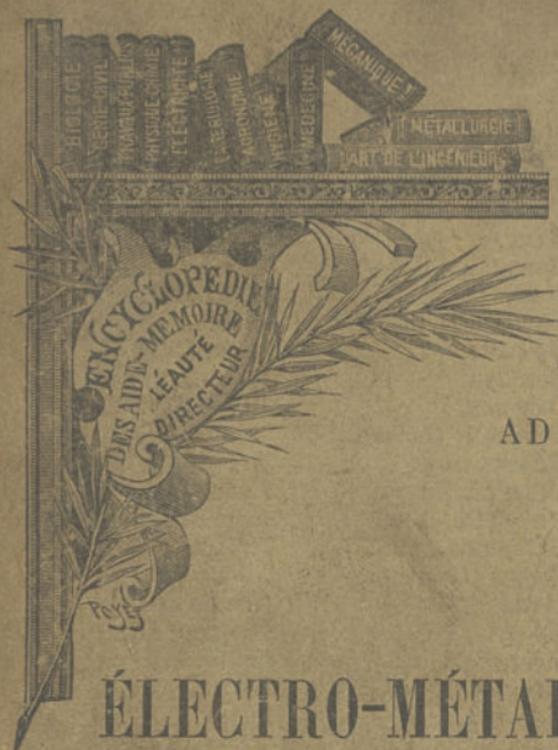


*Section de l'Ingénieur*

---



AD. MINET

---

# ÉLECTRO-MÉTALLURGIE

VOIE HUMIDE ET VOIE SÈCHE

PHÉNOMÈNES ÉLECTRO-THERMIQUES

GAUTHIER-VILLARS ET FILS

MASSON ET C<sup>ie</sup>

# ENCYCLOPÉDIE SCIENTIFIQUE DES AIDE-MÉMOIRE

COLLABORATEURS

## Section de l'Ingénieur

MM.	MM.	MM.
Alain-Abadie.	Garnier.	Margerie.
Alheilg	Gassaud.	Meyer (Ernest).
Ariès (Comm <sup>t</sup> ).	Gastine.	Michel-Lévy.
Armengaud jeune.	Gautier (Henri).	Minel (P.).
Arnaud.	Godard.	Minet (Ad.).
Barillot.	Gouilly.	Miron.
Bassot (C <sup>l</sup> ).	Grimaux.	Moëssard (C <sup>l</sup> ).
Baume-Pluvinel(dela).	Grouvelle (Jules).	Moissan.
Bérard (A.).	Guenez.	Moissenet.
Bergeron (J.).	Guye (C. Eug.).	Monnier.
Berthelot.	Guye (Ph.-A.).	Moreau (Aug.).
Bertin.	Guillaume (Ch.-Ed.).	Müller.
Bertrand (L.)	Guyou (Comm <sup>t</sup> ).	Niewenglowski (G. H.).
Biglia.	Hatt.	Naudin (Laurent).
Billy (Ed. de).	Hébert.	Ocagne (d').
Bloch (Fr.).	Hennebert (C <sup>l</sup> ).	Ouvrard.
Blondel.	Henriet.	Perrin.
Boire (Em.).	Hérisson.	Perrotin.
Bordet.	Hospitalier (E.).	Picou (R.-V.).
Bornecque.	Hubert (H.).	Poulet (J.).
Boucheron (H.).	Hutin.	Prud'homme.
Bourlet.	Jacométy.	Rateau.
Boursault (H.)	Jacquet (Louis).	Resal (J.).
Boussac (A.)	Jaubert.	Ricaud.
Candlot.	Jean (Ferdinand).	Rocques (X).
Caspari.	Launay (de).	Rocques-Desvallées.
Charpy (G.).	Laurent (H.).	Rouché.
Clugnet.	Laurent (P.).	Sarrau.
Croneau.	Laurent (Th.).	Sauvage.
Damour.	Lavergne (Gérard).	Schloësing fils (Th.).
Dariès.	Léauté (H.).	Schützenberger.
Defforges.	Le Chatelier (H.).	Seguela.
Delafond.	Lecornu.	Seyrig (T.).
Drzewiecki.	Lecomte.	Sidersky.
Dudebout.	Lefèvre (J.).	Sinigaglia.
Dufour.	Leloutre.	Sorel (E.).
Dumont.	Lenicque.	Trillat.
Duquesnay.	Le Verrier.	Urbain.
Durin.	Lindet (L.).	Vallier (Comm <sup>t</sup> ).
Dwelshauvers-Dery.	Lippmann (G.).	Vermand.
Fabre (Ch.).	Loppé.	Viaris (de).
Fabry.	Lumière (A.).	Vigneron.
Fourment.	Lumière (L.).	Vivet (L.).
Fribourg (C <sup>l</sup> ).	Madamet (A.).	Wallon (E.).
Frouin.	Magnier de la Source.	Widmann.
Gages (Cap.)	Marchena (de).	Witz (Aimé).

ENCYCLOPÉDIE SCIENTIFIQUE

DES

AIDE - MÉMOIRE

PUBLIÉE

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

*Ce volume est une publication de l'Encyclopédie  
scientifique des Aide-Mémoire ; F. Lafargue, ancien  
élève de l'École Polytechnique, Secrétaire général,  
169, boulevard Malesherbes, Paris.*

42163  
703

ENCYCLOPÉDIE SCIENTIFIQUE DES AIDE-MÉMOIRES

PUBLIÉE SOUS LA DIRECTION

DE M. LÉAUTÉ, MEMBRE DE L'INSTITUT.

---

# ÉLECTRO-MÉTALLURGIE

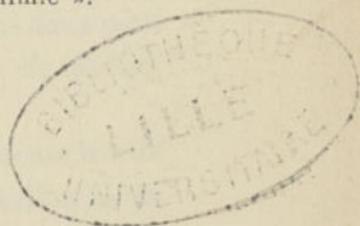
---

VOIE HUMIDE ET VOIE SÈCHE  
PHÉNOMÈNES ÉLECTRO-THERMIQUES

PAR

AD. MINET

Ingénieur-chimiste  
Directeur du Journal « L'Électrochimie ».



---

GAUTHIER-VILLARS ET FILS, | MASSON ET C<sup>ie</sup>, ÉDITEURS,  
IMPRIMEURS-ÉDITEURS | LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE  
Quai des Grands-Augustins, 55 | Boulevard Saint-Germain, 120  
(Tous droits réservés)



## AVANT-PROPOS

---

L'électro-chimie est la science qui, comme son nom l'indique, s'occupe des applications de l'électricité à la chimie.

On y observe deux classes de phénomènes bien distincts ; dans la première, le courant électrique agit comme agent de décomposition ; on fait alors de l'électrolyse ; dans la seconde l'électricité remplit principalement le rôle d'agent calorique et les réactions, qui entrent dans cette classe, sont désignées sous le nom de phénomènes électro-thermiques.

Dans l'un ou l'autre cas, les éléments traités peuvent se trouver à l'état de dissolution ou de fusion ignée.

D'où une nouvelle subdivision.

L'électrolyse a fait l'objet des recherches d'un grand nombre de savants qui ont essayé d'en établir la théorie ; mais, pour l'électro-chimie,

comme pour beaucoup d'autres sciences, la pratique a devancé la théorie, et on en compte déjà une foule d'applications industrielles.

Il serait difficile de traiter ces questions d'une manière à peu près complète dans un seul ouvrage ; aussi, devons-nous y consacrer quatre volumes, en réservant pour chacun d'eux un sujet spécial.

Voici sous quels titres ils seront présentés :

1° Théories de l'électrolyse ; constantes chimiques et électro-chimiques ; analyse électrolytique.

2° L'électro-chimie ; production électrolytique des composés chimiques.

3° L'électro-métallurgie ; voie humide et voie sèche ; phénomènes électro-thermiques.

4° Les fours électriques et leurs applications ; chauffage électrique ; arc voltaïque ; charbons électriques ; carbure de calcium et acétylène.

Toutefois, ces publications ne paraîtront pas dans l'ordre indiqué.

C'est par le troisième et le quatrième volumes que l'on commencera, en raison de l'actualité des questions qui se rattachent à l'électrométallurgie et aux fours électriques.

---

## DÉFINITION

---

Si l'on donne le nom d'*Électro-chimie* à la science qui traite des applications de l'électricité à la chimie, l'*Électro-métallurgie*, qui fait partie de cette science, désignera plus spécialement l'étude de l'extraction des métaux, de leur affinage, de la formation de leurs alliages et carbures, au moyen de l'agent électrique.

L'électro-métallurgie s'opère de deux manières : par *voie humide* et par *voie sèche*.

Les *méthodes par voie humide* ne comprennent qu'une classe de phénomènes, dits électrolytiques ; les matières y sont traitées à l'état de sel dissous et prennent le nom d'*électrolytes* ; l'électricité agit directement sur ces composés pour en opérer la décomposition.

Les *méthodes par voie sèche* sont basées sur le traitement de matières anhydres et amenées à l'état de fluidité par la fusion ; ce traitement

s'effectue soit par l'électrolyse, comme dans les procédés par voie humide, et les composés chimiques traités sont alors à fonction saline, soit au moyen de réactions d'un mode particulier, dites *réactions électro-thermiques*.

Dans ce dernier cas, l'électricité agit surtout comme agent calorique et remplit deux fonctions bien distinctes : en premier lieu, l'agent électrique, en vertu de sa propriété caractéristique qui est de pouvoir *accumuler dans un espace restreint une grande somme d'énergie*, élève à une très haute température le milieu ambiant et les matières qui doivent entrer en réaction ; ces dernières prennent alors un état de fluidité et même seulement de demi-fluidité, les rendant propres à réagir entre elles ; c'est encore l'électricité qui apporte la quantité de chaleur nécessaire au maintien et à l'achèvement de ces réactions.

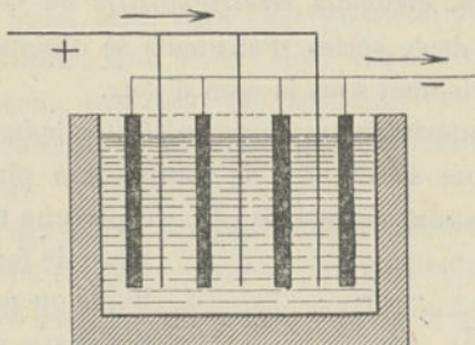
Les appareils employés dans les méthodes par voie sèche prennent le nom de *fours électriques*.

**Appareils électriques.** — Les appareils appliqués à l'*Électro métallurgie par voie humide*, se composent essentiellement (*fig. 1*) d'un vase en matière non conductrice de l'électricité (verre, porcelaine, grès, etc.) ou isolé du courant lors-

qu'un métal entre dans sa formation (cuve en bois, doublée intérieurement de plomb).

Ce vase a la forme d'un parallépipède, dont,

Fig. 1



en général, la hauteur est égale à une fois et demie et la longueur à deux fois la largeur.

Ce vase renferme la solution saline ou électrolyte, destinée à subir l'influence du courant électrique. Dans la solution plongent une série de lames ou plaques conductrices parallèles entre elles qui constituent les électrodes.

