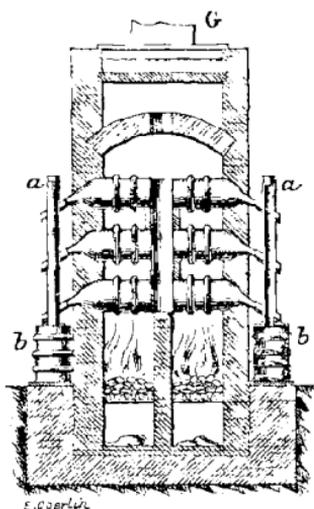


Fig. 23

Fabrication du phosphore.

Le phosphate bicalcique est lavé à l'eau chaude et placé dans une cuve munie d'un agitateur. On ajoute de l'acide sulfurique en quantité convenable et l'on envoie de la vapeur de façon à élever la température pour mieux agglomérer le sulfate de chaux.

On envoie au filtre-pressé et l'on obtient ainsi des eaux contenant tout l'acide phosphorique et à peine 2 % de chaux.

On concentre les liqueurs jusqu'à 60° B. et on mélange à de la poudre de charbon de bois. On

sèche d'abord à l'air, puis dans un four à réverbère.

*Réduction de l'acide phosphorique par le charbon.* — Le mélange acide phosphorique et charbon est placé dans des cornues en terre réfractaire, semblables à celles utilisées pour la fabrication de l'acide sulfurique de Nordhausen (fig. 23). En Allemagne, on utilise aussi des

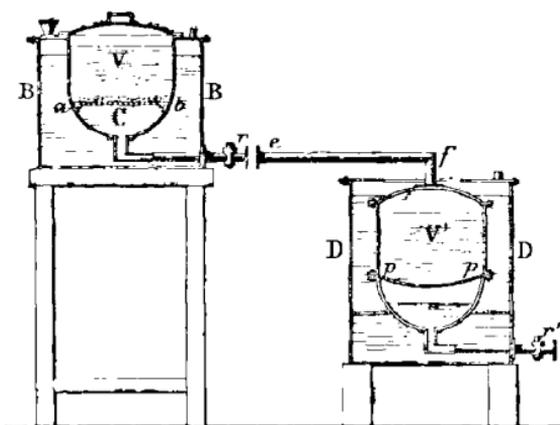


Fig. 24. — Purification du phosphore.

cornues cylindriques placées comme celles des usines à gaz et dont l'extrémité est fermée par un couvercle muni au centre d'une ouverture dans laquelle s'adapte le tube de dégagement.

Un même four peut renfermer douze à vingt cornues.

Les récipients condenseurs ont des cloches en terre.

*Raffinage du phosphore.* — Autrefois pour purifier le phosphore, on le renfermait dans un morceau de peau de chamois mouillée que l'on liait solidement. La pièce ainsi obtenue était placée dans une passoire en cuivre contenue dans un vase qui renfermait de l'eau chauffée à environ 60°. Dès que le phosphore était fondu, on appuyait sur la peau une pièce en bois, laquelle pouvait être déplacée au moyen d'une tige et d'un levier. On forçait ainsi le phosphore à passer à travers la peau de chamois.

L'appareil dont on se sert maintenant (*fig. 24*) est formé de deux récipients V et V'. Le récipient V contient une grille sur laquelle on étale en couche de 6 à 10 centimètres du noir animal *ab*; puis on le remplit aux deux tiers d'eau que l'on maintient à une température de 60° au moyen du bain-marie B.

Le phosphore, placé dans le récipient V, fond, filtre à travers le noir animal et coule, par le tube C, le robinet *r* et l'autre tube *ef* dans le récipient V'. Ce vase contient encore un faux-fond percé de trous et sur lequel est placé une peau de chamois *pp*; de plus, il est rempli d'eau et peut être chauffé par un bain-marie D. Le

phosphore maintenu à l'état de fusion passe à travers la peau de chamois ; la pression suffit pour que cela se fasse régulièrement. Le phosphore pur coule par le robinet *r'*.

A cette méthode, on préfère encore la simple distillation dans des cornues en fonte dont le col plonge de 15 à 20 millimètres dans l'eau.

Avant de placer le phosphore dans les cornues, on le mélange avec du sable humide pour qu'il s'enflamme moins facilement.

Quelques fabriques emploient une méthode purement chimique, en faisant fondre le phosphore avec un mélange de bichromate et d'acide sulfurique.

*Moulage du phosphore.* — Le phosphore blanc est vendu généralement sous forme de bâtons placés dans des tubes en verre. Pour les obtenir, on plonge l'extrémité du tube dans le phosphore fondu sous l'eau et l'on aspire jusqu'à ce que le tube soit convenablement rempli, on bouche ensuite l'extrémité par laquelle on a opéré avec le doigt et on refroidit dans l'eau ; le phosphore se solidifie.

Actuellement, on préfère un appareil fort simple composé d'un tube de verre dans lequel doit avoir lieu le moulage auquel on adapte un ajustage en fer au milieu duquel se trouve un robi-

net; on met ainsi l'ouvrier à l'abri des accidents.

On peut encore verser le phosphore liquide dans des moules horizontaux en tôle placés sous de l'eau tiède; puis on fait couler cette eau et on la remplace par de l'eau froide. Cette méthode est employée à l'usine Coignet.

Quant aux machines assez diverses que l'on a proposé pour effectuer le moulage du phosphore elles ne se sont pas répandues dans l'industrie.

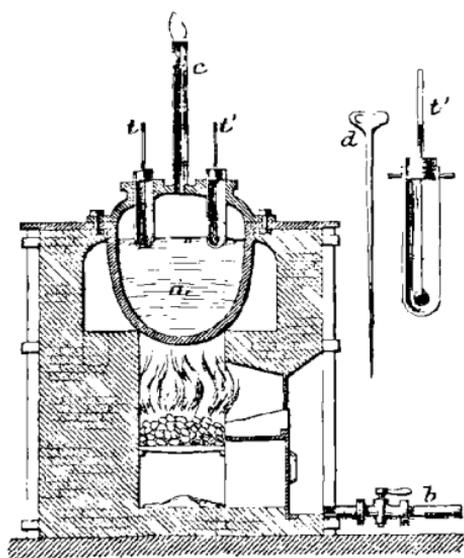
Parfois on livre le phosphore sous forme de grains; c'est notamment ce que fait l'importante usine anglaise d'Albright; pour les obtenir, on fait couler goutte à goutte le phosphore fondu d'un entonnoir placé dans l'eau chaude dans une couche d'eau froide située en dessous.

Le phosphore est expédié dans des boîtes en fer blanc très bien soudées et remplies d'eau, qui sont elles-mêmes placées dans des boîtes en bois très solides.

**Fabrication du phosphore rouge.** — On sait que lorsqu'on chauffe du phosphore à la température d'environ 250° et à l'abri de l'air il se transforme en une modification allotropique, le phosphore rouge.

L'appareil actuellement employé pour cette fabrication comprend simplement une chaudière en fonte très résistante  $\alpha$ , que l'on peut fermer

solidement au moyen d'un couvercle muni de trois trous ; l'un reste ouvert et permet de surveiller l'opération, le second contient un étui qui enveloppe un thermomètre *t* permettant de suivre les opérations (*fig. 25*) ; enfin le troisième trou



*Fig. 25.* — Préparation du phosphore rouge.

est généralement bouché et est appelé à remplacer le premier en cas d'obstruction. Quelquefois cette première chaudière est placée à l'intérieur d'une seconde, qui est chauffée directement par un foyer ; l'espace resté vide entre les deux est rempli de tournure de fer.

Le phosphore est placé sous l'eau ; on chauffe d'abord pendant 3 jours à 100° pour chasser l'air et l'eau, puis pendant environ 9 jours à 250°. On laisse refroidir et on détache sous l'eau avec un ciseau. On traite ensuite la masse obtenue par la tessive de soude, laquelle dissout le phosphore ordinaire en donnant de l'hypophosphite de sodium et de l'hydrogène phosphoré.

**Fabrication du phosphore au four électrique.** — Dans ces dernières années, on a pro-

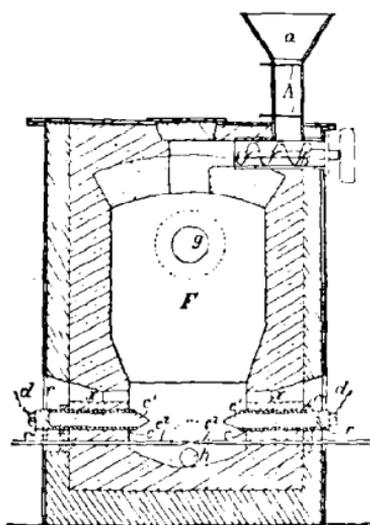
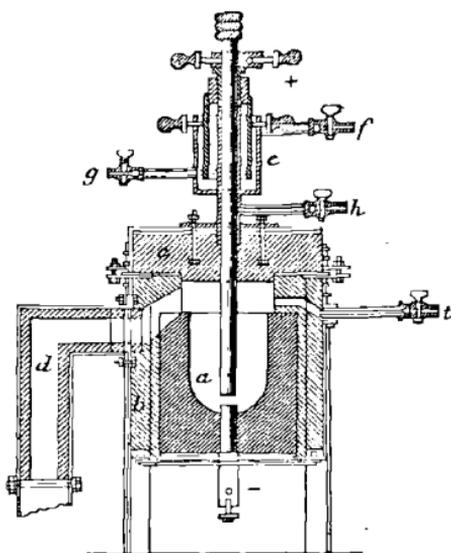


Fig. 26. — Fabrication du phosphore au four électrique.

posé de préparer le phosphore en réduisant les phosphates au four électrique. Le gros écuil rencontré dans cette fabrication est la condensation du phosphore. Cependant la méthode semble avoir déjà donné des résultats intéressants, à Genève et à Paris notamment.

Pour fabriquer le phosphore au four électrique, deux appareils ont été proposés ; nous en

donnons les schémas. La distinction principale à signaler se trouve dans la position des électrodes qui, dans le premier appareil (*fig. 26*) sont horizontales, tandis qu'elles sont placées, verticalement dans le second (*fig. 27*).



*Fig. 27.* — Fabrication du phosphore au four électrique.

Dans le premier, une trémie de chargement *aA*, munie d'une vis, permet d'introduire les matières premières dans la chambre à réaction *F*.

Il n'y a rien de plus à signaler sur ces dispositions qui ne sont que schématiques et provisoires.

**Débouchés.** — Ce sont les fabriques d'allumettes qui consomment la plus grande partie du phosphore, la pharmacie et la préparation des pâtes vénéneuses en usent quelques centaines de kilogrammes; enfin la métallurgie en consomme une certaine quantité, notamment sous forme de phosphure d'étain et de cuivre pour la fabrication des bronzes phosphoreux.

**Production.** — Pendant de longues années, la production du phosphore est restée entre les mains de deux usines : celle de M. Coignet à Lyon ; celle de MM. Albright et Wilson à Oldbury près Birmingham.

Puis d'autres usines se sont montées, d'abord en Suède et à Philadelphie, puis aux États-Unis et en Allemagne. Enfin, en France, plusieurs usines en fabriquent également, mais en quantités bien moindres que la maison Coignet.

Voici d'ailleurs quelques détails à ce sujet :

La consommation de la France est d'environ 30 tonnes tandis que celle du monde entier atteint 1 000 tonnes.

La production française est de 230 tonnes; la production anglaise dépasse légèrement ce chiffre.