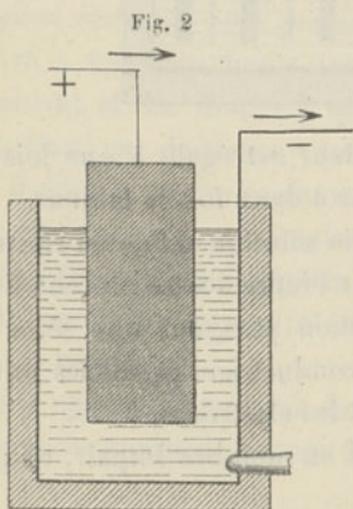
Ces dernières sont en nombre impair, en général.

Celles qui sont de rang impair amènent le courant dans l'électrolyte et prennent le nom d'*électrodes positives* ou *anodes*; celles de rang pair, par lesquelles s'échappe le courant, se nomment *électrodes négatives* ou *cathodes*.

Au moment de la décomposition de l'électrolyte, les éléments qui se portent aux anodes se nomment *éléments électro-négatifs* ou anions; et ceux qui se dégagent ou se déposent à la cathode, éléments *électro-positifs* ou *cathions*.

Ces deux sortes d'éléments se désignent indistinctement sous le nom d'*ions*.

Les appareils employés en *électro-métallurgie par voie sèche*, sont de composition plus simple. Ils sont constitués (*fig. 2*), par une cuve ou



vase, de forme cubique ou parallélépipédique en matière conductrice, métal ou charbon, qui remplit la fonction de cathode; vers le fond de la cuve se trouve disposé un trou de coulée, par où on retire les produits de l'électrolyse, qui

sont en général à l'état liquide, étant donnée la température élevée où s'opère la réaction.

Les matières contenues dans le vase sont portées à l'état de fusion, et maintenues en cet état

par le courant électrique qui est amené dans le bain électrolytique par des anodes en charbon disposées à la partie centrale de l'appareil.

Les dispositions que nous venons d'indiquer, aussi bien pour l'électro-métallurgie par voie humide que pour l'électro-métallurgie par voie sèche, subissent des modifications suivant le problème à résoudre et l'élément à recueillir.

Un des points les plus importants est la détermination pour chaque cas particulier de la surface des électrodes par rapport à l'intensité du courant, ou plus simplement de la *densité de courant*, c'est-à-dire de l'intensité rapportée à l'unité de surface des électrodes.

En électrolyse par voie humide cette densité est de 1 ampère environ par décimètre carré; avec la voie sèche, elle atteint communément 50 fois cette valeur, quand on fait de l'électrolyse, et plusieurs centaines de fois, dans les réactions électro-thermiques, où le courant électrique est quelquefois utilisé sous la forme d'arc voltaïque.

**Travaux électrolytiques et électro-thermiques.** — Dans tous phénomènes électrolytiques, que ce soit par dissolution ou par fusion

ignée, la somme d'énergie  $W$  apportée par le courant à l'électrolyte, se partage en deux : une partie  $V$  est employée à la ségrégation moléculaire proprement dite et se trouve ainsi transformée en énergie potentielle chimique, les éléments mis en liberté étant aptes, en se recombinaut, à restituer l'énergie perdue par le courant ; l'autre partie  $V_1$ , employé à vaincre la résistance de l'électrolyte, se manifeste par un dégagement de chaleur qui constitue la perte du système électrolytique.

On a donc :

$$W = V + V_1.$$

Ces différents travaux peuvent s'exprimer en fonction des constantes du courant et de l'électrolyte.

Soient :

- $E$ , la différence de potentiel aux électrodes, en volts ;
- $e$ , la force contre-électromotrice de décomposition (définie plus loin), en volts ;
- $I$ , l'intensité du courant, en ampères ;
- $R$ , la résistance de l'électrolyte, en ohms ;
- $g$ , l'accélération de la pesanteur ;
- $T$ , le temps, en secondes.

Les valeurs de  $W$ ,  $V$ ,  $V_1$ , seront ainsi exprimées en kilogrammètres.

$$W = \frac{EIT}{g}; \quad V = \frac{eIT}{g}; \quad V_1 = \frac{RI^2T}{g}$$

d'où

$$\frac{EIT}{g} = \frac{eIT}{g} + \frac{RI^2T}{g}.$$

Si l'on supprime les facteurs communs  $I, T, g$  on a l'expression simplifiée :

$$E = e + RI$$

dite *formule de régime* de l'électrolyte.

Cette formule ne se vérifie, surtout dans l'électrolyse par voie humide, qu'entre des limites de *densité* de courants très rapprochées.

Les travaux électriques dans les réactions *électro-thermiques*, se résument en une accumulation de calories qui s'exprime par la formule

$$W = \frac{EIT}{g} \text{ kilogrammètres}$$

$$W = \frac{EIT}{g \times j} \text{ grandes calories}$$

$j$  étant l'équivalent mécanique de la chaleur = 428,4.

**Lois générales de l'électrolyse.** — Ces lois s'appliquent à tous les modes électrolytiques; elles sont au nombre de trois et si elles ne se vérifient pas rigoureusement elles sont d'un grand secours, surtout au début de l'étude d'un système électrolytique; c'est à ce titre que nous les rappelons ici :

PREMIÈRE LOI. — *Loi de quantité.* Elle synthétise les lois de Faraday et de Becquerel.

Les travaux de Weber, Mascart (1881), Kohlrausch (1884), lord Rayleigh et Sedgwich en permettent un énoncé rigoureux.

« *Lorsqu'un électrolyte est traversé par une quantité d'électricité égale à 96 512 coulombs, la quantité des matières décomposées est représentée, en valeur absolue, par leurs poids moléculaires exprimés en grammes, avec cette condition que l'élément électro-négatif entre dans la formule chimique de l'électrolyte considéré avec un seul équivalent* ».

EXEMPLE : Si l'on fait passer un courant à travers plusieurs électrolytes, figurés par les formules chimiques, en équivalents :

Chlorure de sodium. . . . .	NaCl
Bichlorure d'étain . . . . .	SnCl <sup>2</sup>
Sesquichlorure d'aluminium. . . . .	Al <sup>2</sup> Cl <sup>3</sup>

et que la quantité d'électricité agissant sur chacun d'eux soit 96 512 coulombs, le poids des matières décomposées sera représenté par les formules électrolytiques :

Chlorure de sodium. . . . . NaCl

Bichlorure d'étain . . . . .  $\text{Sn}^{\frac{1}{2}}\text{Cl}$

Sesquichlorure d'aluminium, . . .  $\text{Al}^{\frac{2}{3}}\text{Cl}$

c'est-à dire que, tandis qu'il se dégagera dans chacun des voltamètres, au pôle positif, un équivalent de chlore exprimé en grammes, au pôle négatif seront mis en liberté un équivalent de sodium, un demi-équivalent d'étain, deux tiers d'équivalent d'aluminium.

D'une manière générale, si un électrolyte est représenté par la formule  $\text{M}^n\text{A}^p$ , M étant l'élément électro-positif, A l'élément électro-négatif, pour une quantité  $q = \text{IT}$  d'électricité, le poids des divers éléments mis en liberté seront au pôle positif

$$+ p = \text{A} \frac{q}{96\,512}$$

au pôle négatif

$$- p = \text{M}^{\frac{n}{p}} \frac{q}{96\,512}$$

On donne le nom d'*équivalent électro-chi-*

*mique* au rapport entre l'équivalent chimique exprimé en grammes de chaque élément et le terme 96 512 coulombs; en d'autres termes, l'équivalent électro-chimique est *la quantité de tout corps jouant le rôle d'élément électro-négatif, mis en liberté par un coulomb.*

En pratique, l'unité de quantité d'électricité est l'ampère-heure, soit 3 600 coulombs.

Le tableau suivant donne l'équivalent chimique et électro-chimique de la plupart des éléments dont nous aurons à nous occuper dans cet ouvrage, ainsi que leurs poids mis en liberté au pôle négatif par un ampère-heure (voir p. 17).

On remarque que pour tous les éléments, sauf l'or et l'aluminium, les chiffres inscrits à la quatrième colonne sont des multiples de ceux de la troisième; ils ont été obtenus en multipliant l'équivalent électro-chimique par le nombre de coulombs équivalant à un ampère-heure, soit 3 600.

Cela indique que les électrolytes d'où on extrait en général ces éléments, répondent à la formule MA, et que, pour un équivalent qui se dégage au pôle positif, il se dégage aussi un équivalent de métal au pôle négatif.

Les électrolytes d'où l'on retire l'or et l'alu-

## ÉQUIVALENTS ÉLECTRO-CHIMIQUES

Éléments	Équivalents		Poids déposé au pôle négatif par ampère-heure en grammes
	chimiques en grammes	électro-chimiques en milligrammes	
Oxygène . . . . .	8	0,083	//
Chlore. . . . .	35,5	0,368	//
Hydrogène . . . . .	1	0,0104	0,037
Or = (Au 2/3). . . . .	196,2	2,042	4,900
Platine . . . . .	98,5	1,026	3,494
Mercure . . . . .	100	1,036	3,730
Argent . . . . .	108	1,118	4,248
Cuivre. . . . .	31,75	0,329	1,184
Bismuth . . . . .	210	2,176	7,834
Étain . . . . .	59	0,611	2,200
Plomb. . . . .	103,5	1,072	3,859
Cobalt. . . . .	29,50	0,306	1,102
Nickel. . . . .	29,50	0,306	1,102
Fer. . . . .	28	0,290	1,044
Zinc . . . . .	32,50	0,337	1,313
Manganèse . . . . .	27,50	0,286	1,030
Aluminium (Al 2/3)	13,75	0,140	0,336
Magnésium . . . . .	12	0,131	0,472
Calcium . . . . .	20	0,207	0,745
Baryum . . . . .	68,50	0,711	2,560
Strontium . . . . .	43,75	0,453	1,631
Lithium . . . . .	7	0,073	0,263
Sodium . . . . .	23	0,239	0,860
Potassium . . . . .	39,1	0,406	1,462

minium, répondent au contraire à la formule chimique  $M^2A^3$ , et à la formule électrolytique, tirée de la première loi,  $M^{\frac{2}{3}}A$ ; c'est-à-dire que pour un équivalent mis en liberté au pôle positif, on ne recueille au pôle négatif que les deux tiers de l'équivalent de l'élément électro-positif, ou métal.

DEUXIÈME LOI. — *Loi de la force électromotrice de décomposition ou force contre-électromotrice.*

« *La force électromotrice de décomposition e varie avec chaque électrolyte; elle est indépendante des dimensions des électrodes et de la densité de courant; elle est proportionnelle à la somme des quantités de chaleur C absorbées par la décomposition de la molécule électrolytique et des réactions électrolytiques qui l'accompagnent* ».

Cette loi a donné lieu, de la part des savants, à de nombreuses discussions, qui trouveraient difficilement leur place ici, mais qui sont reproduites dans notre ouvrage qui traite des théories de l'électrolyse des sels en dissolution.

Nous en donnerons seulement une démonstration rapide: si l'on applique aux phénomènes électrolytiques le principe de la conservation de l'énergie et si l'on considère la quantité d'énergie absorbée par la ségrégation d'une molécule

électrolytique, et par les réactions électrolytiques, dites secondaires, qui peuvent l'accompagner, pendant l'action d'une quantité d'électricité égale à  $IT = 96\,512$  coulombs, on a évidemment

$$C = \frac{e IT}{g \times J} = \frac{e \times 96\,512}{9,8094 \times 428,4}$$

C étant la quantité de chaleur rapportée à un équivalent exprimé en grammes des éléments entrant en réactions.

D'où l'on a finalement les réactions

$$C = 22,96 e \quad e = 0,04355 C$$

donnant : la première, la valeur de la chaleur absorbée en fonction de la force contre-électromotrice qui, dans certains cas spéciaux, peut être calculée au moyen de la formule de régime  $E = e + RI$ ; la seconde, la valeur de la force contre-électromotrice en fonction de la quantité de chaleur qui peut se déterminer suivant la nature des réactions, si l'on se reporte aux tables de la thermo-chimie.

Comme exemple, nous donnons, dans le tableau de la p. 21, la chaleur de formation des chlorures métalliques et les forces contre-électromotrices correspondantes.

Nous avons choisi de préférence les chlorures,

parce que ce sont les sels pour lesquels la détermination des chaleurs de formation est la plus complète ; les chlorures sont, du reste, fréquemment employés en électro-chimie.

TROISIÈME LOI. — *Loi de Sprague.*

« Dans un mélange de plusieurs électrolytes, l'ordre de décomposition est fixé par la chaleur de formation des électrolytes en présence ; ce sont ceux dont la chaleur de formation est la plus faible qui se décomposeront les premiers. »

Cette loi est comme le corollaire de la précédente ; elle sert de bases aux méthodes d'analyses électrolytiques ; il est facile de concevoir en effet qu'on peut, avec quelques précautions, arriver à séparer certains métaux dont les sels se trouvent mélangés dans une solution.

Soit, par exemple, le cuivre et le zinc, en présence, à l'état de chlorures.

Nous savons, par le tableau ci-après, que, pour décomposer le chlorure de cuivre dissous, il faut un courant d'une force électromotrice d'au moins 1<sup>v</sup>,36 et que, pour la décomposition du chlorure de zinc, la valeur de la force électromotrice du courant doit être égale à 2<sup>v</sup>,46 au minimum.

Si l'on dispose un appareil électrolytique de

CHALEUR DE FORMATION DES CHLORURES  
 A L'ÉTAT DISSOUS

Éléments	Formules électrolytiques	Chaleur de formation en gr. calories	Force contre électro-motrice en volts
<i>1° à l'état dissous</i>			
Eau . . . . .	HO	34,5	1,50
Hydrogène . . . . .	HCl	39,3	1,72
Or . . . . .	Au 2/3Cl	9,1	0,397
Platine . . . . .	PtCl	20,9	0,910
Mercure . . . . .	HgCl	29,8	1,280
Argent . . . . .	AgCl	29,2	1,300
Cuivre . . . . .	CuCl	31,3	1,360
Étain . . . . .	SnCl	40,6	1,770
Plomb . . . . .	PbCl	39,2	1,710
Cobalt . . . . .	CoCl	47,4	2,070
Nickel . . . . .	NiCl	46,8	2,040
Fer . . . . .	FeCl	50	2,180
Zinc . . . . .	ZnCl	56,4	2,460
Manganèse . . . . .	MnCl	64	2,790
Aluminium . . . . .	Al <sub>2</sub> /3Cl	79,3	3,160
Ammonium . . . . .	(AzH) <sub>4</sub> Cl	72,7	3,460
Magnésium . . . . .	MgCl	93,5	4,080
Calcium . . . . .	CaCl	93,8	4,090
Strontium . . . . .	StCl	97,8	4,250
Lithium . . . . .	LiCl	101,9	4,450
Sodium . . . . .	NaCl	96,2	4,200
Potassium . . . . .	KCl	110,8	4,400
<i>2° à l'état solide</i>			
Aluminium . . . . .	Al <sub>2</sub> /3Cl	53,6	2,34
Magnésium . . . . .	MgCl	75,5	3,29
Calcium . . . . .	CaCl	85,1	3,71
Strontium . . . . .	StCl	92,3	4,02
Lithium . . . . .	LiCl	93,5	4,08
Sodium . . . . .	NaCl	97,3	4,24
Potassium . . . . .	KCl	105	4,58

façon que la différence de potentiel aux électrodes ne dépasse pas 2 volts, il est évident que le cuivre seul se déposera, le courant n'ayant pas une force électromotrice suffisante pour décomposer le sel de zinc.

On peut toujours amener la différence de potentiel à la valeur cherchée en faisant varier la densité du courant aux électrodes.

**Détermination de la différence de potentiel aux électrodes.** — La force contre-électromotrice étant déterminée, et la résistance de l'électrolyte connue, on peut calculer *a priori* la différence de potentiel aux électrodes, pour une intensité  $I$  du courant.

On remplacera, dans la formule de régime  $E = e + RI$ , les termes du second membre par leur valeur ; le calcul ne donnera qu'une valeur approximative de  $E$  ; mais cette approximation est bien suffisante en pratique et si, du reste, après avoir établi un appareil électrolytique, l'expérience accuse pour la valeur de  $E$  une valeur différente de celle qui était prévue, il suffira, pour ramener  $E$  à sa valeur normale, de faire varier l'intensité  $I$  du courant.

Les valeurs de  $E$  présentent du reste des variations considérables ; dans certaines électro-

lyses, lorsque, par exemple, l'anode est constituée par un métal semblable à celui qui doit se déposer, ce qui se présente dans l'affinage électrique, le terme  $e$  disparaît; car, dans ce cas, l'énergie absorbée par la décomposition de l'électrolyte est rigoureusement compensée par la reconstitution de quantités équivalentes d'électrolyte, au détriment de l'anode qui se dissout, et la formule de régime se réduit sensiblement à  $E = RI$ , surtout pour de faibles densités de courant.

Nous verrons que dans les revêtements métalliques ou galvanoplastie et l'affinage des métaux les valeurs de  $E$  oscillent entre 0,1 et 0,7 volt.

Lorsque l'anode est constituée par un élément inattaquable, comme le platine et le charbon, il faut appliquer la formule de régime qui prend cette forme

$$E = e + e_1$$

$e_1$  représentant le produit  $RI$ ; la force contre-électromotrice  $e$  reste sensiblement constante quelle que soit la densité de courant aux électrodes. Mais le facteur  $R$  subit de grandes variations avec cette densité, ce qui entraîne les variations de  $e_1$ .

Dans l'électrolyse des sels dissous, on n'emploie que des densités de courant relativement faibles; et la valeur de  $e_1$  excède rarement un volt.

Dans l'électrolyse par fusion ignée, les densités de courant étant très grandes, la valeur de  $e_1$  varie entre 3 et 5 volts ; elle est sensiblement égale à la force contre-électromotrice de l'électrolyte.

**Énergie dépensée pour la formation d'un kilogramme de métal.** — On admettra que le métal à extraire se trouve à l'état de chlorure ; que l'électrolyse par voie humide est appliquée à l'extraction des éléments compris dans les tableaux, entre l'or et l'aluminium ; et que l'on applique l'électrolyse par fusion ignée à l'extraction des métaux compris entre l'aluminium et le potassium. Nous supposerons que la différence de potentiel dans le premier cas, n'est supérieure que d'une unité à la force contre-électromotrice, inscrite à la quatrième colonne du tableau de la p. 21 ; et que, dans le second cas, la différence de potentiel est égale au double de la force contre-électromotrice.

Ainsi l'extraction du cuivre, du fer, du manganèse s'opérera, par voie humide, avec des différences de potentiel de valeurs respectives égales à  $2^v,36$  ;  $3^v,18$  ;  $3^v,79$  ; l'extraction de l'aluminium, du magnésium, du lithium, étant opérée par voie sèche, les valeurs respectives de la différence de potentiel seront  $4^v,68$  ;  $6^v,58$  ;  $8^v,16$ .

Si l'on adopte comme unité d'énergie le cheval-heure, la quantité d'énergie dépensée dans le bain pour la mise en liberté d'un kilogramme de métal sera donnée par l'expression :

$$W = \frac{E}{g \times 75 \times p} = \frac{E}{736p}$$

$p$  étant le poids, exprimé en kilogrammes, du métal déposé en une heure par un coulomb.  $\approx$  ampère

Voici le résultat du calcul, appliqué aux métaux des tableaux précédents.

*Électro-métallurgie par voie humide :*

$$E = e + 1$$

$e$  correspondant à la chaleur de combinaison des chlorures à l'état dissous.

Éléments	Chevaux-heure
Or . . . . .	0,35
Platine. . . . .	0,74
Mercure . . . . .	0,73
Argent. . . . .	0,72
Cuivre. . . . .	2,70
Étain . . . . .	1,88
Plomb . . . . .	0,95
Cobalt . . . . .	3,56
Nickel. . . . .	3,54
Fer . . . . .	4,16
Zinc . . . . .	3,59
Manganèse . . . . .	5,00

*Électro-métallurgie par voie sèche :*

$$E = 2e$$

*e* correspondant à la chaleur de combinaison des chlorures à l'état solide.

Éléments	Chevaux-heure
Aluminium . . . . .	19
Magnésium . . . . .	19
Calcium . . . . .	13,5
Strontium . . . . .	6,7
Lithium . . . . .	42
Sodium . . . . .	13,4
Potassium . . . . .	8,5

**Application des forces naturelles à l'électro métallurgie.** — Dans la plupart des applications de l'électro-métallurgie, les quantités d'électricité mises en jeu, étant considérables, nécessitent l'emploi de puissantes forces motrices.

Pour certains métaux, le coût de la force motrice est négligeable, alors même qu'on prendrait, comme source d'énergie, la machine à vapeur, tels les métaux rares comme le platine, l'or, ou relativement chers comme l'argent, le mercure, le bismuth, l'étain.

Pour d'autres, comme le plomb et les métaux usuels, bien que la quantité d'énergie à dépenser

ne soit pas considérable, l'application des forces naturelles, comme puissance motrice, est indispensable à une production économique.

Voici de combien est affecté le prix de revient d'un kilogramme de métal, suivant qu'on emploie la machine à vapeur ou les forces hydrauliques.

Les chiffres inscrits dans le tableau ci-dessous sont déduits des diverses installations, avec machines à vapeur ou forces naturelles, déjà existantes.

COUT DE L'ÉNERGIE DÉPENSÉE PAR LA PRODUCTION  
D UN KILOGRAMME DE MÉTAL

Éléments	Machine à vapeur	Forces naturelles
Plomb . . . . .	0,10	0,01
Cuivre . . . . .	0,27	0,03
Fer . . . . .	0,42	0,04
Nickel . . . . .	0,35	0,04
Cobalt . . . . .	0,35	0,04
Zinc . . . . .	0,36	0,04
Manganèse . . . . .	0,50	0,05
Aluminium . . . . .	1,90	0,21
Magnésium . . . . .	1,90	0,21
Lithium . . . . .	4,20	0,46
Sodium . . . . .	1 3/4	0,14

En fait, les usines d'électro-chimie, installées

pendant ces dernières années, disposent, dans leur ensemble, d'une puissance de plus de 20 000 chevaux, qui ont pu être installés sans grande difficulté, ni dépense excessive.

Notre pays est particulièrement favorisé pour les forces naturelles et possède un grand nombre de chutes d'eau d'un aménagement facile.

Nous donnerons ici quelques renseignements sur le coût du cheval-électrique-heure et les principaux centres d'installation hydrauliques.

*Coût d'une installation hydraulique.* — Dans les calculs qui précèdent, nous avons admis que le cheval-électrique-heure dépensé dans un électrolyte, revenait à 0<sup>fr</sup>,10 avec le moteur à vapeur et à 0<sup>fr</sup>,011 avec les forces naturelles; il reste à démontrer l'exactitude du dernier chiffre; celui qui se rapporte au moteur à vapeur étant généralement admis.