*Importations et exportations françaises  
(en kilogrammes)*

Années	Importations		Exportations	
	Phosphore blanc	Phosphore rouge	Phosphore blanc	Phosphore rouge
1889. . . .	694	100	125 534	6 726
1890. . . .	3 937	450	216 319	10 739
1891. . . .	34 249	2 354	198 589	24 128
1892. . . .	2 982	400	168 279	18 217
1893. . . .	2 309	250	183 684	9 818
1894. . . .	2 607	350	214 277	15 250
1895. . . .	1 355	308	148 009	31 424
1896. . . .	69	"	165 849	15 575
1897. . . .	861	5	132 808	33 843
1898. . . .	820	51	119 876	27 254
1899. . . .	1 098	2	159 584	269 906
1900. . . .	4 312	4	36 684	49 027

*Sesquisulfure de phosphore.* — Depuis une décision ministérielle prise en 1898, il n'entre plus en France de phosphore blanc dans la confection des allumettes. On se sert de sesquisulfure de phosphore.

Ce produit est obtenu, d'après M. Lemoine, en chauffant un mélange intime de 3 parties de soufre pulvérisé et de 4 parties de phosphore rouge. On reprend le produit par le sulfure de carbone pour le purifier.

La préparation de ce composé est dangereuse ; car les réactions se font avec dégagement de chaleur. Mais son usage est des plus précieux ; les terribles maladies causées par l'emploi du phosphore blanc sont évitées et les allumettes sont beaucoup moins dangereuses à manipuler.

---

## CHAPITRE X

### INDUSTRIE DE L'ARSENIC

Nous n'avons rien de particulier à dire sur l'arsenic; nous avons, en effet, étudié ailleurs l'industrie des acides arsénieux et arsénique.

L'arsenic s'obtient, comme l'on sait, en distillant le mispickel  $\text{FeSAs}$ , il reste  $\text{FeS}$ . L'arsenic est employé dans la fabrication du plomb de chasse.

Le seul de ses composés qui nous intéresse ici est l'*orpin* ou trisulfure d'arsenic :  $\text{As}_2\text{S}_3$ . On peut obtenir ce produit en fondant du soufre avec de l'acide arsénieux ou en distillant un mélange convenable de fer arsenical et de pyrite de fer.

Enfin on peut le préparer en précipitant par l'hydrogène sulfuré une solution chlorhydrique d'acide arsénieux.

L'orpin n'est guère plus employé qu'en tannerie; cependant la peinture à l'huile en con-

somme un peu (orpin précipité) sous le nom de jaune royal.

En France, la maison Thommeret-Gelis, de Villeneuve-la-Garenne, s'est particulièrement attachée à cette fabrication.

---

## CHAPITRE XI

—

### L'INDUSTRIE DU SULFURE DE CARBONE

Nous avons étudié ailleurs l'industrie de l'acide carbonique. quant à la préparation ou à l'extraction du carbone sous ses différentes formes commerciales (houille, tourbe, charbon de bois, diamant, etc.), elles ne sauraient entrer dans le cadre de cet ouvrage qui ne doit traiter que de la fabrication des produits chimiques.

Un seul composé du carbone nous reste donc à étudier, c'est le sulfure de carbone; les cyanures devant être traités en tant que sels, avec les métaux alcalins.

Le silicium et le bore n'offrent aucun composé industriel, autre que l'acide borique déjà étudié, et qui ne doit être renvoyé à une étude ultérieure en tant que sels (silicates alcalins et borax).

**Fabrication du sulfure de carbone.** — On prépare le sulfure de carbone en faisant passer des vapeurs de soufre sur du charbon porté au rouge.

A cet effet, on peut utiliser différents appareils; nous étudierons les deux principaux :

*Appareil Gérard.* — Cet appareil comprend un cylindre elliptique, ayant deux mètres de hauteur, construit en fonte. Ce cylindre est placé verticalement dans un four; il porte deux tubulures qui peuvent être bouchées par des tampons en fonte et dont l'une est placée à la partie supérieure et l'autre part latéralement, près du fond inférieur et est légèrement inclinée de haut en bas.

On introduit le charbon par la partie supérieure, tandis que l'on charge le soufre par la tubulure inférieure.

Une autre tubulure placée également à la partie supérieure est jointe à un tuyau en fonte qui aboutit à un réservoir de même métal; les vapeurs y abandonnent le soufre qu'elles ont entraîné. Puis elles gagnent un condensateur qui est constitué par trois réservoirs cylindriques en verre placés les uns au-dessus des autres et communiquent entre eux par des tubes spécialement aménagés. Les vapeurs arrivent dans le vase inférieur et ce ne sont que les parties non condensées qui gagnent le second et le troisième vase. Tout le sulfure se rassemble finalement dans le vase inférieur.

Une circulation d'eau extérieure assure le refroidissement du condensateur.

*Appareil Deiss.* — L'appareil Deiss est formé par quatre cylindres placés dans un même four construit en maçonnerie. Ces cylindres qui sont en terre réfractaire, ont un diamètre de 1<sup>m</sup>,50 et 0<sup>m</sup>,80 de hauteur, et possèdent une grille placée à l'intérieur sur un rebord situé à la partie inférieure.

Dans le couvercle de chaque cylindre sont percées deux ouvertures ; l'une reçoit le tube d'échappement des vapeurs, l'autre un tube droit qui descend au-dessous de la grille.

Ce dernier tube sert à l'introduction du soufre lequel n'est versé que lorsque que le charbon de bois dont on remplit les cylindres a été porté au rouge cerise.

Les vapeurs de sulfure de carbone sont conduites dans un condensateur formé par une série de récipients cylindriques placés les uns au-dessus des autres et rejoints par des tubes verticaux partant du fond supérieur du premier pour arriver dans le cylindre suivant.

Les cylindres ne sont pas fermés à la partie inférieure, mais ils ont les bords échancrés et plongent légèrement dans une cuve à eau, de telle sorte que le sulfure de carbone condensé

peut passer aisément tandis que les vapeurs et les gaz restent dans le récipient.

*Appareil employé à Zalutna (Pensylvanie).*  
— Cet appareil (fig. 28) comprend des cornues en fonte de section elliptique, garnies d'une chemise réfractaire. Le soufre est chargé par une

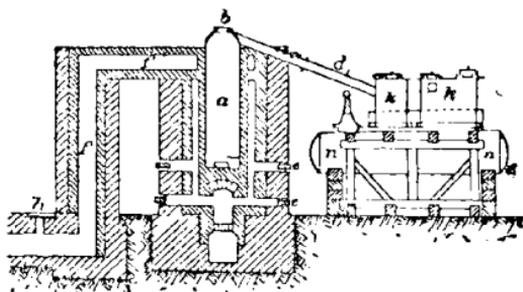


Fig. 28. — Appareil employé à Zalutna

ouverture sur le côté, le charbon est chargé par une ouverture placée au sommet de la cornue (on utilise des morceaux de 6 à 7 centimètres de grosseur). On ajoute le soufre en morceaux de 1 centimètre de grosseur ou en poudre.

Comme charbon, on n'utilise que celui provenant de la calcination du hêtre. Les vapeurs de sulfure de carbone se condensent, récipients placés sur de l'eau, qui affectent la forme de cloches. Ces cloches sont établies dans une cuvette pleine d'eau.

Le sulfure de carbone passe ensuite dans un réservoir situé au-dessous.

**Purification du sulfure de carbone.** — Le sulfure de carbone obtenu n'est jamais pur ; il contient du soufre en dissolution (10 à 12 %) et de l'hydrogène sulfuré et même du protosulfure de carbone de formule CS.

On le purifie en le rectifiant. Pour cela, la maison Deiss utilise une chaudière à fond plat qui est munie d'un couvercle bombé et peut contenir 5 000 kilogrammes de sulfure de carbone brut. Un faux fond permet de chauffer à la vapeur pour atteindre la température nécessaire, c'est-à-dire environ 50 degrés.

Six tubes partant du couvercle de la chaudière permettent aux vapeurs de s'échapper et de se condenser dans six condenseurs verticaux entourés d'eau froide.

**Débouchés.** — Les principaux débouchés offerts au sulfure de carbone sont :

Le traitement des vignes qui devient chaque jour de moins en moins important, étant donné l'emploi de plants américains ;

L'extraction de graisse et corps gras ;

L'extraction de la paraffine, de certains parfums, des matières épurantes du gaz, etc. ;

La vulcanisation du caoutchouc (cet usage date de 1850) ;

Le dégraissage de la laine ;

La destruction des insectes ;

La fabrication des sulfocarbonates alcalins  
( $\text{CS}^2\text{H}^2 =$  acide sulfocarbonique) ;

**Production.** — La production en France doit être évaluée à 5 200 tonnes.

Les fabricants sont :

1° Dans la région parisienne : M. Deiss à Saint-Denis ; 2° Dans le Nord-Ouest : une usine au Petit-Quévilly ; 3° Dans le Centre : la Société des Sulfures des Carbones du Centre à Lyon-la-Mouche ; 4° Dans le Sud-Est : la Société Marseillaise de Sulfure de Carbone (ancienne usine Édouard Deiss) aux Chartreux, près Marseille ; 5° Dans le Sud-Ouest : la Société du Sulfure de Carbone de l'Alba, à Bergerac.

**Prix de vente.** — La variation du prix de vente est donnée par le tableau suivant :

Années	Prix des 100 kil.	Années	Prix des 100 kil.
1889 . . . . .	60	1895 . . . . .	50
1890 . . . . .	60	1896 . . . . .	50
1891 . . . . .	55	1897 . . . . .	50
1892 . . . . .	55	1898 . . . . .	50
1893 . . . . .	55	1899 . . . . .	50
1894 . . . . .	55	1900 . . . . .	50

## TABLE DES MATIÈRES

---

	Pages
INTRODUCTION . . . . .	5
CHAP. I <sup>er</sup> . <i>L'industrie de l'Hydrogène</i> . . . . .	7
CHAP. II. <i>L'industrie du Fluor.</i> . . . . .	14
CHAP. III. <i>L'industrie du Chlore</i> . . . . .	22
CHAP. IV. <i>L'industrie du Brome et de l'Iode.</i> . . . . .	57
CHAP. V. <i>L'industrie de l'Oxygène</i> . . . . .	79
CHAP. VI. <i>L'industrie de l'Ozone</i> . . . . .	90
CHAP. VII. <i>L'industrie de l'Eau oxygénée</i> . . . . .	113
CHAP. VIII. <i>L'industrie du Soufre</i> . . . . .	127
CHAP. IX. <i>L'industrie du Phosphore</i> . . . . .	163
CHAP. X. <i>L'industrie de l'Arsenic.</i> . . . . .	177
CHAP. XI. <i>L'industrie du Sulfure de Carbone.</i> . . . . .	179

---



---

Imprimerie BUSSIÈRE. — Saint-Amand (Cher).

---



**LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS**

55, QUAI DES GRANDS-AUGUSTINS, A PARIS (6<sup>e</sup>).

---

Envoi *franco* contre mandat-poste ou valeur sur Paris.

# HISTOIRE DES MATHÉMATIQUES DANS L'ANTIQUITÉ ET AU MOYEN AGE,

Par **H.-G. ZEUTHEN**,

Professeur à l'Université de Copenhague.

ÉDITION FRANÇAISE, REVUE ET CORRIGÉE PAR L'AUTEUR,

Traduite par JEAN MASCART.

Un volume in-8 de xv-296 pages, avec 31 figures; 1902..... 9 fr.

---

# HISTOIRE DE L'OBSERVATOIRE DE PARIS DE SA FONDATION A 1793,

Par **C. WOLF**,

Membre de l'Institut, Astronome honoraire de l'Observatoire.