Envisageons le cas d'une usine électrolytique où l'énergie utile dans les bains est de 1 000 chevaux, fournis par trois dynamos d'une puissance électrique utile de 335 chevaux chacune.

Le rendement des machines électriques est de 85 centièmes au minimum; il faudra, pour les actionner, trois turbines d'une puissance motrice effective de 400 chevaux mécaniques; soit en totalité 1 200 chevaux.

Le rendement des turbines ne dépassant guère 75 centièmes, la puissance hydraulique nécessaire pour les actionner devra être de 1 600 chevaux.

Que coûte une installation appelée à répondre à ces desiderata : achat de la chute et des terrains ; construction du canal de dérivation ; installation des conduites d'eau, turbines, machines électriques ; bâtiments, etc. ?

Nous prenons comme modèle une chute d'eau de 100 mètres de hauteur, alimentée par un canal de dérivation d'un kilomètre.

Voici des chiffres moyens qui se rapportent à quelques installations semblables existant déjà :

*Dépenses de première installation*

Achat de la chute, des terrains, prix de la concession, rive- raineté, etc. . . . .	100 000 <sup>fr</sup>
Construction du canal . . . . .	200 000
Deux conduites. . . . .	50 000
Trois turbines à 200 chevaux-mé- caniques. . . . .	50 000
Trois machines-électriques (1 000 chevaux électriques) . . . . .	125 000
Bâtiments . . . . .	75 000
	<hr/>
	600 000 <sup>fr</sup>

Une telle installation doit s'amortir en 20 ans ;  
et si, au taux de l'amortissement, on ajoute 3 %

pour les frais d'entretien du matériel, cela constitue une dépense annuelle de 8 % des frais de première installation, soit 48 000 francs.

Quel sera le personnel nécessaire pour surveiller l'usine, en marche jour et nuit; personnel qui, en partie, sera occupé à la haute surveillance des fours électriques?

*Dépense annuelle*

2 gardiens du canal à 1 000 francs.	2 000 <sup>fr</sup>
2 chefs mécaniciens à 1 800 "	3 600
6 monteurs électriciens à 1 500 fr.	9 000
1 ingénieur-directeur . . . . .	6 000
	<hr/>
	20 600 <sup>fr</sup>

Récapitulons en ajoutant une somme de 11 400 francs comme imprévus.

Taux d'amortissement, entretien	
du matériel . . . . .	48 000 <sup>fr</sup>
Personnel dirigeant et surveillant.	20 600
Imprévus. . . . .	11 400
	<hr/>
	80 000 <sup>fr</sup>

Soit, pour une marche effective de 330 jours dans l'année, à 22 heures par jour, ce qui n'a rien d'excessif, une dépense de 242 francs par jour; 11 francs par heure; finalement une dépense de 0<sup>fr</sup>,011 par cheval-heure utile dans les bains. Le cheval-mécanique-heure entre dans ce dernier chiffre pour 0<sup>fr</sup>,0055.

*Les forces naturelles en France.* — La puissance électrique utilisée par les usines d'électrochimie est de 20 000 chevaux, soit presque le tiers de l'énergie dépensée en France pour les autres applications de l'électricité, comme l'éclairage et la transmission de l'énergie.

10 000 chevaux sont consacrés à l'aluminium dont 6 000 à La Praz, 4 000 à Saint-Michel de Maurienne.

L'usine de chlorate de potasse, par les procédés Gall et de Montlaur utilise 6 000 chevaux; l'électrolyse du chlorure de sodium et le traitement des minerais, 4 000 chevaux.

Il se crée en ce moment plusieurs usines pour la production du carbure de calcium; à Notre-Dame de Briançon et à Saint-Béron (Savoie), dont l'ensemble utilisera une force de 12 000 chevaux.

On peut citer comme localités où les forces naturelles sont d'une application facile: les Sorderettes (6 000 chevaux) l'Échaillon (6 000 chevaux) Pontamafrey (4 000 chevaux) dans la vallée de la Maurienne.

A Bellegarde, la chute du Rhône peut fournir 5 000 chevaux; la Valserine, 3 000 chevaux.

A Châtillon de Michaille (Ain), on peut faire trois installations; l'une de 1 000 chevaux sur

la Semine; deux sur la Valserine pouvant donner 4 000 chevaux.

On trouve 4 000 chevaux à Villelongue (Hautes-Pyrénées); 5 000 à Gabas (Basses-Pyrénées); 12 000 à Couplan (Hautes-Pyrénées).

On sait qu'il s'est créé une puissante société pour utiliser les forces du Rhône; l'énergie qui pourra être distribuée à Lyon sera au début de 12 000 chevaux, et pourra être portée dans la suite à 18 000 chevaux.

On dispose sur la Haute-Loue, près Pontarlier (Doubs), d'une puissance de 6 000 chevaux.

L'ensemble des chutes d'un aménagement facile représente une puissance de 100 000 chevaux.

M. Bergès, qui possède à Lancey une installation hydraulique modèle, d'une puissance de 3 000 chevaux, a fait un travail très intéressant qui indiquerait que la puissance hydraulique totale, rien que dans les Alpes Françaises, serait de *cinq millions* de chevaux.

Parmi les ingénieurs qui se sont intéressés aux forces naturelles et en ont provoqué et étendu l'application, il convient de citer MM. Hillairet, Chevrant, Thorrand, Boucher, Matussière, Corbière, Guillermet.

On voit que les applications de l'électro-chimie

présentent un double intérêt; à côté des progrès qu'elles apportent à l'industrie chimique, elles donnent une impulsion considérable à l'utilisation des forces naturelles, et créent pour le pays une nouvelle richesse industrielle.

---

...of the ...  
...of the ...  
...of the ...

...of the ...  
...of the ...  
...of the ...

...of the ...

...of the ...

...of the ...

...of the ...

...of the ...

...of the ...

...of the ...

...of the ...

# PREMIÈRE PARTIE

---

## ÉLECTRO-MÉTALLURGIE PAR VOIE HUMIDE

---

### CHAPITRE PREMIER

---

PREMIER GROUPE : CUIVRE, PLOMB, ARGENT,  
BISMUTH, CADMIUM, MERCURE

#### CUIVRE

L'électro métallurgie du cuivre s'applique à la solution de trois problèmes bien distincts : le *cuvrage galvanique*, ou recouvrement par le cuivre des autres métaux ou de matières rendues conductrices de l'électricité ; l'*affinage du cuivre* ; le *traitement des mattes et des minerais*.

Ces diverses opérations s'appuient sur un même principe : l'électrolyse d'un sel de cuivre,

le sulfate dans la majeure partie des cas, quelquefois le cyanure. La disposition des appareils, bacs ou cuves, qui reçoivent l'électrolyte, celles des électrodes diffèrent peu d'une méthode à l'autre ; seule, la nature des anodes varie. Tandis qu'on emploie dans les dépôts galvaniques des anodes en cuivre très pur ; dans l'affinage, les anodes renferment des impuretés dont les proportions atteignent jusqu'à 10 centièmes ; et dans le traitement des mattes ou minerais, la proportion de cuivre dans les anodes descend à 35 centièmes.

La différence de potentiel aux électrodes, qui est de  $0^v,3$  à  $0^v,5$ , dans le cuivrage galvanique, s'élève à  $0^v,7$  dans l'affinage et à 2 volts dans le traitement des minerais.

**Cuivrage galvanique. Cuivrage intermédiaire.** — Les dépôts ou revêtements métalliques sont souvent des opérations délicates ; les métaux ne sont pas aptes à se recouvrir mutuellement ; le cuivre est un de ceux qui fournissent les dépôts les plus adhérents ; aussi s'en sert-on comme d'un métal intermédiaire pour ensuite procéder au nickelage, à l'argenture et à la dorure d'objets qui ne pourraient pas subir directement ces trois opérations.

C'est dire que le cuivrage galvanique est la base même de la galvanisation.

Le cuivrage des objets qui recevront ultérieurement un autre métal doit se faire avec le plus grand soin et dans toutes les parties.

M. Fontaine conseille de retirer les objets du bain dès qu'ils sont cuivrés partout, de les gratter pour s'assurer de l'adhérence du précipité, de nettoyer les parties boursoufflées et de les frotter avec du tartre, puis de laver les pièces et de les remettre au bain.

Avant de recevoir la couche définitive d'or, d'argent ou de nickel, la pièce cuivrée ne doit pas être séchée, mais lavée à l'eau pure et portée au bain galvanique, sans un long séjour dans l'eau et encore moins dans l'air.

Les métaux qui reçoivent un cuivrage intermédiaire sont le zinc, la fonte et le fer.

*Cuivrage du zinc.* — Nous n'avons rien de particulier à dire sur la disposition du bac, qui a, généralement, la forme d'un parallépipède; nous savons que les anodes doivent être constituées par un métal très pur; elles doivent être disposées dans le bain de façon à bien envelopper l'objet à cuivrer.

Nous ne nous étendrons pas sur la préparation de la pièce à recouvrir qui doit être polie,

autant que possible, et exempte de matières grasses.

Le point le plus important se rapporte à la composition du bain.

M. Watt, de New-York, indique pour le cuivrage du zinc la composition suivante :

On dissout 230 grammes de sulfate de cuivre dans un litre d'eau chaude ; on ajoute à la solution refroidie de l'ammoniaque (densité 0,880) graduellement, en agitant bien jusqu'à ce que le précipité formé primitivement se dissolve dans un excès d'ammoniaque ; on verse alors une solution concentrée de cyanure de potassium jusqu'à disparition de la couleur bleue du sulfate ammoniacal de cuivre ; on laisse même un excès de cyanure ; et l'on emploie le bain à la température de 50 à 55° centigrades.

Avant d'être mises au bain, les pièces de zinc doivent être plongées dans un bain alcalin ; puis décapées dans de l'eau acidulée par l'acide sulfurique au vingtième.

M. Roseleur opère sur un mélange de bisulfite de soude, cyanure de potassium, acétate de cuivre, ammoniaque en dissolution et dont les proportions varient suivant la dimension des pièces à cuivrer.

M. Urguart emploie comme électrolyte un

cyanure double de cuivre et de potassium, avec un léger excès de cyanure de potassium.

M. Fontaine donne la préférence à la formule de M. Watt qui est la plus économique et donne un dépôt un peu plus rapide.

*Cuivrage de la fonte et du fer.* — On sait quelle délicatesse de forme présentent les moulages de fonte; malheureusement, l'oxydation rapide de ce métal vient rapidement altérer les contours des pièces moulées et leur retirer toute beauté artistique.

Pour les préserver de cette détérioration, il ne faut pas songer à la peinture, qui n'est guère artistique; le cuivre qui résiste mieux que la fonte à l'action de l'atmosphère est, tout indiqué comme préservatif; il conserve aux pièces de fonte leur aspect métallique et ne nuit pas à la précision des contours.

Un des plus anciens procédés de cuivrage de la fonte est dû au baron Ruolz, qui électrolysait une solution de cyanure double de cuivre et de potassium; il ne donne de bons résultats qu'avec des objets en fer ou acier très sain, et décapés d'une manière parfaite.

M. Oudry est arrivé à obtenir une couche de cuivre sur la fonte, d'une grande adhérence, en enduisant préalablement la fonte d'un vernis

plombaginé, et en déposant le cuivre par dessus.