Un volume gr. in-8 de xii-392 pages, avec 16 planches; 1902. 15 fr.

---

# TIR DES FUSILS DE CHASSE

Par **JOURNÉE**,

Lieutenant-Colonel au 69<sup>e</sup> régiment d'Infanterie.

DEUXIÈME ÉDITION ENTIÈREMENT REFONDUE.

Un beau volume gr. in-8 de vi-387 pages, avec 147 fig.; 1902.. 12 fr.

---

# COURS DE MÉCANIQUE

A L'USAGE DES CANDIDATS

A L'ÉCOLE CENTRALE DES ARTS ET MANUFACTURES,

Par **P. APPELL**,

Membre de l'Institut, Professeur à l'École Centrale,

Professeur à la Faculté des Sciences de Paris.

Un volume in-8 de 272 pages, avec 143 figures; 1902.. 7 fr. 50 c.

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS

# LECONS SUR L'ÉLECTRICITÉ

PROFESSÉES A L'INSTITUT ÉLECTROTECHNIQUE MONTEFIORE  
annexé à l'Université de Liège,

Par **Eric GÉRARD**,  
Directeur de cet Institut.

6<sup>e</sup> ÉDITION, DEUX VOLUMES GRAND IN-8, SE VENDANT SÉPARÉMENT.

TOME I : *Théorie de l'Électricité et du Magnétisme. Électrométrie. Théorie et construction des générateurs et des transformateurs électriques*; avec 388 figures; 1900..... **12 fr.**

TOME II : *Canalisation et distribution de l'énergie électrique. Applications de l'Électricité à la téléphonie, à la télégraphie, à la production et à la transmission de la puissance motrice, à la traction, à l'éclairage, à la métallurgie et à la chimie industrielle*; avec 387 figures; 1900..... **12 fr.**

---

## TRACTION ÉLECTRIQUE,

Par **Eric GÉRARD**,

(Extrait des *Leçons sur l'Électricité* du même Auteur.)

Volume grand in-8 de vi-136 pages, avec 92 figures; 1900..... **3 fr. 50 c.**

---

## MESURES ÉLECTRIQUES,

Par **Eric GÉRARD**,

2<sup>e</sup> édition, gr. in-8 de 532 p., avec 217 fig.; 1901. Cartonné toile anglaise.... **12 fr.**

---

## LES DÉCHARGES ÉLECTRIQUES DANS LES GAZ,

Par **J.-J. THOMSON**, D. Sc. F. R. S.

OUVRAGE TRADUIT DE L'ANGLAIS, AVEC DES NOTES; PAR LOUIS BARBILLION,  
ET UNE PRÉFACE DE CE.-ED. GUILLAUME.

Volume in-8 de xiv-172 pages, avec 41 figures; 1900..... **5 fr.**

---

## TRAITÉ DE MAGNÉTISME TERRESTRE,

Par **E. MASCART**,

Membre de l'Institut.

Volume grand in-8 de vi-441 pages, avec 94 figures; 1900..... **15 fr.**

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS

COURS DE LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

# TRAITÉ D'ANALYSE

Par **Émile PICARD**,

Membre de l'Institut, Professeur à la Faculté des Sciences.

TOME I : Intégrales simples et multiples. — L'équation de Laplace et ses applications. Développement en séries. — Applications géométriques du Calcul Infinitésimal. 2<sup>e</sup> édition, revue et corrigée; 1901..... 16 fr.

TOME II : Fonctions harmoniques et fonctions analytiques. — Introduction à la théorie des équations différentielles. Intégrales abéliennes et surfaces de Riemann. 1893..... 15 fr.

TOME III : Des singularités des intégrales des équations différentielles. Étude du cas où la variable reste réelle et des courbes définies par des équations différentielles. Équations linéaires; analogies entre les équations algébriques et les équations linéaires. 1896..... 18 fr.

TOME IV : Équations aux dérivées partielles..... (En préparation.)

## LEÇONS

# SUR LA THÉORIE DES FONCTIONS

Par **Émile BOREL**,

Maître de Conférences à l'École Normale supérieure.

TOME I : *Exposé de la théorie des ensembles et applications*; 1898... 3 fr. 50 c.

TOME II : *Leçons sur les fonctions entières*; 1900..... 3 fr. 50 c.

TOME III : *Leçons sur les séries divergentes*; 1901..... 4 fr. 50 c.

TOME IV : *Leçons sur les séries à termes positifs*; 1902..... 3 fr. 50 c.

# COURS D'ANALYSE MATHÉMATIQUE

Par **E. GOURSAT**,

Professeur à la Faculté des Sciences de Paris.

TOME I : *Dérivées et différentielles. Intégrales définies. Développements en séries. Applications géométriques*. Grand in-8; 1902..... 20 fr.

## LE SYSTÈME MÉTRIQUE

# DES POIDS ET MESURES

SON ÉTABLISSEMENT ET SA PROPAGATION GRADUELLE

Par **G. BIGOURDAN**,

Astronome titulaire à l'Observatoire de Paris.

Petit in-8 en caractères elzéviens, titre en 2 couleurs, 17 figures et 10 planches ou portraits; 1901..... 10 fr.

**LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS**

SERVICE GÉOGRAPHIQUE DE L'ARMÉE

# NOUVELLES TABLES DE LOGARITHMES A CINQ DÉCIMALES

POUR LES LIGNES TRIGONOMÉTRIQUES  
DANS LES DEUX SYSTÈMES DE LA DIVISION **CENTÉSIMALE**  
ET DE LA DIVISION **SEXAGÉSIMALE** DU QUADRANT  
ET POUR LES NOMBRES 1 A 12000.

*Édition spéciale à l'usage des Candidats aux Écoles Polytechnique  
et de Saint-Cyr.*

UN VOLUME GRAND IN-8; 1901. CARTONNÉ..... 3 FR.

# LEÇONS SUR LA THÉORIE DES GAZ

Par **L. BOLTZMANN**,

Professeur à l'Université de Leipzig,

TRADUITES PAR **A. GALLOTTI**, ancien Élève de l'École Normale;

AVEC UNE *Introduction* ET DES *Notes*

PAR **M. BRILLOUIN**, Professeur au Collège de France.

1<sup>re</sup> PARTIE. GRAND IN-8 DE XIX-204 PAGES AVEC FIGURES; 1902. 8 fr.

NOTIONS FONDAMENTALES

DE

# CHIMIE ORGANIQUE,

Par **Ch. MOUREU**,

Professeur agrégé à l'École supérieure de Pharmacie de l'Université de Paris.

UN VOLUME IN-8 DE VI-292 PAGES; 1902.

BROCHÉ ..... 7 FR. 50 C. | CARTONNÉ ..... 8 FR. 50 C.

# LA TRACTION ÉLECTRIQUE

PAR COURANTS SUPERFICIELS DU SYSTÈME DIATTO,

Par **Ch. JULIUS**, Ingénieur.

GRAND IN-8 DE 66 P., AVEC 12 FIG. OU PLANCHES; 1902. 2 FR. 75 C.

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS

TRAVAUX  
DU  
CONGRÈS DE PHYSIQUE

RÉUNI A PARIS EN 1900, SOUS LES AUSPICES DE LA SOCIÉTÉ  
FRANÇAISE DE PHYSIQUE,

Rassemblés et publiés par

**Ch.-Éd. GUILLAUME et L. POINCARÉ,**

Secrétaires généraux du Congrès.

QUATRE VOLUMES GRAND IN-8, AVEC FIGURES.

TOMES I, II et III. *Rapports présentés au Congrès.* 3 volumes se vendant  
ensemble..... 50 fr.

On vend séparément :

TOME I : *Questions générales. Métrologie, Physique mécanique. Phy-  
sique moléculaire*..... 18 fr.

TOME II : *Optique. Électricité, Magnétisme*..... 18 fr.

TOME III : *Électro-optique et ionisation. Applications. Physique cos-  
mique. Physique biologique*..... 18 fr.

TOME IV : *Procès-verbaux. Annexes. Liste des membres; 1901*.....

LEÇONS ÉLÉMENTAIRES

D'ACOUSTIQUE ET D'OPTIQUE

A L'USAGE DES CANDIDATS AU CERTIFICAT D'ÉTUDES PHYSIQUES,  
CHIMIQUES ET NATURELLES (P. C. N.),

Par **Ch. FABRY,**

Professeur adjoint à la Faculté des Sciences de Marseille.

Un volume in-8, avec 205 figures; 1898..... 7 fr. 50 c.

TRAITÉ ÉLÉMENTAIRE

DE

MÉTÉOROLOGIE

Par **Alfred ANGOT,**

Météorologiste titulaire au Bureau Central météorologique,  
Professeur à l'Institut national agronomique et à l'École supérieure  
de Marine.

UN VOLUME GRAND IN-8, AVEC 103 FIG. ET 4 PL.; 1899. 12 FR.

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS

# LEÇONS SUR LA THÉORIE DES FORMES

ET LA GÉOMÉTRIE ANALYTIQUE SUPÉRIEURE,

à l'usage des Étudiants des Facultés des Sciences,

Par **H. ANDOYER**,

Maitre de Conférences à l'École Normale supérieure.

DEUX BEAUX VOLUMES GRAND IN-8, SE VENDANT SÉPARÉMENT :

TOME I : Volume de vi-508 pages; 1900..... 15 fr.

TOME II..... (En préparation.)

# 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; (*Sous presse.*) — TOME III: (*En préparation.*)

ESSAI SUR LES

# FONDEMENTS DE LA GÉOMÉTRIE

Par **B.-A.-W. RUSSELL**,

Traduction par **C. CADENAT**, revue et annotée par l'Auteur  
et par **Louis COUTURAT**.

Grand in-8, avec 11 figures; 1901..... 9 fr.

GUIDE PRATIQUE

POUR LES

# CALCULS DE RÉSISTANCE

DES

**CHAUDIÈRES A VAPEUR ET L'ESSAI DES MATÉRIAUX EMPLOYÉS,**

Publié par l'Union Internationale des Associations de surveillance d'Appareils à vapeur,

TRADUIT SUR LA 7<sup>e</sup> ÉDITION ALLEMANDE,

Par **G. HUIN**, Ancien Élève de l'École Polytechnique, Capitaine d'Artillerie,

**E. MAIRE**, Ingénieur E. C. P., Directeur de l'Association des  
Propriétaires d'appareils à vapeur du Nord-Est.

Avec la collaboration de **H. WALTHER MEUNIER**, Ingénieur E. C. P.,  
Ingénieur en chef de l'Association alsacienne des Propriétaires d'appareils à vapeur.

Un volume in-12 raisin, avec 10 figures; 1901..... 2 fr. 75 c.

**LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS**

COURS DE PHYSIQUE MATHÉMATIQUE DE LA FACULTÉ DES SCIENCES.

**THÉORIE ANALYTIQUE DE LA CHALEUR**

MISE EN HARMONIE AVEC LA THERMODYNAMIQUE  
ET AVEC LA THÉORIE MÉCANIQUE DE LA LUMIÈRE,

Par **J. BOUSSINESQ**,

Membre de l'Institut, Professeur à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris.

Deux volumes grand in-8 se vendant séparément :

TOME I : *Problèmes généraux*. Vol. de xxvii-333 p.; av. 14 fig.; 1901. 10 fr.

TOME II : *Échauffement par contact et échauffement par rayonnement. Conductibilité des aiguilles, lames et masses cristallines. Courants de convection. Théorie mécanique de la lumière.....* (Sous presse.)

**LES CARBURES D'HYDROGÈNE (1851-1901)**

RECHERCHES EXPÉRIMENTALES

Par **M. BERTHELOT**,

Sénateur, Secrétaire perpétuel de l'Académie des Sciences.

3 volumes grand in-8, se vendant ensemble..... 45 fr.

TOME I : *L'Acétylène : synthèse totale des carbures d'hydrogène*. Volume de x-414 pages. — TOME II : *Les Carbures pyrogénés. — Séries diverses*. Volume de iv-358 pages. — TOME III : *Combinaison des carbures d'hydrogène avec l'hydrogène, l'oxygène, les éléments de l'eau*. Vol. de iv-459 pages.

COMPTE RENDU DU

**Deuxième Congrès international des Mathématiciens**

TENU A PARIS DU 6 AU 12 AOUT 1900.

PROCÈS-VERBAUX ET COMMUNICATIONS

PUBLIÉS PAR

**E. DUPORCQ**,

Ingénieur des Télégraphes, Secrétaire général du Congrès.

UN BEAU VOLUME GRAND IN-8 DE 456 P., AVEC FIGURES; 1902. 16 FR.

**L'ANNÉE TECHNIQUE (1901-1902)**

TRAMWAYS. CYCLES. TRAVAUX PUBLICS. CONSTRUCTIONS MARITIMES  
ET NAVALES. ARMEMENTS. NAVIGATION AÉRIENNE,

Par **A. DA CUNHA**, Ingénieur des Arts et Manufactures;

Avec Préface de **M. Émile Trélat**, Directeur de l'École spéciale d'Architecture.

UN BEAU VOL. GR. IN-8 DE VIII-271 P. AVEC 114 FIG.; 1902. 3 FR. 50 C.

# 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<sup>er</sup> fascicule. — *Instruments de mesure. Hydrostatique*; avec 150 figures et 1 planche..... 5 fr.  
 2<sup>e</sup> fascicule. — *Physique moléculaire*; avec 93 figures..... 4 fr.

TOME II. — CHALEUR. — 15 fr.

- 1<sup>er</sup> fascicule. — *Thermométrie, Dilatations*; avec 98 figures. 5 fr.  
 2<sup>e</sup> fascicule. — *Calorimétrie*; avec 48 fig. et 2 planches..... 5 fr.  
 3<sup>e</sup> fascicule. — *Thermodynamique. Propagation de la chaleur*; avec 47 figures..... 5 fr.

TOME III. — ACOUSTIQUE; OPTIQUE. — 22 fr.

- 1<sup>er</sup> fascicule. — *Acoustique*; avec 123 figures..... 4 fr.  
 2<sup>e</sup> fascicule. — *Optique géométrique*; 139 fig. et 3 planches. 4 fr.  
 3<sup>e</sup> 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<sup>re</sup> Partie). — ÉLECTRICITÉ STATIQUE ET DYNAMIQUE. — 13 fr.

- 1<sup>er</sup> fascicule. — *Gravitation universelle. Électricité statique*; avec 155 figures et 1 planche..... 7 fr.  
 2<sup>e</sup> fascicule. — *La pile. Phénomènes électrothermiques et électrochimiques*; avec 161 figures et 1 planche..... 6 fr.

TOME IV (2<sup>e</sup> Partie). — MAGNÉTISME; APPLICATIONS. — 13 fr.

- 3<sup>e</sup> fascicule. — *Les aimants. Magnétisme. Électromagnétisme. Induction*; avec 240 figures..... 8 fr.  
 4<sup>e</sup> 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<sup>er</sup> SUPPLÉMENT. — *Chaleur. Acoustique. Optique*, par E. BOUTY, Professeur à la Faculté des Sciences. In-8, avec 41 fig.; 1896. 3 fr. 50 c.  
 2<sup>e</sup> SUPPLÉMENT. — *Électricité. Ondes hertziennes. Rayons X*; par E. BOUTY. In-8, avec 48 figures et 2 planches; 1899. 3 fr. 50 c.

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS

# ENCYCLOPÉDIE DES TRAVAUX PUBLICS

ET ENCYCLOPÉDIE INDUSTRIELLE.

---

## TRAITÉ DES MACHINES A VAPEUR

CONFORME AU PROGRAMME DU COURS DE L'ÉCOLE CENTRALE (E. I.)

Par **ALHEILIG** et **G. ROCHE**, Ingénieurs de la Marine.

TOME I (442 fig.); 1895..... 20 fr. | TOME II (281 fig.); 1895..... 18 fr.

---

## CHEMINS DE FER

MATÉRIEL ROULANT. RÉSISTANCE DES TRAINS. TRACTION.

PAR

**E. DEHARME,**

**A. PULIN,**

Ing<sup>r</sup> principal à la Compagnie du Midi. | Ing<sup>r</sup> Insp<sup>r</sup> p<sup>st</sup> aux chemins de fer du Nord.

Un volume grand in-8, xxii-441 pages, 95 figures, 1 planche; 1895 (E. I.). 15 fr.

---

## CHEMINS DE FER.

ÉTUDE DE LA LOCOMOTIVE. — LA CHAUDIÈRE.

PAR

**E. DEHARME.**

**A. PULIN.**

Un volume grand in-8 de vi-608 p. avec 131 fig. et 2 pl.; 1900 (E. I.). 15 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.

---

## LA BETTERAVE AGRICOLE ET INDUSTRIELLE

Par **L. GESCHWIND** et **E. SELLIER**, Chimistes.

Grand in-8 de iv-658 pages avec 130 figures; 1902 (E. I.)..... 20 fr.

**LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS**

---

## **INDUSTRIES DU SULFATE D'ALUMINIUM, DES ALUNS ET DES SULFATES DE FER,**

**Par Lucien GESCHWIND, Ingénieur-Chimiste.**

Un volume grand in-8, de viii-364 pages, avec 195 figures; 1899 (E. I.). 10 fr.

---

## **COURS DE CHEMINS DE FER**

PROFESSÉ A L'ÉCOLE NATIONALE DES PONTS ET 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**

ARDOISES, TUILLES, MÉTAUX, MATIÈRES DIVERSES,

**Par J. DENFER,**

Architecte, Professeur à l'École Centrale.

UN VOLUME GRAND IN-8, AVEC 429 FIG.; 1893 (E. T. P.).. 20 FR.

---

## **CHARPENTERIE MÉTALLIQUE**

MENUISERIE EN FER ET SERRURERIE,

**Par J. DENFER,**

Architecte, Professeur à l'École Centrale.

DEUX VOLUMES GRAND IN-8; 1894 (E. T. P.).

TOME I : avec 479 fig.; 1894.. 20 fr. | TOME II : avec 571 fig.; 1894.. 20 fr.

---

## **ÉLÉMENTS ET ORGANES DES MACHINES**

**Par Al. GOULLY,**

Ingénieur des Arts et Manufactures.

GRAND IN-8 DE 406 PAGES, AVEC 710 FIG.; 1894 (E. I.).... 12 FR

---

**LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS**

MÉTALLURGIE GÉNÉRALE

# PROCÉDÉS DE CHAUFFAGE

Par **U. LE VERRIER**,

Ingénieur en chef des Mines, Professeur au Conservatoire des Arts et Métiers.

Grand in-8, de 367 pages, avec 171 figures; 1902 (E. I.)..... 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.

BLANCHIMENT ET APPRÊTS

# TEINTURE ET IMPRESSION

PAR

**Ch.-Er. GUIGNET**,

Directeur des teintures aux Manufactures nationales des Gobelins et de Beauvais,

**F. DOMMER**,

Professeur à l'École de Physique et de Chimie industrielles de la Ville de Paris,

**E. GRANDMOUGIN**,

Chimiste, ancien Préparateur à l'École de Chimie de Mulhouse.

GR. IN-8, AVEC 368 FIG., ET ÉCH. DE TISSUS IMPRIMÉS; 1895 (E. I.). 30 FR.

# RÉSISTANCE DES MATÉRIAUX

Par **Aug. FÖPPL**, Professeur à l'Université technique de Munich.

TRADUIT DE L'ALLEMAND PAR **E. HAIN**, Ing. de l'École Polytechnique de Zurich.

GRAND IN-8, DE 489 PAGES, AVEC 74 FIG.: 1901 (E. I.)... 15 FR.

# CONSTRUCTION PRATIQUE des NAVIRES de GUERRE

Par **A. CRONEAU**,

Professeur à l'École d'application du Génie maritime.

TOME I : avec 305 fig. et un Atlas de 11 pl. in-4°; 1894..... 18 fr.

TOME II : avec 359 fig.; 1894..... 15 fr.

**LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS**

**PONTS SOUS RAILS ET PONTS-ROUTES A TRAVÉES  
MÉTALLIQUES INDÉPENDANTES.**

## **FORMULES, BARÈMES ET TABLEAUX**

**Par Ernest HENRY,**

Inspecteur général des Ponts et Chaussées.

UN VOLUME GRAND IN-8, AVEC 267 FIG.; 1894 (E. T. P.). 20 FR.

Calculs rapides pour l'établissement des projets de ponts métalliques et pour le contrôle de ces projets, sans emploi des méthodes analytiques ni de la statique graphique économie de temps et certitude de ne pas commettre d'erreurs).

**CHEMINS DE FER.**

## **EXPLOITATION TECHNIQUE**

PAR MM.

**SCHÖLLER,**

**FLEURQUIN,**

Chef adjoint des Services commerciaux  
à la Compagnie du Nord.

Inspecteur des Services commerciaux  
à la même Compagnie.

UN VOLUME GRAND IN-8, AVEC FIGURES: 1901 (E. I.). . . . . 12 FR.

## **TRAITÉ DES INDUSTRIES CÉRAMIQUES**

TERRES CUITES.

PRODUITS RÉFRACTAIRES. FAÏENCES. GRÈS. PORCELAINES.

**Par E. BOURRY,**

Ingénieur des Arts et Manufactures.

GRAND IN-8, DE 755 PAGES, AVEC 349 FIG.; 1897 (E. I.). 20 FR.

**RÉSUMÉ DU COURS**

DE

## **MACHINES A VAPEUR ET LOCOMOTIVES**

PROFESSÉ A L'ÉCOLE NATIONALE DES PONTS ET CHAUSSÉES,

**Par J. HIRSCH,**

Inspecteur général honoraire des Ponts et Chaussées.  
Professeur au Conservatoire des Arts et Métiers.

2<sup>e</sup> édition. Gr. in-8 de 510 p. avec 314 fig.; 1898 (E. T. P.). 18 fr.

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS

## LE VIN ET L'EAU-DE-VIE DE VIN

Par **Henri DE LAPPARENT**,

Inspecteur général de l'Agriculture.

INFLUENCE DES CÉPAGES, DES CLIMATS, DES SOLS, ETC., SUR LA QUALITÉ DU VIN, VINIFICATION, CUVERIE ET CHAIS, LE VIN APRÈS LE DÉCUVAGE, ÉCONOMIE, LÉGISLATION.

GR. IN-8 DE XII-533 P., AVEC 111 FIG. ET 28 CARTES; 1895 (E. I.) 12 FR.

## TRAITÉ DE CHIMIE ORGANIQUE APPLIQUÉE

Par **A. JOANNIS**,

Professeur à la Faculté des Sciences de Bordeaux,  
Chargé de cours à la Faculté des Sciences de Paris.

DEUX VOLUMES GRAND IN-8; 1896 (E. I.).

TOME I: 688 p., avec fig.; 1896. 20 fr. | TOME II: 718 p., avec fig. 1896. 15 fr.