Le vernis est composé de minium et de matières résineuses ; l'addition de la plombagine a pour but de rendre le mélange conducteur.

Le bain électrolytique est formé d'une solution saturée de sulfate de cuivre, renfermant 10 % d'acide libre.

M. Oudry a obtenu aussi un dépôt très tenace et d'une épaisseur atteignant 1 millimètre.

On conçoit que ce procédé, toutefois, ne peut s'appliquer qu'au cuivrage de grandes pièces.

Pour les pièces de faibles dimensions, le vernis résineux est remplacé par une peinture formée d'huile chaude et de poudre de cuivre en suspension.

Les objets enduits de cette peinture sont ensuite chauffés à l'étuve, puis brossés avec une brosse métallique et de la poussière de cuivre.

Après cette dernière opération, on les porte au bain de sulfate de cuivre.

M. Weill obtient le cuivrage directe de la fonte, en employant une liqueur consistant en du sulfate de cuivre, dissous dans un excès de tartrate de potasse ou de soude, alcalinisé par la soude caustique.

Le bain décape le fer en même temps qu'il le cuivre.

Les objets sont suspendus dans le bain par des fils de zinc ; ce qui constitue ainsi une pile et le courant se produit par la dissolution du zinc dans l'alcali.

Avec des bains semblables, dits alcalino-organiques, M. Weill dépose tous les métaux tels que nickel, cobalt, antimoine, étain, sur les autres métaux.

M. Gauduin commence le cuivrage des pièces de fonte dans des bains contenant des sels doubles de cuivre et de soude dont les acides sont organiques ; acides polybasiques ; tartrique, oxalique, succinique, citrique, etc., et acides analogues ; l'électrolyse s'opère entre 40 et 60° centigrades.

Quand la pièce a reçu sur toute sa surface une couche de cuivre suffisamment épaisse, pour ne plus craindre l'acide sulfurique, M. Gauduin continue l'électrolyse dans un bain au sulfate de cuivre.

M. Walem décape préalablement l'objet en fonte dans de l'acide sulfurique étendu ; il le lave à l'eau courante et le plonge dans une solution bouillante de potasse caustique.

Il emploie un bain à base de cyanure double de cuivre et de potassium, avec excès de cyanure de potassium et adjonction de tartrate d'ammoniaque.

Les dépôts obtenus par M. Walem résistent très bien à l'action du temps.

*Cuivrage de l'aluminium.* — Le recouvrement de l'aluminium par les autres métaux, y compris le cuivre, n'avait donné, jusqu'à ces derniers temps, que des résultats défectueux, attribués à la nature des bains employés qui corrodent l'aluminium et à la présence d'une pellicule d'alumine qui fait obstacle au contact parfait des surfaces métalliques.

M. Charles Margot a obtenu, toutefois, un dépôt adhérent de cuivre sur l'aluminium, en opérant de la manière suivante : l'objet à cuivrer est préalablement décapé dans une solution chaude de carbonate alcalin, soude ou potasse, de façon à rendre la surface striée et poreuse ; il est ensuite lavé à grande eau, soigneusement nettoyé et brossé ; puis on l'immerge pendant quelques instants dans une solution chaude et diluée de 1/10 à 1/20 d'acide chlorhydrique ; finalement, l'objet est plongé dans une solution peu concentrée et légèrement acide de sulfate de cuivre ; il se produit alors un dépôt très adhérent de cuivre qui peut être continué par le courant électrique.

L'aluminium cuivré peut ensuite parfaitement être nickelé, argenté ou doré.

M. Neesen a indiqué un procédé semblable au précédent, et qui est basé sur la prévision que l'aluminium à l'état naissant ou dans un état analogue serait susceptible de provoquer l'adhérence des autres métaux par précipitation de leurs solutions.

Suivant M. Neesen, une plaque d'aluminium trempée d'abord dans une solution de potasse caustique, et plongée, immédiatement après, dans une solution d'un sel d'argent se recouvre immédiatement d'une couche d'argent, suffisamment adhérente.

On obtient, par le même procédé, le dépôt du mercure, du plomb, du zinc, du cuivre, etc.

*Cuivrage des rouleaux d'impression.* — Cette opération a pour but de remplacer les rouleaux d'impression de cuivre massif par des rouleaux de fonte recouverts d'une couche de cuivre galvanique.

Les procédés qui ont donné les meilleurs résultats sont ceux de MM. Wilde et Schlumberger.

M. Wilde emploie d'abord un bain au cyanure de cuivre où le cylindre reçoit une première couche ; il en reçoit une deuxième dans un bain au sulfate de cuivre.

Avant de recevoir son revêtement, le rouleau

est chauffé à 80° ; pendant la galvanisation, le cylindre subit un mouvement de rotation qui met successivement en contact de la surface métallique de nouvelles couches d'électrolyte.

M. Schlumberger, après avoir décapé le cylindre à la manière ordinaire, le dépose pendant vingt-quatre heures dans un premier bain composé d'une solution de cyanure de potassium, carbonate de soude, sulfate de soude, sulfate de cuivre, où il subit l'influence du courant.

Après vingt-quatre heures, il est retiré, lavé à grande eau, puis frotté avec de la pierre ponce pulvérisée et lavé de nouveau avec une solution aqueuse de sulfate de cuivre contenant  $\frac{1}{300}$  en volume d'acide sulfurique.

Cela fait, on plonge le cylindre dans une solution alcaline, puis, finalement, dans un nouveau bain formé d'une solution de cyanure de potassium, ammoniacque, carbonate de soude, sulfate de soude, acétate de cuivre cristallisé.

Le cylindre est retourné une fois par jour pour rendre le dépôt uniforme ; le courant employé est tellement faible qu'il faut un mois pour que le dépôt atteigne 1 millimètre d'épaisseur.

*Cuivrage des corps non métalliques.* — Pour cuivrer les corps non métalliques, il faut d'abord les rendre bons conducteurs de l'électricité.

Hockin y arrive en les plongeant dans du collodion ioduré, puis en les immergeant dans une solution de nitrate d'argent, et en les exposant à la lumière pendant quelques secondes. On précipite l'argent à l'état métallique à l'aide d'un bain de protosulfate de fer acidulé à l'acide azotique et, finalement, on dépose le cuivre sur les objets au moyen d'une solution de sulfate de cuivre presque neutre.

En galvanoplastie, on emploie un grand nombre de moulages ; moulages en plâtre, à la cire, à la stéarine, à la gélatine, à la gutta-percha, toutes substances plutôt isolantes que conductrices de l'électricité, et qui ne pourraient recevoir un dépôt de cuivre qui reproduise leur empreinte, qu'après avoir été métallisées ; cette opération se fait en enduisant le moule de plombagine très finement pulvérisée et légèrement humectée.

On mélange quelquefois la plombagine pour la rendre plus conductrice avec de la poudre de zinc, de cuivre ou d'argent.

On forme les bains galvanoplastiques avec une solution acide de sulfate de cuivre, aux proportions de 250 grammes de sulfate, 40 grammes d'acide par litre d'eau.

L'intensité du courant est faible en commen-

çant et ne dépasse guère 100 ampères par mètre carré de surface de cathode ; mais quand le cuivre a atteint une certaine épaisseur, on peut aller jusqu'à 300 et même 500 ampères par unité de surface.

Une intensité de courant correspondant à 100 ampères par mètre carré, fournit en une heure un dépôt de 0,0134 millimètre ; c'est-à-dire qu'il faut soixante-dix heures environ pour obtenir un dépôt d'un millimètre.

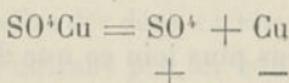
**Affinage du cuivre.** — Le cuivre du commerce, provenant de minerais de cuivre impurs, conserve certaines proportions d'impuretés ou de métaux étrangers comme le bismuth, le plomb, l'antimoine, l'étain, l'arsenic, le fer, le nickel, le cobalt, le zinc, l'argent, l'or et le platine.

Lorsque la proportion de ces éléments divers n'excède pas 10  $\%$ , le cuivre peut être affiné par l'électricité ; à cet effet, il est amené sous la forme de plaques de dimensions variables avec les procédés, mais dont la largeur est égale aux deux tiers environ de la hauteur ; l'épaisseur ne dépassant guère 2 centimètres.

Ces plaques sont introduites dans des bacs semblables à celui qui est représenté par la *fig. 1*, et

servent d'électrodes positives ou d'anodes, les électrodes négatives ou cathodes étant constituées par des plaques de cuivre pur.

Les bacs ou cuves reçoivent une solution d'un sel de cuivre, le sulfate généralement, qui est décomposé par le courant :



le cuivre se dépose en couches uniformes sur les cathodes ; le groupement moléculaire  $\text{SO}^+$  se porte vers les anodes et attaque le cuivre qui la constitue pour régénérer le sulfate de cuivre, de telle sorte que le travail électrolytique se résout en un transport du cuivre des anodes aux cathodes, et qu'il n'y a pas, à proprement parler, de force contre-électromotrice, aussi le travail du courant se réduit-il en un travail calorifique de l'expression

$$W = \frac{RI^2T}{g \times j}$$

R étant la résistance de l'électrolyte, et la formule de régime devient  $E = RI$  ; cette expression se vérifie assez rigoureusement pour de très faibles densités de courant.

Pour une disposition d'appareils et une densité de courant déterminées, la valeur de E change

avec la pureté des anodes ; moins ces dernières renferment d'impuretés et plus la densité de courant employée peut être grande.

Cette dernière quantité oscille entre 20 et 100 ampères par mètre carré ; et la différence de potentiel  $E$  varie suivant les procédés entre  $0^v,3$  et  $0^v,7$

Nous verrons plus loin ce que deviennent les impuretés.

Dans un travail récent qu'il a fait paraître dans les *Annales du Conservatoire des Arts et Métiers* <sup>(1)</sup>, M. U. Le Verrier a rappelé quelques données très intéressantes sur l'affinage du cuivre qui résument très bien cette question.

*Disposition des électrodes.* — Les anodes et les cathodes sont réunies en quantité (*fig. 1*) on les suspend à deux conducteurs qui longent la cuve d'un bout à l'autre. Le courant est amené dans le bain par toutes les anodes à la fois, et sort, après avoir traversé l'électrolyte, par toutes les cathodes.

Les anodes occupent les rangs impairs, les cathodes les rangs pairs.

---

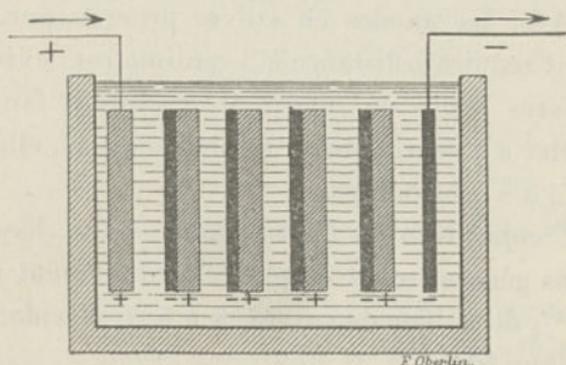
(1) U. LE VERRIER. — *Applications de l'Électrolyse à la métallurgie*. Gauthier-Villars et fils, éditeurs, quai des Grands-Augustins, 55, Paris.

De la première cuve le courant se rend à la seconde de même disposition que la première, et ainsi de suite dans toute la série des cuves qui sont dites *établies en tension*.