## MANUEL DE DROIT ADMINISTRATIF

SERVICE DES PONTS ET CHAUSSÉES ET DES CHEMINS VICINAUX,

Par **G. LECHALAS**, Ingénieur en chef des Ponts et Chaussées.

DEUX VOLUMES GRAND IN-8, SE VENDANT SÉPARÉMENT (E. T. P.).

TOME I; 1889; 20 fr. — TOME II: 1<sup>re</sup> partie; 1893; 10 fr. 2<sup>e</sup> partie; 1898; 10 fr.

## MACHINES FRIGORIFIQUES

PRODUCTION ET APPLICATIONS DU FROID ARTIFICIEL,

Par **H. LORENZ**,

Ingénieur, Professeur à l'Université de Halle.

TRADUIT DE L'ALLEMAND AVEC L'AUTORISATION DE L'AUTEUR, PAR

**P. PETIT**,

Prof<sup>r</sup> à la Faculté des Sciences de Nancy,  
Directeur de l'École de Brasserie.

**J. JAQUET**,

Ingénieur civil.

Grand in-8 de ix-186 pages, avec 131 figures; 1898 (E. I.)... 7 fr.

## COURS DE GÉOMÉTRIE DESCRIPTIVE

ET DE GÉOMÉTRIE INFINITÉSIMALE,

Par **Maurice D'OCAGNE**,

Ing<sup>r</sup> et Prof<sup>r</sup> à l'École des Ponts et Chaussées, Répétiteur à l'École Polytechnique.

GR. IN-8, DE XI-428 P., AVEC 340 FIG.; 1896 (E. T. P.)... 12 FR

**LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS**

LES ASSOCIATIONS OUVRIÈRES  
**ET LES ASSOCIATIONS PATRONALES,**

**Par P. HUBERT-VALLEROUX,**  
Avocat à la Cour de Paris, Docteur en Droit.

GRAND IN-8 DE 361 PAGES; 1899 (E. I.)..... 10 FR.

**TRAITÉ DES FOURS A GAZ**  
**A CHALEUR RÉGÉNÉRÉE.**

DÉTERMINATION DE LEURS DIMENSIONS.

**Par Friedrich TOLDT,**

Ingénieur, Professeur à l'Académie impériale des Mines de Leoben.

TRADUIT DE L'ALLEMAND SUR LA 2<sup>e</sup> ÉDITION REVUE ET DÉVELOPPÉE PAR L'AUTEUR,

**Par F. DOMMER,**

Ingénieur des Arts et Manufactures.

Professeur à l'École de Physique et de Chimie industrielles de la Ville de Paris.

Un volume grand in-8 de 392 pages, avec 68 figures; 1900 (E. I.). 11 fr.

**ANALYSE INFINITÉSIMALE**  
**A L'USAGE DES INGÉNIEURS,**

**Par E. ROUCHÉ et L. LÉVY,**

2 VOLUMES GRAND IN-8, AVEC FIGURES (E. T. P.) :

TOME I : *Calcul différentiel*. VIII-557 pages, avec 45 figures; 1900..... 15 fr.

TOME II : *Calcul intégral*..... (Sous presse.)

**COURS D'ÉCONOMIE POLITIQUE**  
**PROFESSÉ A L'ÉCOLE NATIONALE DES PONTS ET CHAUSSÉES,**

**Par C. COLSON,**

Ingénieur en chef des Ponts et Chaussées, Conseiller d'État.

TROIS BEAUX VOLUMES GRAND IN-8, SE VENDANT SÉPARÉMENT (E. T. P.) :

TOME I : *Exposé général des Phénomènes économiques. Le travail et les questions ouvrières*. Volume de 600 pages; 1901..... 10 fr.

TOMES II et III..... (Sous presse.)

**LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS.**

QUAI DES GRANDS-AUGUSTINS, 55, A PARIS (6<sup>e</sup>).

Envoi franco dans l'Union postale contre mandat-poste ou valeur sur Paris.

# 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 :

## LES PHOTOTYPES SUR PAPIER AU GÉLATINOBROMURE,

Par F. QUÉNISSET.

In-18 jésus, avec figures et 1 planche spécimen; 1901..... 1 fr. 25 c.

## LES AGRANDISSEMENTS,

Par G. GUILLON.

In-18 jésus, avec figures; 1901..... 2 fr. 75 c.

## A B C DE LA PHOTOGRAPHIE MODERNE,

Par W.-K. BURTON.

5<sup>e</sup> édition. Traduction sur la 12<sup>e</sup> édition anglaise, par G. HUBERSON.

In-18 jésus, avec figures; 1901..... 3 fr.

## LA PHOTOGRAPHIE DES COULEURS,

PAR LA MÉTHODE INTERFÉRENTIELLE DE M. LIPPMANN,

Par A. BERGET.

2<sup>e</sup> édition, entièrement refondue. In-18 jésus, avec fig.; 1901... 1 fr. 75 c.

## FABRICATION DES PLAQUES AU GÉLATINOBROMURE,

Par BURTON. — Traduction par HUBERSON.

In-18 jésus, avec figures; 1901..... 0 fr. 50 c.

## REPRODUCTION DES GRAVURES, DESSINS, PLANS,

MANUSCRITS,

Par A. COURRÈGES, Praticien.

In-18 jésus, avec figures; 1900 ..... 2 fr.

## LA PHOTOGRAPHIE. TRAITÉ THÉORIQUE ET PRATIQUE,

Par A. DAVANNE,

2 beaux volumes grand in-8, avec 234 fig. et 4 planches spécimens ... 32 fr.

Chaque volume se vend séparément..... 16 fr.

## LES AGRANDISSEMENTS PHOTOGRAPHIQUES,

Par A. COURRÈGES, Praticien.

In-18 jésus, avec 12 figures; 1901..... 2 fr.

**LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS.**

**TRAITÉ ENCYCLOPÉDIQUE DE PHOTOGRAPHIE,**

Par C. FABRE, Docteur ès Sciences.

4 beaux vol. grand in-8, avec 724 figures et 2 planches; 1889-1891... 48 fr

Chaque volume se vend séparément 14 fr.

Des suppléments destinés à exposer les progrès accomplis viennent compléter ce Traité et le maintenir au courant des dernières découvertes.

1<sup>er</sup> Supplément (A). Un beau vol. gr. in-8 de 400 p. avec 176 fig.; 1892. 14 fr.

2<sup>e</sup> Supplément (B). Un beau vol. gr. in-8 de 424 p. avec 221 fig.; 1897. 14 fr.

3<sup>e</sup> Supplément (C). Un beau vol. gr. in-8 de 400 pages; 1903..... 14 fr.

Les 7 volumes se vendent ensemble..... 84 fr.

**LA PHOTOGRAPHIE D'ART**

A L'EXPOSITION UNIVERSELLE DE 1900,

Par C. KLARY.

Grand in-8 de 88 pages, avec nombreuses illustrations et planches; 1901.....

6 fr. 50 c.

**LE MATÉRIEL PHOTOGRAPHIQUE,**

Par Georges MAURION.

Volume in-16 raisin de vi-68 pages; 1902..... 1 fr. 75 c.

**MANUEL DU PHOTOGRAPHE AMATEUR,**

Par F. PANAJOU,

Chef du Service photographique à la Faculté de Médecine de Bordeaux.

3<sup>e</sup> ÉDITION COMPLÈTEMENT REFONDUE ET CONSIDÉRABLEMENT AUGMENTÉE.

Petit in-8, avec 63 figures; 1899..... 2 fr. 75 c.

**TRAITÉ PRATIQUE DES TIRAGES PHOTOGRAPHIQUES,**

Par Ch. SOLLET.

Volume in-16 raisin de vi-240 pages; 1902..... 4 fr.

**LA PHOTOGRAPHIE ANIMÉE,**

Par E. TRUTAT,

Avec une Préface de M. MAREY.

Un volume grand in-8, avec 146 figures et 1 planche; 1899..... 5 fr.

**ESTHÉTIQUE DE LA PHOTOGRAPHIE.**

Un volume de grand luxe in-4 raisin, avec 14 planches et 150 figures. 16 fr.

**TRAITÉ PRATIQUE  
DE PHOTOGRAVURE EN RELIEF ET EN CREUX,**

Par Léon VIDAL.

In-18 jésus de xiv-445 p. avec 65 figures et 6 planches; 1900..... 6 fr. 50 c.

32406. — Paris, Imp. Gauthier-Villars, 55, quai des Grands-Augustins.

**MASSON & C<sup>ie</sup>, Éditeurs**  
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE  
120, Boulevard Saint-Germain, Paris (6<sup>e</sup>)  
P. n<sup>o</sup> 301.

EXTRAIT DU CATALOGUE (1)

(Septembre 1902)

# La Pratique Dermatologique

Traité de Dermatologie appliquée

Publié sous la direction de MM

**ERNEST BESNIER, L. BROCCQ, L. JACQUET**

Par MM. AUDRY, BALZER, BARBE, BAROZZI, BARTHÉLEMY, BENARD, ERNEST BESNIER  
BODIN, BROCCQ, DE BRUN, DU CASTEL, J. DARIER  
DEHU, DOMINICI, W. DUBREUILH, HÜDELO, L. JACQUET, J.-B. LAFFITTE  
LENGLET, LEREDDE, MERKLEN, PERRIN  
RAYNAUD, RIST, SABOURAUD, MARCEL SÉE, GEORGES THIBIERGE, VEYRIÈRES

4 forts volumes richement cartonnés toile, très largement illustrés de figures en noir et de planches en couleurs. En souscription jusqu'à la publication du tome IV . . . . . 150 fr.

**TOME I.** 1 fort vol. gr. in-8<sup>o</sup> avec 230 fig. en noir et 24 pl. en coul. 36 fr.

Anatomie et Physiologie de la Peau. — Pathologie générale de la Peau. — Symptomatologie générale des Dermatoses. — Acanthosis Nigricans. — Acnés. — Actinomycose. — Adénomes. — Alopecies. — Anesthésie locale. — Balanites. — Bouton d'Orient. — Brûlures. — Charbon. — Classifications dermatologiques. — Dermatitis polymorphes douloureuses. — Dermatophytes. — Dermatozoaires. — Dermites infantiles simples. — Ecthyma.

**TOME II.** 1 fort vol. gr. in-8<sup>o</sup> avec 168 fig. en noir et 21 pl. en coul. 40 fr.

Eczéma. — Electricité. — Eléphantiasis. — Epithélioma. — Eruptions artificielles. — Erythème. — Erythrasma. — Erythrodermes. — Esthiomène. — Favus. — Folliculites. — Furunculose. — Gale. — Gangrène cutanée. — Gerçures. — Greffe. — Hématodermites. — Herpès. — Hydroa vacciniforme. — Ichtyose. — Impétigo. — Kératodermie. — Kératose pileaire. — Langue.

**TOME III.** 1 fort vol. gr. in-8<sup>o</sup> avec 204 fig. en noir et 19 pl. en coul. 40 fr.

Lèpre. — Lichen. — Lupus. — Lymphadénie cutanée. — Lymphangiome. — Madura (pied de). — Mélanodermies. — Miliium et pseudo-Miliium. — Molluscum contagiosum. — Morve et Farcin. — Mycosis fongique. — Nævi. — Nodosités cutanées. — Œdème. — Ongles. — Maladie de Paget. — Papillomes. — Pelade. — Pellagre. — Pemphigus. — Perleche. — Phtiriase. — Pian. — Pityriasis, etc.

Sous presse : TOME IV

(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-Mémoires : I. Section de l'ingénieur. II. Section de biologiste. — Catalogue des ouvrages d'enseignement.

CHARCOT — BOUCHARD — BRISSAUD

BAHINSKI, BALLEZ, P. BLOCH, BOIX, BRAULT, CHANTEMESSÉ, CHARRIN, CHAUFFARD, COURTOIS-SUFFIT, DUTIL, GILBERT, GUIGNARD, L. GUINON, G. GUINON, HALLON, LAMY, LE GENDRE, MARFAN, MARIE, MATHIEU, NETTER, CÉTINGER, ANDRÉ PETIT, RICHARDIÈRE, ROGER, RUAULT, SOUQUES, THIBERGE, THOINOT, FERNAND WIDAL.

# Traité de Médecine

## DEUXIÈME ÉDITION

PUBLIÉ SOUS LA DIRECTION DE M<sup>x</sup>.

### BOUCHARD

Professeur à la Faculté de médecine de Paris,  
Membre de l'Institut.

### BRISSAUD

Professeur à la Faculté de médecine de Paris,  
Médecin de l'hôpital Saint-Antoine.

10 vol, gr. in-8°, av. fig. dans le texte. *En souscription.* 150 fr.

### TOME I<sup>er</sup>

1 vol. gr. in-8° de 845 pages, avec figures dans le texte. 16 fr.

**Les Bactéries**, par L. GUIGNARD, membre de l'Institut et de l'Académie de médecine, professeur à l'École de Pharmacie de Paris. — **Pathologie générale infectieuse**, par A. CHARRIN, professeur remplaçant au Collège de France, directeur du laboratoire de médecine expérimentale, médecin des hôpitaux. — **Troubles et maladies de la Nutrition**, par PAUL LE GENDRE, médecin de l'hôpital Tenon. — **Maladies infectieuses communes à l'homme et aux animaux**, par G.-H. ROGER, professeur agrégé, médecin de l'hôpital de la Porte-d'Aubervilliers.

### TOME II

1 vol. grand in-8° de 894 pages avec figures dans le texte. 16 fr.

**Fièvre typhoïde**, par A. CHANTEMESSÉ, professeur à la Faculté de médecine de Paris, médecin des hôpitaux. — **Maladies infectieuses**, par F. WIDAL, professeur agrégé, médecin des hôpitaux de Paris. — **Typhus exanthématique**, par L.-H. THOINOT, professeur agrégé, médecin des hôpitaux de Paris. — **Fièvres éruptives**, par L. GUINON, médecin des hôpitaux de Paris. — **Erysipèle**, par E. BOIX, chef de laboratoire à la Faculté. — **Diphtérie**, par A. RUAULT. — **Rhumatisme**, par CÉTINGER, médecin des hôpitaux de Paris. — **Scorbut**, par TOLLEMER, ancien interne des hôpitaux.

### TOME III

1 vol. grand in-8° de 702 pages avec figures dans le texte. 16 fr.

**Maladies cutanées**, par G. THIBERGE, médecin de l'hôpital de la Pitié. — **Maladies vénériennes**, par G. THIBERGE. — **Maladies du sang**, par A. GILBERT, professeur agrégé, médecin des hôpitaux de Paris. — **Intoxications**, par A. RICHARDIÈRE, médecin des hôpitaux de Paris.

### TOME IV

1 vol. grand in-8° de 680 pages avec figures dans le texte. 16 fr.

**Maladies de la bouche et du pharynx**, par A. RUAULT. — **Maladies du Pectomac**, par A. MATHIEU, médecin de l'hôpital Andral. — **Maladies du pancréas**, par A. MATHIEU. — **Maladies de l'intestin**, par COURTOIS-SUFFIT, médecin des hôpitaux. — **Maladies du péritoine**, par COURTOIS-SUFFIT.

### TOME V

1 vol. gr. in-8° avec fig. en noir et en coul. dans le texte. 18 fr.

**Maladies du foie et des voies biliaires**, par A. CHAUFFARD, professeur agrégé, médecin des hôpitaux. — **Maladies du rein et des capsules surrénales**, par A. BRAULT, médecin des hôpitaux. — **Pathologie des organes hématopoiétiques et des glandes vasculaires sanguines**, par G.-H. ROGER, professeur agrégé, médecin de l'hôpital de la Porte-d'Aubervilliers.

**TOME VI**

1 vol. grand in-8° de 612 pages avec figures dans le texte. **14 fr.**

**Maladies du nez et du larynx**, par A. RUault. — **Asthme**, par E. BRISAUD, professeur à la Faculté de médecine de Paris, médecin de l'hôpital Saint-Antoine. — **Coqueluche**, par P. LE GENDRE, médecin des hôpitaux. — **Maladies des bronches**, par A.-B. MARFAN, professeur agrégé à la Faculté de médecine de Paris, médecin des hôpitaux. — **Troubles de la circulation pulmonaire**, par A.-B. MARFAN. — **Maladies aiguës du poumon**, par NETTER, professeur agrégé à la Faculté de médecine de Paris, médecin des hôpitaux.

**TOME VII**

1 vol. grand in-8° de 550 pages avec figures dans le texte. **14 fr.**

**Maladies chroniques du poumon**, par A.-B. MARFAN, professeur agrégé à la Faculté de médecine de Paris, médecin des hôpitaux. — **Phtisie pulmonaire**, par A.-B. MARFAN. — **Maladies de la plèvre**, par NETTER, professeur agrégé à la Faculté de médecine de Paris, médecin des hôpitaux. — **Maladies du médiastin**, par A.-B. MARFAN.

**TOME VIII**

1 vol. grand in-8° de 580 pages avec figures dans le texte. **14 fr.**

**Maladies du cœur**, par ANDRÉ PETIT, médecin des hôpitaux. — **Maladies des vaisseaux sanguins**, par W. GERTINGER, médecin des hôpitaux.

## Traité de Physiologie

**J.-P. MORAT**

Professeur à l'Université de Lyon.

PAR

**Maurice DOYON**

Professeur agrégé  
à la Faculté de médecine de Lyon

5 vol. gr. in-8° avec fig. en noir et en couleurs. En souscription. **55 fr.**

- I. — **Fonctions d'innervation**, par J.-P. MORAT. 1 vol. gr. in-8°, avec 263 figures noires et en couleurs. . . . . **15 fr.**
- II. — **Fonctions de nutrition** : Circulation, par M. DOYON; Calorification, par P. MORAT. 1 vol. gr. in-8° avec 173 figures en noir et en couleurs. **12 fr.**
- III. — **Fonctions de nutrition (suite et fin)** : Respiration, excrétion, par J.-P. MORAT; Digestion, Absorption, par M. DOYON. 1 vol. gr. in-8°, avec 167 figures en noir et en couleurs. . . . . **12 fr.**

## Traité des Maladies de l'Enfance

PUBLIÉ SOUS LA DIRECTION DE MM.

**J. GRANCHER**

Professeur à la Faculté de médecine de Paris,  
Membre de l'Académie de médecine, médecin de l'hôpital des Enfants-Malades.

**J. COMBY**  
Médecin des hôpitaux.

**A.-B. MARFAN**  
Agrégré, Médecin des hôpitaux.

5 vol. grand in-8° avec figures dans le texte. . **90 fr.**

CHAQUE VOLUME EST VENDU SÉPARÉMENT

# Traité de Pathologie générale

Publié par **Ch. BOUCHARD**

Membre de l'Institut, Professeur 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, R. BLANCHARD, BOULAY, BOURCY, BRUN, CADIOU, CHABRIÉ, CHANTEMESSE, CHARRIN, CHAUFFARD, COURMONT, DEJERINE, PIERRE DELBET, DEVIC, DUCAMP, MATHIAS DUVAL, FÉRÉ, FRÉMY, GAUCHER, GILBERT, GLEY, GUIGNARD, LOUIS GUINON, J.-F. GUYON, HALLÉ, HÉNOQUE, HUGOUNENQ, LAMBLING, LANDOUZY, LAYERAN, LEBRETON, LE GENDRE, LÉJARS, LE NOIR, LERMOYER, LETULLE, LUBET-BARBOU, MARFAN, MAYOR, MÉNÉTRIER, NETTER, PIERRET, G.-H. ROGER, GABRIEL ROUX, RUFFER, RAYMOND, TRINIER, VUILLEMIN, FERNAND WIDAL.

6 volumes, en souscription jusqu'à la publication du tome VI. 420 fr.

## TOME I

1 vol. grand in-8° de 1018 pages avec figures dans le texte : 48 fr.

Introduction à l'étude de la pathologie générale. — Pathologie comparée de l'homme et des animaux. — Considérations générales sur les maladies des végétaux. — Pathologie générale de l'embryon. Tératogénie. — L'hérédité et la pathologie générale. — Predisposition et immunité. — La fatigue et le surmenage. — Les Agents mécaniques. — Les Agents physiques. Chaleur. Froid. Lumière. Pression atmosphérique. Son. — Les Agents physiques. L'énergie électrique et la matière vivante. — Les Agents chimiques : les caustiques. — Les intoxications.

## TOME II

1 vol. grand in-8° de 940 pages avec figures dans le texte : 48 fr.

L'infection. — Notions générales de morphologie bactériologique. — Notions de chimie bactériologique. — Les microbes pathogènes. — Le sol, l'eau et l'air, agents des maladies infectieuses. — Des maladies épidémiques. — Sur les parasites des tumeurs épithéliales malignes. — Les parasites.

## TOME III

1 vol. in-8° de 1400 pages, avec figures dans le texte, publié en deux fascicules : 28 fr.

Fasc. I. — Notions générales sur la nutrition à l'état normal. — Les troubles préalables de la nutrition. — Les réactions nerveuses. — Les processus pathologiques de deuxième ordre.

Fasc. II. — Considérations préliminaires sur la physiologie et l'anatomie pathologiques. — De la fièvre. — L'hypothermie. — Mécanisme physiologique des troubles vasculaires. — Les désordres de la circulation dans les maladies. — Thrombose et embolie. — De l'inflammation. — Anatomie pathologique générale des lésions inflammatoires. — Les altérations anatomiques non inflammatoires. — Les tumeurs.

## TOME IV

1 vol. in-8° de 749 pages avec figures dans le texte : 46 fr.

Evolution des maladies. — Sémiologie du sang. — Spectroscopie du sang. Sémiologie. — Sémiologie du cœur et des vaisseaux. — Sémiologie du nez et du pharynx nasal. — Sémiologie du larynx. — Sémiologie des voies respiratoires. — Sémiologie générale du tube digestif.

## TOME V

1 fort vol. in-8° de 1180 pages avec nombr. figures dans le texte : 28 fr.

Sémiologie du foie. — Pancréas. — Analyse chimique des urines. — Analyse microscopique des urines (Histo-bactériologique). — Le rein, l'urine et l'organisme. — Sémiologie des organes génitaux. — Sémiologie du système nerveux.

**TOME VI**

1 vol. grand in-8° avec figures dans le texte (sous presse)

Les troubles de l'intelligence. — Sémiologie de la peau. — Sémiologie de l'appareil visuel. — Sémiologie de l'appareil auditif. — Considérations générales sur le diagnostic et le pronostic. — Diagnostic des maladies infectieuses par les méthodes de laboratoire. — Cyto-diagnostic des épanchements séro-fibrineux. — Ponction lombaire. — Applications cliniques de la cryoscopie. — De l'élimination provoquée comme méthode du diagnostic. — Les rayons de Röntgen et leurs applications médicales. — Thérapeutique générale. — Hygiène.

**Traité de Physique Biologique**

publié sous la direction de MM.

**D'ARSONVAL**

Professeur au Collège de France  
Membre de l'Institut et de l'Académie  
de médecine.