Nous ne citerons que pour mémoire une autre disposition, dans laquelle les plaques sont toutes isolées, sauf celles des deux extrémités.

Le courant, entrant par un bout de la cuve, sort de l'autre côté, après avoir traversé norma-

Fig. 3



lement toutes les plaques sur son passage (fig. 3).

Chaque plaque, sauf la première et la dernière, joue le rôle de cathode par une face et d'anode par l'autre.

Il ne semble pas que cette disposition ait fourni des résultats heureux ; nous donnons la préfé-

rence à la première, beaucoup plus répandue du reste.

*Distance des électrodes.* — Il y a intérêt à rapprocher les électrodes le plus possible, pour diminuer la résistance du bain R, et, par suite, la différence de potentiel aux électrodes ; mais on ne peut dépasser une certaine limite à cause des boues qui s'interposeraient entre les électrodes et offriraient un chemin direct au courant sans profit pour l'affinage.

Avec les anodes en cuivre presque pur, on peut réduire la distance à 3 centimètres ; avec les cuivres bruts de mauvaise qualité, il faut la porter à 7 centimètres ; le plus souvent, elle est de 4 à 5 centimètres.

*Composition de l'électrolyte.* — Les dissolutions généralement employées contiennent 15 à 20 % de sulfate de cuivre, 5 à 6 % d'acide sulfurique libre.

La présence de l'acide sulfurique favorise la pureté du dépôt ; mais en trop grand excès, cet acide retarderait la précipitation du cuivre, d'où une augmentation de dépense d'énergie.

La liqueur devant rester homogène et de composition constante, il convient de la maintenir en mouvement.

Pour assurer cette circulation les cuves sont

disposées en étages, et des siphons transvasent d'une manière continue le liquide de l'un dans l'autre, qui est ensuite ramené à la cuve supérieure au moyen d'une pompe.

M. Thoférn préconise la ventilation de l'électrolyte avant qu'il soit versé dans les bains ; cette aération faciliterait la précipitation au fond de la cuve des sulfates basiques provenant des impuretés du cuivre et même d'une partie du fer qui se péroxyde.

On peut aussi injecter de l'air directement dans les bacs ; mais à condition d'éviter une trop grande agitation du liquide ; Borchers a indiqué un appareil qui obvie à cet inconvénient. L'air n'est pas envoyé directement dans le bain, mais dans un tuyau recourbé, ouvert aux deux bouts, s'élevant du fond à la surface.

Dans ce tuyau pénètre un tube en verre terminé en pointe par lequel se fait l'insufflation ; les bulles d'air se mélangent au liquide contenu dans le tuyau, et il en résulte une sorte d'émulsion qui s'échappe du tuyau et le bain est ainsi aéré sans avoir à subir une violente agitation.

*Chauffage des bains.* — La température de l'atelier dans les affineries est de 16 à 20°. Siemens et Halske conseillent de chauffer les li-

queurs pour activer la précipitation de l'antimoine et du bismuth.

L'élévation de température diminue aussi la résistance du bain ; cette diminution très appréciable est de 2 % par degré centigrade (Kohlrausch).

*Densité du courant.* — D'après Sprague, on obtient encore de bons dépôts avec 300 ampères par mètre carré ; ce qui correspond à un accroissement d'épaisseur de  $\frac{36}{1\ 000}$  de millimètre à l'heure. Mais ces expériences étaient faites avec du cuivre pur.

Dans la plupart des affineries, montées au début en Europe, le régime variait entre 20 et 40 ampères par mètre carré.

Aux États-Unis, on marche souvent à 80 et 100 ampères par mètre carré.

*Énergie dépensée.* — M. le D<sup>r</sup> Elbs indique que la quantité d'énergie dépensée pour affiner une tonne de cuivre par jour, varie suivant la qualité du métal traité.

On dépense : 13 chevaux pour déposer une tonne de cuivre par jour, en partant d'un cuivre presque pur, à 99,6 %, par exemple :

22 chevaux avec un métal à . .	98 %
40 " " " " . .	95
66 " " " " . .	90

Ces chiffres ont été observés avec un courant de 20 ampères par mètre carré de surface de cathodes, lequel met cinq mois à former un dépôt de 10 millimètres d'épaisseur ; ils correspondent au minimum de travail moteur qu'on peut pratiquement dépenser.

Si l'on emploie des courants plus intenses, la rapidité du dépôt croît proportionnellement au nombre d'ampères, mais la force nécessaire pour déposer journellement une tonne croît en général dans des proportions plus grandes.

*Les corps étrangers.* — Au fur et à mesure que les anodes se désagrègent sous l'influence de l'électrolyse, les impuretés que contenait le cuivre sont mises en liberté.

Les métaux insolubles comme l'argent, l'or, le platine, se retrouvent à l'état libre dans les boues qui s'amassent au fond des cuves.

Ces boues renferment également le bismuth et le plomb qui sont attaqués, en même temps que le cuivre des anodes, par le groupement moléculaire ou anions ( $SO^3+O$ ) et précipitent à l'état de sulfates basiques ; l'étain se comporte de la même manière que le plomb et le bismuth.

Les corps solubles sont le fer, le nickel, le cobalt, le zinc ; leurs sulfates se mélangent à

l'électrolyte et l'altèrent peu à peu ; mais ils ne se déposent pas sur les cathodes tant qu'ils sont en quantité limitée et que la liqueur reste acide.

L'antimoine est en partie soluble et en partie insoluble sous la forme de sulfate basique ; ce corps est, avec l'arsenic et l'étain, un des premiers qui se précipiterait en même temps que le cuivre, et nuirait à sa qualité, lorsque la liqueur devient neutre.

Toutefois, comme l'étain provoque la précipitation de l'arsenic sous la forme de sels complexes, on a proposé d'en ajouter aux anodes pour traiter les cuivres arsenicaux.

*Régénération de la liqueur.* — On purifie l'électrolyte, lorsqu'il est trop chargé d'arsenic, d'antimoine ou de bismuth, en le filtrant à travers une couche d'oxyde de cuivre.

La solution se neutralise et l'on en achève la purification en la faisant passer sur de l'oxyde de fer fraîchement précipité.

On la débarrassera en partie du fer, en l'exposant à l'air, ou en y insufflant de l'air comprimé qui transformera le sulfate de protoxyde de fer en sulfate basique de sesquioxyde qui se précipite.

Quand la liqueur est très altérée, on la remplace par une solution nouvelle ; et on retire le

cuivre qu'elle renferme au moyen de l'électrolyse avec anodes insolubles.

*Traitement des boues.* — Les boues renferment l'or, l'argent, du cuivre, du plomb, de l'étain, de l'arsenic et de l'antimoine. On peut les faire passer directement à la coupellation; ou les refondre avec des produits plombeux, pour concentrer les métaux précieux dans le plomb obtenu et faire passer les autres éléments dans les mattes.

M. Thofern purifie les boues en dissolvant l'antimoine, le plomb et l'étain; à cet effet, il les suspend dans un panier, au milieu d'un bain de chlorure de fer, et les soumet à l'action d'un courant très faible.

*Prix de revient de l'affinage d'une tonne de cuivre.* — Pour établir le prix de revient, il faut tenir compte de plusieurs articles: 1° la force motrice qui, pour le dépôt d'une tonne par jour peut varier de quinze à quarante chevaux, suivant la densité de courant aux électrodes; on admet pour le prix du cheval-heure, 0<sup>fr</sup>,06 avec les machines à vapeur comme force motrice.

En admettant une marche de 20 heures par jour, cela entraîne une dépense de 18 francs par tonne lorsqu'on dépense 15 chevaux et 48 francs lorsque l'énergie dépensée est de 40 chevaux-journée.

2° L'amortissement du matériel, qui varie en raison inverse de la densité du courant et qui oscille dans la plupart des affineries connues entre 5 et 10 francs par tonne.

3° La main-d'œuvre, comprenant la surveillance des bains (5 à 10 francs), la fabrication des anodes (10 à 15 francs), celle des cathodes (5 à 7 francs), représentent en totalité une dépense à peu près égale à celle de la force motrice.

4° Frais généraux et intérêt du cuivre immobilisé pouvant s'élever à 20 francs environ par tonne.

M. Borchers donne, d'après M. Siemens, la comparaison suivante du prix de revient : 1° avec une densité de courant faible ; 2° avec une densité forte, le liquide étant chauffé.

Prix de revient de l'affinage d'une tonne de cuivre	30 ampères par mètre carré	100 ampères liquide chauffé
Coût de la force motrice (0 <sup>fr</sup> ,06 par cheval-heure) . . . . .	21 <sup>fr</sup>	38 <sup>fr</sup>
Main-d'œuvre . . . . .	38	19
Intérêt du cuivre immobilisé . . .	20	6
Amortissement des installations . .	10	5
Chauffage . . . . .	//	6
Régénération des liqueurs . . . .	5	//
	94 <sup>fr</sup>	74 <sup>fr</sup>

Aujourd'hui, le prix de revient en France, d'après M. Fontaine, serait au moins de 100 francs par tonne. Dans les grandes usines d'Amérique, il est inférieur à 50 francs.

Le traitement d'une tonne de mattes à 50 %, passée au Bessemer et à l'électrolyse coûte au plus 60 francs.

*Procédés divers.* — L'affinage du cuivre a fait l'objet d'un grand nombre d'études de la part de savants et d'ingénieurs. Peu après la découverte de la galvanoplastie, réalisée en 1838 par Jacobi, Smée reconnut l'importance de l'électrolyse appliquée à la métallurgie (1841 et 1851).

Un des premiers, Pattera (1867) fait connaître une méthode permettant de traiter les eaux cuivreuses de cémentation. Cette méthode consiste à remplir de morceaux de fonte une série de bacs en sapin, contenant la solution des sels de cuivre mélangés avec certaines proportions de sel marin. Les parties métalliques constituaient l'anode ; la cathode était formé de morceaux de coke.

Elkington (1871) propose l'extraction du cuivre des mattes cuivreuses. Les mattes étaient fondues et coulées en plaques. Elles étaient plongées ensuite dans une solution de sulfate de cuivre et servaient d'anodes.

Bientôt, grâce aux machines à courant continu *Gramme* et *Siemens*, les procédés d'affinage se répandent dans l'industrie ; et M. Fontaine, leur donne en France une grande impulsion.

M. Keith sépare le cuivre des résidus de fabrication du sulfate de cuivre qui renferment de 4 à 5 % de cuivre, argent, nickel, étain, zinc, antimoine, fer.

Il introduit du fer dans une solution de sulfate de cuivre acide, contenue dans des vases d'argile poreux et place ces vases dans d'autres récipients beaucoup plus grands qui contiennent la solution de cuivre et une feuille de cuivre. Le fer et le cuivre sont reliés métalliquement. On dilue de temps en temps la solution de sulfate de fer, en enlevant une partie et en la remplaçant par de l'eau.

Un établissement de Swansea exécute en grand, paraît-il, la séparation de l'or et de l'argent d'après ce procédé.

M. André (1877) extrait les métaux, tels que le nickel, le cobalt, le cuivre contenus dans les mattes, speiss, etc.

Il dispose, dans la dissolution de sulfate double de ces métaux, entre l'anode et la cathode, un cadre rempli de grenailles d'un métal plus électro-positif que les métaux contenus dans les

mattes, dont il veut éviter le dépôt sur la cathode.