**GARIEL**

Ingénieur en chef des Ponts et Chaussées  
Prof. à la Faculté de médecine de Paris  
Membre de l'Académie de médecine.

**CHAUVEAU**

Profes. au Muséum d'histoire naturelle  
Membre de l'Institut  
et de l'Académie de médecine.

**MAREY**

Professeur au Collège de France  
Membre de l'Institut  
et de l'Académie de médecine.

Secrétaire de la rédaction : M. WEISS

Ingénieur des Ponts et Chaussées  
Professeur agrégé à la Faculté de médecine de Paris

3 vol. in-8°. En souscription . . . . . 60 fr.

**TOME PREMIER.** 1 fort vol. in-8°, avec 591 figures dans le texte. . 25 fr.

Sous Presse : **Tome II**

**L'ŒUVRE MÉDICO-CHIRURGICAL**

*Dr CRITZMAN, directeur*

**Suite de Monographies cliniques**

**SUR LES QUESTIONS NOUVELLES**

*en Médecine, en Chirurgie et en Biologie*

Chaque monographie est vendue séparément. . . . . 1 fr. 25

Il est accepté des abonnements pour une série de 10 Monographies au prix payable d'avance de 10 fr. pour la France et 12 fr. pour l'étranger (port compris).

**DERNIÈRES MONOGRAPHIES PUBLIÉES**

- N° 27. **Traitements modernes de l'Hypertrophie de la Prostata**, par le D<sup>r</sup> E. DESNOS, ancien interne des hôpitaux.
- N° 28. **La Gastro-entérostomie**, par MM. ROUX et BOURGET, professeurs de l'Université à Lausanne.
- N° 29. **Les Ponctions rachidiennes accidentelles et les complications des plaies pénétrantes du rachis par armes blanches sans lésions de la moelle**, par le D<sup>r</sup> E. MATHIEU, médecin inspecteur de l'armée, ancien directeur et professeur au Val-de-Grâce.
- N° 30. **Le Ganglion Lymphatique**, par HENRI DOMINICI.

# Traité de Technique opératoire

CH. MONOD

PAR

J. VANVERTS

Professeur agrégé à la Faculté  
de médecine de ParisAncien interne lauréat des Hôpitaux  
de ParisChirurgien de l'Hôpital Saint-Antoine  
Membre de l'Académie de médecineChef de clinique à la Faculté  
de médecine de Lille2 forts vol. gr. in-8<sup>o</sup>, avec très nombreuses figures dans le texte.  
*En souscription.* . 35 fr.

## Les Difformités acquises de l'Appareil locomoteur

PENDANT L'ENFANCE ET L'ADOLESCENCE

Par le Dr E. KIRMISSON

Professeur de Clinique chirurgicale infantile à la Faculté de médecine  
Chirurgien de l'hôpital Trousseau1 vol. in-8<sup>o</sup> avec 480 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.  
Ces deux ouvrages constituent un véritable traité de Chirurgie orthopédique.

## Traité d'Hygiène

Par A. PROUST

Professeur d'Hygiène à la Faculté de Paris, Membre de l'Académie de médecine  
Inspecteur général des Services sanitaires.*Troisième édition revue et considérablement augmentée*

AVEC LA COLLABORATION DE

A. NETTER

et

H. BOURGES

Agrégé

Chef du laboratoire d'hygiène  
à la Faculté de médecine

Médecin de l'hôpital Trousseau

Ouvrage couronné par l'Institut et la Faculté de médecine

1 vol. in-8<sup>o</sup>, avec fig. et cartes pub. en 2 fasc. En souscription.. 18 fr.

## Traité de Chirurgie d'urgence

Par Félix LEJARS

Professeur agrégé, Chirurgien de l'hôpital Tenon.

TROISIÈME ÉDITION, REVUE ET AUGMENTÉE

1 vol. gr. in-8<sup>o</sup> de 1005 pages, avec 731 fig. dont 351 dessinées d'après  
nature, par le Dr DALEINE, et 172 photogr. origin. Relié toile. 25 fr.

**Manuel de Pathologie externe**, par MM. RECLUS, KIRMISSON, PEYROT, BOUILLY, professeurs agrégés à la Faculté de médecine de Paris, chirurgiens des hôpitaux. Édition complète illustrée de 720 figures. 4 volumes in-8°. . . . . 40 fr.  
Chaque volume est vendu séparément. . . . . 10 fr.

**Manuel pratique du Traitement de la Diphtérie (Sérothérapie, Tubage, Trachéotomie)**, par M. DEGUY, chef du laboratoire de la Faculté à l'hôpital des Enfants, et Benjamin WEILL, moniteur de tubage et de trachéotomie à l'hôpital des Enfants-Malades. Introduction par A.-B. MARFAN, professeur agrégé, médecin de l'hôpital des Enfants-Malades. 1 vol. in-8° broché, avec figures et photographies dans le texte . . . . . 6 fr.

**Les Maladies infectieuses**, par G.-H. ROGER, professeur agrégé, médecin de l'hôpital de la Porte-d'Aubervilliers. 1 vol. in-8° de 1520 pages publié en 2 fascicules avec figures . . . . . 28 fr.

**Précis d'Histologie**, par Mathias DUVAL, professeur à la Faculté de médecine de Paris, membre de l'Académie de médecine. *Deuxième édition, revue et augmentée*, illustrée de 427 figures dans le texte. 1 vol. gr. in-8° de 1020 pages . . . . . 18 fr.

**Traité élémentaire de Clinique thérapeutique**, par le Dr Gaston LYON, ancien chef de clinique médicale à la Faculté de médecine de Paris. *Quatrième édition revue et augmentée*. 1 fort volume in-8° de 1540 pages, cartonné toile. . . . . 25 fr.

**Les Maladies du cuir chevelu.** — I. Maladies séborrhéiques : **Séborrhée, Acnés, Calvitie**, par le Dr R. SABOURAUD, chef du laboratoire de la Ville de Paris à l'hôpital Saint-Louis, membre de la Société de Dermatologie. 1 volume in-8°, avec 91 figures dans le texte dont 40 aquarelles en couleurs . . . 10 fr.

**Nouveaux procédés d'Exploration.** *Leçons de Pathologie générale*, professées à la Faculté de médecine par Ch. ACHARD, agrégé, médecin de l'hôpital Tenon, recueillies et rédigées par MM. P. SAINTON et LÉPER. 1 vol. in-8°, avec figures en noir et en couleurs . . . . . 8 fr.

**Les Tics et leur traitement**, par Henry MEIGE et E. FEINDEL. Préface de M. le Professeur BRISSAUD. 1 vol. in-8° de 640 pages . . . . . 6 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,*

*Sous presse*

**Manuel de Bactériologie médicale**, par le Dr BERLIOZ, professeur à l'École de médecine de Grenoble, 1 vol.

*Derniers volumes publiés dans la Collection*

**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 de médecine de Paris, et E.-J. MASSELIN, médecin-vétérinaire. Ouvrage couronné par la Faculté de médecine. *Quatrième édition entièrement refondue*. 1 volume, avec figures en noir et en couleurs. . . . . 8 fr.

**Éléments de Physiologie**, par Maurice ARTHUS, chef de laboratoire à l'Institut Pasteur de Lille. 1 vol., avec figures. 8 fr.

**Manuel de Thérapeutique**, par le Dr BERLIOZ, professeur à l'École de médecine de Grenoble, avec préface du Professeur BOUCHARD. *Quatrième édition revue et augmentée*. 1 vol. . . . . 6 fr.

**Manuel de Pathologie interne**, par G. DIEULAFOY, professeur à la Faculté de médecine de Paris. *Treizième édition entièrement refondue et augmentée*. 4 vol. avec fig. en n. et en coul. 28 fr.

**Manuel d'Anatomie microscopique et d'Histologie**, par M. P.-E. LAUNGIS, professeur agrégé à la Faculté de médecine. Préface de M. le Professeur Mathias DUVAL. *Deuxième édition entièrement refondue*. 1 volume avec 261 figures . . . . . 8 fr.

**Éléments de Chimie physiologique**, par Maurice ARTHUS, professeur à l'Université de Fribourg (Suisse). *Quatrième édition revue et corrigée*. 1 volume, avec figures . . . . . 5 fr.

**Précis de Bactériologie clinique**, par le Dr R. WURTZ, professeur agrégé à la Faculté de médecine de Paris. *Deuxième édition revue et augmentée*. 1 volume, avec tableaux et figures. 6 fr.

**Précis d'Anatomie pathologique**, par M. L. BARD, professeur à la Faculté de médecine de Lyon. *Deuxième édition revue et augmentée*. 1 volume, avec 125 figures . . . . . 7 fr. 50

## Bibliothèque

## d'Hygiène thérapeutique

DIRIGÉE PAR

## Le Professeur PROUST

Membre de l'Académie de médecine, Médecin de l'Hôtel-Dieu,  
Inspecteur général des Services sanitaires.

*Chaque ouvrage forme un volume in-16, cartonné toile, tranches rouges,  
et est vendu séparément : 4 fr.*

Chacun des volumes de cette collection n'est consacré qu'à une seule maladie ou à un seul groupe de maladies. Grâce à leur format, ils sont d'un maniement commode. D'un autre côté, en accordant un volume spécial à chacun des grands sujets d'hygiène thérapeutique, il a été facile de donner à leur développement toute l'étendue nécessaire.

## VOLUMES PARUS

- L'Hygiène du Goutteux**, par le professeur PROUST et A. MATHIEU, médecin de l'hôpital Andral.
- L'Hygiène de l'Obèse**, par le professeur PROUST et A. MATHIEU, médecin de l'hôpital Andral.
- L'Hygiène des Asthmatiques**, par E. BRISSAUD, professeur agrégé, médecin de l'hôpital Saint-Antoine.
- L'Hygiène du Syphilitique**, par H. BOURGES, préparateur au laboratoire d'hygiène de la Faculté de médecine.
- Hygiène et thérapeutique thermales**, par G. DELFAU, ancien interne des hôpitaux de Paris.
- Les Cures thermales**, par G. DELFAU, ancien interne des hôpitaux de Paris.
- L'Hygiène du Neurasthénique**, par le professeur PROUST et G. BALLLET, professeur agrégé, médecin des hôpitaux de Paris. (*Deuxième édition.*)
- L'Hygiène des Albuminuriques**, par le Dr SPRINGER, ancien interne des hôpitaux de Paris, chef de laboratoire de la Faculté de médecine à la Clinique médicale de l'hôpital de la Charité.
- L'Hygiène du Tuberculeux**, par le Dr CHUQUET, ancien interne des hôpitaux de Paris, avec une introduction du Dr DAREMBERG, membre correspondant de l'Académie de médecine.
- Hygiène et thérapeutique des maladies de la Bouche**, par le Dr CRUET, dentiste des hôpitaux de Paris, avec une préface de M. le professeur LANGELOUX, membre de l'Institut.
- Hygiène des maladies du Cœur**, par le Dr VAQUEZ, professeur agrégé à la Faculté de médecine de Paris, médecin des hôpitaux, avec une préface du professeur POTAIN.
- Hygiène du Diabétique**, par A. PROUST et A. MATHIEU.
- L'Hygiène du Dyspeptique**, par le Dr LINOSSIER, professeur agrégé à la Faculté de médecine de Lyon, membre correspondant de l'Académie de médecine, médecin à Vichy.