Le procédé de M. André, comme celui de MM. Elkington et Keith, n'est pas, à proprement parler, un affinage, puisque le cuivre est retiré de mattes renfermant de grandes proportions d'impuretés et de métaux étrangers; c'est plutôt un traitement métallurgique dont la description devrait se trouver dans le chapitre du traitement des minerais ou mattes; si nous les rappelons ici, ainsi que quelques autres procédés qui vont suivre, c'est pour réunir en un seul paragraphe historique les principales méthodes d'électro-métallurgie du cuivre.

M. Goble (1878) grille les minerais sulfurés de cuivre de façon à les transformer en sulfates, qu'il dissout ensuite dans l'eau. Avant l'électrolyse, le fer qui pourrait renfermer la solution est précipité par la chaux.

MM. Blas et Miest (1881), ont imaginé un procédé qui est du domaine du traitement des minerais; ils électrolysent directement les sulfures de cuivre et de plomb naturels qu'ils disposent en anodes, après les avoir agglomérés par la chaleur et la pression combinées.

Ils prennent comme électrolyte, la solution d'un sel du métal à extraire, dont le radical

acide est capable de décomposer le sulfure. Ils emploient de préférence les nitrates.

M. Deligny (1881) propose une méthode pour le traitement des sulfures, analogue à celle de MM. Blas et Miest.

M. Marchese (1883), ingénieur à Gênes, réalise industriellement le traitement par l'électricité des mattes cuivreuses avec une méthode semblable à celle qu'avait préconisée Elkington. La particularité que présente le procédé de M. Marchese est que l'on peut traiter, dans son application, les *mattes de cuivre d'une teneur quelconque de fer*.

MM. Siemens et Halske (1887) ont adopté un mode de traitement des minerais de cuivre et de zinc au moyen de voltamètres à circulation et à *diaphragme poreux*.

Les procédés Marchese, Siemens et Halske, sont décrits plus loin avec quelques détails dans le paragraphe relatif au traitement des minerais ou mattes.

M. Hartmann, de Swensea, empêche la polarisation dans l'électrolyse des sels de cuivre avec anode insoluble, en faisant traverser le liquide par un jet d'anhydride sulfureux  $\text{SO}_2$  et en chauffant à la vapeur.

L'acide sulfureux se combine avec l'oxygène

devenu libre au pôle positif et forme de l'acide sulfurique qui remplit la fonction de dissolvant.

M. Rovello propose de précipiter le cuivre des eaux cuivreuses obtenues dans les traitements métallurgiques par voie humide, en formant avec la cuve électrolytique un grand élément Daniell, dont les lames négatives sont en tôle ou en fonte au lieu de zinc et sont séparées des anodes en cuivre par des cloisons poreuses.

MM. Siemens et Halske (1889) facilitent la dissolution du cuivre et du zinc, dans l'application de leur procédé de 1887, en rendant l'action électrolytique continue.

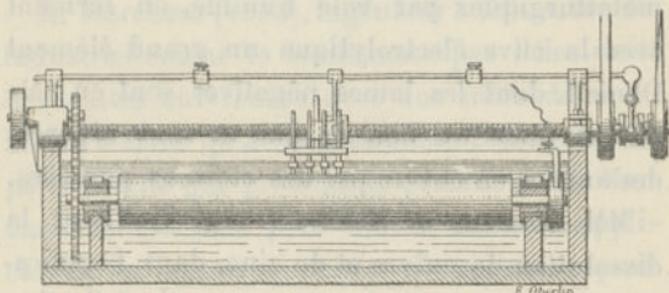
M. Gerrish Farmer emploie de préférence, pour l'obtention du métal en feuille, une cathode cylindrique rotative (50 tours par minute), recouverte d'un vernis isolant aux points où l'on veut éviter le dépôt ; ce qui détermine une ligne de rupture facile.

M. Ellmore a imaginé un procédé d'affinage du cuivre ou des mattes cuivreuses, semblable au précédent, en y apportant toutefois un perfectionnement.

Le dépôt formé sous le cylindre tournant est continu dans le procédé Ellmore ; en plus, le cuivre est laminé au fur et à mesure de sa for-

mation, molécule par molécule, pour ainsi dire, au moyen de galets en agate qui possèdent un mouvement de va-et-vient continué suivant la génératrice du cylindre (*fig. 4*).

Fig. 4



On obtient avec ce procédé des tubes de toute pièce ; M. Ellmore avait proposé de fabriquer des fils en formant le dépôt sur un mandrin creusé d'une rainure hélicoïdale dont les filets seraient protégés par un enduit isolant ; mais ce système n'a pas été appliqué.

D'après M. Titus Ulke, le procédé Ellmore ne donnerait pas les résultats qu'on en attendait ; les tubes seraient sujet à s'exfolier.

En France, ce procédé est appliqué cependant avec succès à l'usine de Dives, fondée par M. Secrétan, et les tubes qu'on y obtient sont très appréciés par la marine.

**Traitement des minerais ou mattes.** —

Cette partie de l'électro-métallurgie n'a pas encore pris une grande extension ; il ne paraît pas qu'on soit sorti jusqu'à ce jour de la période d'essai ; toutefois, certains procédés comme ceux de MM. Marchese, Siemens et Halske ont reçu un commencement d'application industrielle ; mais les résultats obtenus ne semblent pas encourageants.

Les minerais ou mattes de cuivre se traitent par deux méthodes principales : par électrolyse directe, les minerais à traiter remplissant fonction d'anodes, c'est la méthode de M. Marchese ; par dissolution préalable de ces minerais et électrolyse ultérieure, c'est le procédé Siemens et Halske.

*Électrolyse directe. Procédé Marchese.* — Ce procédé est comme une extension du procédé d'affinage, en ce sens que le cuivre brut ou cuivre renfermant au maximum 10 % d'impuretés qui, dans les méthodes d'affinage, est pris comme anodes, est remplacé par des mattes (sulfure double de fer et de cuivre) dont la teneur en cuivre n'excède pas 50 à 60 %.

1° Les minerais sulfurés de cuivre sont grillés incomplètement de manière à obtenir un mélange de sulfure, sulfate et oxyde.

2° Le produit du grillage est lessivé avec de l'eau acidulée qui dissout les oxydes ; les résidus insolubles qui contiennent les sulfures inattaqués et de l'oxyde de fer sont fondus et coulés en plaques.

3° La solution saline provenant du lessivage est électrolysée ; les plaques de mattes servant d'anodes.

4° La solution électrolytique, lorsqu'elle est appauvrie en cuivre, est passée à nouveau sur les minerais grillés.

5° Les métaux, sulfures et oxydes de l'anode, non attaqués, repassent au grillage avec du minerai ; ou séparément s'ils sont riches en argent.

L'électrolyse du sulfate de cuivre, dans ces conditions, ne s'opère pas à moins de 1<sup>v</sup>,50 de différence de potentiel aux électrodes ; le travail nécessaire à l'extraction d'une tonne de cuivre est au moins trois fois celui qui est suffisant pour l'affinage, cette dernière opération s'effectuant avec une différence de potentiel de 0<sup>v</sup>,5 seulement.

En pratique, on compte une dépense de 75 à 80 chevaux pour une production d'une tonne de cuivre par jour.

Cette dépense ne serait pas exagérée et le pro-

cédé serait économique, surtout si l'on employait comme force motrice des puissances hydrauliques, si l'opération marchait régulièrement; malheureusement, il n'en est pas ainsi et parmi les inconvénients de cette méthode, il en est qui, comme l'appauvrissement rapide des liqueurs, la désagrégation irrégulière des anodes, sont bien difficiles à éviter.

*Méthodes par dissolution des minerais et électrolyse séparées. Procédé Siemens et Halske.*

— On attaque la pyrite cuprofère par une dissolution de sulfate de sesquioxyde de fer légèrement acide et chauffée à 90°.

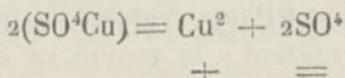
On a :



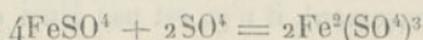
La liqueur qui renferme dès lors du sulfate de cuivre et du sulfate de protoxyde de fer est introduite dans un voltamètre à deux compartiments superposés et séparés par une cloison poreuse ou un diaphragme.

Le compartiment supérieur reçoit la cathode, le compartiment inférieur l'anode.

Au passage du courant, il se produit simultanément : la décomposition du sulfate du cuivre,



le cuivre se déposant sur la cathode ; et l'oxydation du sulfate de fer dans le compartiment où se trouve l'anode,



le réactif est ainsi régénéré.

L'anode est constituée par des lames de plomb, la cathode par une plaque de cuivre.

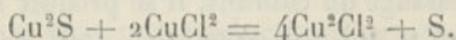
La différence de potentiel, étant donnée la réaction secondaire, ne dépasse guère 0<sup>v</sup>,7 ; et il faut 60 chevaux pour produire une tonne de cuivre en vingt-quatre heures.

Les frais de traitement n'excéderaient pas 260 francs par tonne de cuivre produit.

En pratique, on se heurte à de nombreuses difficultés : polarisation et usure rapide des anodes en plomb, détérioration des diaphragmes, dépôt de fer dans la liqueur.

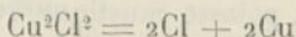
Ce procédé, essayé à Stolberg, ne paraît pas avoir donné de bons résultats.

*Procédé du D<sup>r</sup> Hæpfner.* — On emploie comme dissolvant du bichlorure de cuivre dissous dans du chlorure de calcium :

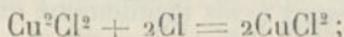


Mêmes dispositions d'appareils que dans le procédé précédent ; le cuivre se dépose dans

le compartiment de la cathode par l'électrolyse



et il se produit une réaction secondaire qui transforme le protochlorure de cuivre de la liqueur en bichlorure



le réactif est ainsi régénéré.

Théoriquement, la différence de potentiel devrait être de 0<sup>v</sup>,8 et la dépense en énergie pour le dépôt d'une tonne de cuivre par vingt-quatre heures ne devrait pas excéder 50 chevaux; en pratique, on dépense le double.

On retrouve les mêmes difficultés qu'avec le procédé Siemens et Halske.

Le système a été essayé sans succès à Schwarzenberg (Saxe), à Giessen et à Weidenan près Siegen.

#### PLOMB

**Dépôt galvanique.** — Il est difficile d'obtenir, au moyen d'un courant, un dépôt de plomb d'une certaine épaisseur; aussi le plombage galvanique est-il très peu répandu.

Voici la composition des électrolytes employés

le plus souvent : Premier mélange ; litharge 10 grammes, potasse caustique 100 grammes, eau 2 litres. Deuxième mélange ; solution d'acétate ou de nitrate de plomb dans l'eau.

On emploie comme anodes des plaques de plomb ; on enrichit les bains électrolytiques qui s'appauvrissent assez rapidement en ajoutant de la litharge lorsqu'on emploie le premier mélange, de l'acétate lorsque c'est le deuxième mélange qu'on utilise.

**Affinage.** *Procédés chimiques.* — Avec les procédés métallurgiques ordinaires, on n'obtient jamais un plomb pur, mais presque toujours des alliages de plomb avec les métaux qui se trouvaient dans les minerais, parmi lesquels il en est de précieux, comme l'argent, que l'on sépare à cause de leur valeur.