*Sous presse :*

**Hygiène du Larynx, du Nez et des Oreilles**, par M. le Dr LUBET BARBON,

**Traité**

DE

**Chimie industrielle**Par **R. WAGNER** et **F. FISCHER****QUATRIÈME ÉDITION FRANÇAISE ENTIÈREMENT REFOUDUE**

Rédigée d'après la quinzième édition allemande

par le **D<sup>r</sup> L. GAUTIER***2 vol. grand in-8° avec de nombreuses figures dans le texte*En souscription. . . . . **30 fr.**

A l'apparition du Tome II, le prix de l'ouvrage sera porté à 35 francs.

Dans cette quatrième édition, l'ouvrage a subi un remaniement si complet et si profond qu'on peut le considérer comme un livre nouveau, absolument au niveau des progrès de la science et répondant de la manière la plus complète aux besoins de l'industrie chimique actuelle. Tous les perfectionnements de la chimie technologique y sont exposés avec tous les développements qu'ils comportent et afin de rendre encore plus facile l'intelligence du texte, de nombreuses figures nouvelles ont été introduites.

Ainsi refondue et mise au courant, nous espérons que la nouvelle édition française de la *Chimie industrielle* recevra de la part du public un accueil aussi favorable que celui qui a été fait aux éditions précédentes.

**Le Constructeur**, principes, formules, tracés, tables et renseignements pour l'établissement des *projets de machines* à l'usage des ingénieurs, constructeurs, architectes, mécaniciens, etc., par **F. Reuleaux**. *Troisième édition française*, par **A. Debize**, ingénieur des manufactures de l'Etat. 1 volume in-8° avec 184 figures. . . . . **30 fr.**

**Traité d'analyse chimique qualitative**, par **R. Frésenius**. Traité des opérations chimiques, des réactifs et de leur action sur les corps les plus répandus, essais au chalumeau, analyse des eaux potables, des eaux minérales, du sol, des engrais, etc. Recherches chimico-légales, analyse spectrale. *Dixième édition française* d'après la 16<sup>e</sup> édition allemande, par **L. Gautier**. 1 vol. in-8° avec grav. et un tableau chromolithographique . . . . . **7 fr.**

**Traité d'analyse chimique quantitative**, par **R. Frésenius**. Traité du dosage et de la séparation des corps simples et composés les plus usités en pharmacie, dans les arts et en agriculture, analyse par les liquors titrés, analyse des eaux minérales, des cendres végétales, des sols, des engrais, des minerais métalliques, des fontes, dosage des sucres, alcalimétrie, chlorométrie, etc. *Septième édition française*, traduite sur la 6<sup>e</sup> édition allemande, par **L. Gautier**. 1 vol. in-8° avec 251 grav. dans le texte . . . **16 fr.**

**Traité d'Analyse chimique quantitative par Electrolyse**, par **J. RIBAN**, professeur Chargé du cours d'Analyse chimique et maître de Conférences à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris. 1 volume grand in-8°, avec 96 figures dans le texte . . . . . **9 fr.**

**Manuel pratique de l'Analyse des Alcools et des Spiritueux**, par **Charles GIRARD**, directeur du Laboratoire municipal de la Ville de Paris, et **Lucien CUNIASSE**, chimiste-expert de la Ville de Paris. 1 volume in-8° avec figures et tableaux dans le texte. Relié toile . . . . . **7 fr.**

**Chimie Végétale et Agricole** (*Station de Chimie végétale de Meudon, 1883-1889*), par **M. BERTHELOT**, sénateur, secrétaire perpétuel de l'Académie des Sciences, professeur au Collège de France. 4 volumes in-8° avec figures dans le texte. . . . **36 fr.**

**Précis de Chimie analytique, Analyse qualitative, Analyse quantitative par liqueurs titrées, Analyse des gaz, Analyse organique élémentaire, Analyses et Dosages relatifs à la Chimie agricole, Analyse des vins, Essais des principaux minerais**, par **J.-A. MUL-LER**, docteur ès sciences, professeur à l'École supérieure des Sciences d'Alger. 1 volume in-12, broché. . . . . **3 fr.**

# Précis de Géographie économique

PAR MM.

**MARCEL DUBOIS**  
Professeur de Géographie coloniale  
à la Faculté des Lettres de Paris

**J.-G. KERGOMARD**  
Professeur agrégé d'Histoire  
et Géographie au Lycée de Nantes

## DEUXIÈME ÉDITION

entièrement refondue et mise au courant des dernières statistiques

AVEC LA COLLABORATION DE

**M. Louis LAFFITTE**  
Professeur à l'École de Commerce de Nantes

1 vol. in-8°. . . . . **8 fr.**

### On vend séparément :

La France, l'Europe. 1 vol. . . . . **6 fr.**  
L'Asie, l'Océanie, l'Afrique et les Colonies. 1 vol. . . . . **4 fr.**

Cette œuvre fera époque dans l'enseignement de la Géographie. Elle est la seule, à notre connaissance, en dehors des travaux suscités par la Société de Géographie commerciale, qui traite d'une façon principale cette branche de la géographie.  
(Bulletin de la Chambre de Commerce de Paris.)

OUVRAGES DE M. A. DE LAPPARENT

Membre de l'Institut, professeur à l'École libre des Hautes-Études.

# TRAITÉ DE GÉOLOGIE

QUATRIÈME ÉDITION ENTièrement REFOUDUE ET CONSIDÉRABLEMENT AUGMENTÉE  
3 vol. grand in-8°, avec nomb. fig. cartes et croquis . . . 35 fr.

- Abrégé de géologie.** *Quatrième édition, entièrement refondue.* 1 vol. in-16 de viii-293 pages avec 141 gravures et une carte géologique de la France en chromolithographie, cartonné toile . . . . . 3 fr.
- Notions générales sur l'écorce terrestre.** 1 vol. in-16 de 156 pages avec 33 figures, broché. . . . . 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
- 

## Guides du Touriste, du Naturaliste et de l'Archéologue

publiés sous la direction de M. Marcellin BOULE

Pour paraître en mai 1903 : LA SAVOIE

### VOLUMES PUBLIÉS

- Le Cantal,** par M. BOULE, docteur ès sciences, et L. FARGES, archi-  
viste-paléographe. 1 vol. avec 85 fig. et 2 cartes en coul.
- La Lozère,** par E. CORD, ingénieur-agronome, G. CORD, docteur en  
droit, avec la collaboration de M. A. VIRÉ, docteur ès sciences.  
1 vol. in-16 avec 87 fig. et 4 cartes en coul.
- Le Puy-de-Dôme et Vichy,** par M. BOULE, docteur ès  
sciences, Ph. GLANGEAUD, maître de conférences à l'Université de  
Clermont, G. ROUCHON, archiviste du Puy-de-Dôme, A. VERNIÈRE,  
ancien président de l'Académie de Clermont. 1 vol. avec 109 figures  
et 3 cartes en coul.
- La Haute-Savoie,** par MARC LE ROUX, conservateur du Musée  
d'Annecy. 1 vol. avec 105 fig. et 3 cartes en couleurs.

Chaque volume in-16, relié toile anglaise . . . . . 4 fr. 50

MISSION SAHARIENNE FOUREAU-LAMY

# D'Alger au Congo par le Tchad

Par F. FOUREAU

Lauréat de l'Institut.

1 fort volume in-8°, avec 170 figures reproduites directement d'après les photographies de l'auteur, et une carte en couleurs des régions explorées par la Mission.

Broché : 12 francs. — Richement cartonné : 15 francs.

## Traité de 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 412 p. avec 458 figures dans le texte.	12 fr.
FASCICULE II : Protozoaires et Phytozoaires. 1 vol. gr. in-8° de 452 p., avec 243 figures.	10 fr.
FASCICULE III : Arthropodes. 1 vol. gr. in-8° de 480 pages, avec 278 figures.	8 fr.
Ces trois fascicules réunis forment la première partie. 1 vol. in-8° de 1344 pages, avec 980 figures.	30 fr.
FASCICULE IV : Vers et Mollusques. 1 vol. gr. in-8° de 792 pages, avec 566 figures dans le texte.	16 fr.
FASCICULE V : Amphioxus. Tuniciers. 1 vol. gr. in-8° de 221 pages, avec 97 figures dans le texte.	6 fr.
FASCICULE VI : Vertébrés. (Sous presse).	

### PETITE BIBLIOTHÈQUE DE " LA NATURE "

**Recettes et Procédés utiles**, recueillis par Gaston TISSANDIER, rédacteur en chef de la *Nature*. Dixième édition.

**Recettes et Procédés utiles. Deuxième série : La Science pratique**, par Gaston TISSANDIER. Cinquième édition, avec figures dans le texte.

**Nouvelles Recettes utiles et Appareils pratiques. Troisième série**, par Gaston TISSANDIER. Quatrième édition, avec 91 figures dans le texte.

**Recettes et Procédés utiles. Quatrième série**, par Gaston TISSANDIER. Troisième édition, avec 38 figures dans le texte.

**Recettes et Procédés utiles. Cinquième série**, par J. LAFFARGUE, secrétaire de la rédaction de la *Nature*. Avec figures dans le texte.

Chacun de ces volumes in-18 est vendu séparément

Broché . . . . . 2 fr. 25 | Cartonné toile . . . . . 3 fr.

**La Physique sans appareils et la Chimie sans laboratoire**, par Gaston TISSANDIER, rédacteur en chef de la *Nature*. Septième édition des *Récréations scientifiques. Ouvrage couronné par l'Académie (Prix Montyon)*. Un volume in-8° avec nombreuses figures dans le texte. Broché, 3 fr. Cartonné toile, 4 fr.

# LA GÉOGRAPHIE

BULLETIN

DE LA

**Société de Géographie**

PUBLIÉ TOUS LES MOIS PAR

LE BARON HULOT, Secrétaire général de la Société

ET

M. CHARLES RABOT, Secrétaire de la Rédaction

---

ABONNEMENT ANNUEL : PARIS : 24 fr. — DÉPARTEMENTS : 26 fr.

ÉTRANGER : 28 fr. — Prix du numéro : 2 fr. 50

Chaque numéro, du format grand in-8°, composé de 80 pages et accompagné de cartes et de gravures nombreuses, comprend des mémoires, une chronique, une bibliographie et le compte rendu des séances de la Société de Géographie. Cette publication n'est pas seulement un recueil de récits de voyages pittoresques, mais d'observations et de renseignements scientifiques.

La chronique, rédigée par des spécialistes pour chaque partie du monde, constitue un résumé complet du *mouvement géographique* pour chaque mois.

---

# La Nature

REVUE ILLUSTRÉE

*des sciences et de leurs applications aux arts et à l'industrie*

DIRECTEUR : **Henri de PARVILLE**

**Abonnement annuel** : Paris : 20 fr. — Départements : 25 fr. →

Union postale : 26 fr.

**Abonnement de six mois** : Paris : 10 fr. — Départements : 12 fr. 50.

— Union postale : 13 fr.

Fondée en 1873 par GASTON TISSANBIER, la *Nature* est aujourd'hui le plus important des journaux de vulgarisation scientifique par le nombre de ses abonnés, par la valeur de sa rédaction et par la sûreté de ses informations. Elle doit ce succès à la façon dont elle présente la science à ses lecteurs en lui ôtant son côté aride tout en lui laissant son côté exact, à ce qu'elle intéresse les savants et les érudits aussi bien que les jeunes gens et les personnes peu familiarisées avec les ouvrages techniques ; à ce qu'elle ne laisse, enfin, rien échapper de ce qui se fait ou se dit de neuf dans le domaine des découvertes qui modifient sans cesse les conditions de notre vie.

---

Paris. — L. MARETHEUX, imprimeur, 1, rue Cassette. — 2840.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1