Il faut faire subir une série de réactions au plomb avant de le livrer au commerce. Parmi les métaux qui altèrent le plomb, le cuivre est celui qui s'élimine le plus facilement ; il forme avec le plomb un alliage plus difficilement fusible que le plomb qui, lorsqu'on fond le plomb d'œuvre, se rassemble à sa surface, et constitue le produit dénommé *abszug* qu'on enlève aisément du bain métallique.

Le fer, le nickel, le cobalt, le zinc sont éliminés sous forme d'oxydes au moyen de la vapeur surchauffée.

L'antimoine et l'arsenic qui se trouvent en assez grande quantité dans le plomb, se séparent lors de la fusion oxydante, effectuée en vue de l'extraction de l'argent et de l'or (coupellation) sous la forme d'un produit désigné sous le nom d'*abstrich*. La séparation du bismuth et du plomb réclame par la méthode chimique un travail long et compliqué; elle s'opère aisément dans l'affinage électrolytique.

*Procédés Électrolytiques : Méthode de Keith.*

— Elle est exploitée par l'*Électro Métal Refining Co* à New York, pour l'affinage du base bullion, produit brut du traitement au four à cuve des Minerais du Nevada, du Colorado, de la Californie, de l'Utah, de l'Arizona, etc.

Le base bullion contient 90 % à 95 % de plomb en moyenne; en voici une analyse :

Plomb. . . . .	96,36
Argent . . . . .	0,55
Cuivre. . . . .	0,31
Antimoine . . . . .	1,07
Arsenic . . . . .	1,22
Zinc . . . . .	0,49

Cet alliage est coulé en plaques de 0<sup>m</sup>,61 de longueur, 0<sup>m</sup>,38 de largeur et 0<sup>m</sup>,003 d'épais-

seur que l'on place dans des sacs de mousseline et qu'on emploie comme anodes, en les disposant dans un bac contenant une solution de sulfate de plomb dans de l'acétate de soude. Les cathodes sont constituées par des tôles de plomb pur.

Le résidu inattaqué de l'anode est recueilli dans les sacs de mousseline.

Le plomb raffiné, ainsi obtenu, aurait, d'après Keith, la composition suivante :

Plomb. . . . .	99,6
Argent . . . . .	0,000068
Cuivre . . . . .	0,0
Antimoine . . . . .	traces
Arsenic . . . . .	"
Zinc, fer. . . . .	0,0

Voici également le résultat d'une expérience effectuée par le D<sup>r</sup> Hampe qui employait comme électrolyte une solution d'acétate de plomb contenant 77<sup>gr</sup>,92 de métal par litre et acidulée avec 4 % d'acides acétique.

Le résidu recueilli dans les sacs de mousseline est séché, fondu au creuset avec du nitrate de soude et de borax.

L'or et l'argent restent inattaqués ; la scorie, contenant de l'antimoniate et de l'arséniate de soude, est traitée par l'eau chaude ; l'arséniate

se dissout et on le fait cristalliser pour l'employer à faire des couleurs, ou bien on le réduit par sublimation.

Composition	Métal brut	Métal raffiné	Résidu argentifère
Plomb . . . . .	98,7967	99,99207	23,97
Bismuth . . . . .	0,09376	0,00305	11,20
Cuivre . . . . .	0,37108	0,00060	14,44
Antimoine . . . . .	0,53641	0,00099	29,70
Argent . . . . .	0,25400	//	18,435
Étain . . . . .	0,00575	0,00041	traces
Nickel . . . . .	0,00730	//	0,090
Zinc . . . . .	0,00271	0,00198	1,800
Soufre . . . . .	0,00132	//	//
	100,00000	100,00000	99,625

L'antimoniate restant est réduit par le charbon dans des creusets; le fer, le cuivre, etc., que le résidu renferme ne sont pas récupérés.

La force électromotrice est d'environ 10 volts pour trente cuves; la densité de courant est de 20 ampères par mètre carré. Un courant de 2 000 ampères et de 0,33 dépose par cuve et par jour 200 kilogrammes de plomb; soit pour le dépôt d'une tonne de métal, une dépense en énergie de 4,5 chevaux-journée,

D'après Borchers, il faut compter 0<sup>v</sup>,5 par bain et une dépense de 8 à 10 chevaux-journée pour le dépôt d'une tonne de plomb.

*Procédé Tommasi.* — Le principe sur lequel est basé ce procédé consiste à électrolyser une solution plombique à résistance électrique très faible, avec une disposition qui évite la naissance aux anodes du peroxyde de plomb (PbO<sup>2</sup>), ce qui tend à augmenter la force électromotrice.

Le plomb argentifère est pris comme anode ; la cathode est constituée par un disque métallique inattaquable par la solution, et animé d'un mouvement de rotation.

L'électrolyte consiste en une solution d'acétate double de plomb et de sodium ou de potassium, additionnée de certains composés dont l'inventeur garde le secret.

Sous l'influence du courant, le plomb des anodes entre en dissolution et vient se déposer à l'état de cristaux spongieux sur le disque servant de cathode, tandis que tout l'argent contenu dans le plomb, étant insoluble dans le bain, tombe au fond de ce dernier dans le récipient destiné à le recueillir.

Ce procédé, qui n'a pas encore été appliqué industriellement, serait, d'après l'auteur, très économique ; M. Tommasi évalue, en effet, le coût

moyen de la désargentation électrique du plomb d'œuvre à 7 francs la tonne, et en ajoutant 2 francs pour les frais de fusion des anodes et des lingots de plomb et d'argent, et 1 franc pour quelques frais imprévus, il ne dépasserait pas 10 francs.

Le procédé Tommasi pourrait également s'appliquer au traitement des composés métalliques en général.

## ARGENT

**Argenture.** — De tous les dépôts galvaniques, le dépôt électro-chimique de l'argent est celui qui a reçu la plus grande extension.

D'après M. Bouilhet, la quantité d'argent déposé annuellement par l'électrolyse s'élève à 125 tonnes, dans lesquels la maison Christoffe et C<sup>ie</sup> entre pour 6 tonnes.

Comme électrolyte, on emploie généralement des solutions de cyanure d'argent et de cyanure de potassium dont Roseleur a indiqué la formule : Cyanure de potassium, 500 grammes ; Cyanure d'argent, 250 grammes ; Eau, 10 litres.

Les autres sels d'argent donnent des dépôts irréguliers et peu adhérents.

L'anode est constituée par une lame d'argent

et présente une surface intérieure, à peu près égale à la surface des objets à argenter.

La distance entre les anodes et les pièces à argenter doit être au moins de 10 centimètres.

La différence de potentiel ne doit pas dépasser 2 à 3 volts et la densité du courant 50 ampères par mètre carré.

**Affinage de l'argent.** *Procédé Mæbius.* — Employé au Mexique, en Pensylvanie, et à Hambourg pour l'affinage des bullions cuivreux ; il consiste en l'électrolyse d'une solution concentrée de chlorures alcalins, additionnée d'acide azotique et sulfurique, ou une dissolution de nitrate d'argent avec  $\frac{1}{10}$  d'acide azotique libre.

L'anode est formé du métal cupro-argentifère à traiter ; le cuivre et l'argent de l'anode se dissolvent sous l'influence du courant ; l'argent seul se dépose sur la cathode tant que le voltage ne dépasse pas certaines limites. Le cuivre reste dissous dans la liquide, s'il est suffisamment acide, et à condition qu'il ne soit ni trop pauvre en argent, ni trop riche en cuivre.

L'or et la platine restent à l'anode, que l'on renferme dans des sacs de mousseline.

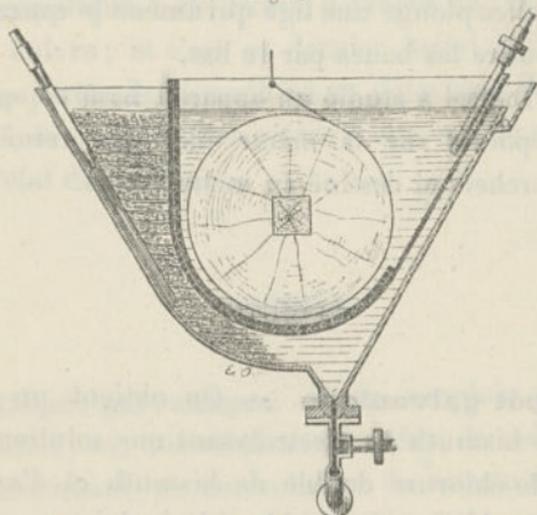
A Hambourg, on dépose une tonne d'argent

par jour avec une force de 25 chevaux ; on opère avec une densité de courant de 300 ampères par mètre carré et une force électromotrice de 1<sup>v</sup>,5 par bain.

Le schlamm aurifère qui reste dans les sacs de mousseline doit être traité par l'acide azotique si l'on veut en extraire les dernières traces d'argent.

*Procédé Borchers.* — M. Borchers a imaginé

Fig. 5



un appareil (*fig. 5*) au moyen duquel on peut traiter sous forme de grenailles les alliages cuivre, argent, or.

Le compartiment où se trouve la cathode est

cylindrique et fermé ; seule, la partie qui regarde les anodes est double et à parois perforées.

L'électrolyte est déversé dans le compartiment de la cathode et se répand ensuite par les ouvertures O dans le compartiment des anodes ; il descend à travers les grenailles, monte ensuite dans l'espace libre ; et se déverse du côté opposé aux anodes.

L'anode est constituée par les grenailles dans lesquelles plonge une tige qui amène le courant. On soutire les boues par le bas.

M. Dietzel a étudié un appareil basé en quelques points sur la même idée que celui de M. Borchers et destiné au même usage.

## BISMUTH

**Dépôt galvanique.** — On obtient un dépôt de bismuth en électrolysant une solution, à 3 % de chlorure double de bismuth et d'antimoine, additionnée d'acide chlorhydrique.

On peut aussi employer comme électrolyte une solution double de potassium et de bismuth.

En somme, le bismuthage ne sort pas des

expériences du laboratoire et ne semble pas avoir jamais été appliqué industriellement.

**Affinage.** — Les matières brutes bismuthifères dont on dispose en métallurgie se prêtent rarement à un traitement électrolytique, en vue de l'extraction du Bismuth.

La séparation du bismuth d'avec le cuivre, qui est le seul cas peut-être où l'électricité peut être appliqué, a été décrite à propos de l'affinage du cuivre ; et c'est ce dernier métal qui était transporté ; le bismuth en se détachant de l'anode se précipitait en même temps que le plomb à l'état de sulfate.

#### CADMIUM

**Dépôt galvanique.** — On emploie comme électrolytes, une solution de sulfate de cadmium ammoniacal, ou une solution de nitrate de cadmium et de carbonate de sodium, le précipité obtenu étant redissous dans une solution de cyanure de potassium.

Le dépôt de cadmium n'est pas susceptible d'un grand avenir.

**Préparation et affinage du cadmium.** —

Ces opérations peuvent être pratiquées à peu près dans les mêmes conditions que celles du zinc.

Suivant Borchers, qui en a fait l'expérience en petit, l'électrolyse devrait, pour l'extraction du cadmium, être plus simple que pour l'extraction du zinc, car avec les densités de courant, auxquelles le zinc ne peut être obtenu compact que difficilement, le cadmium se précipite déjà sous une forme immédiatement utilisable (100 à 150 ampères par mètre carré).

Comme électrolytes pour l'extraction du cadmium on peut prendre les solutions suivantes : 1° chlorure ou bromure de cadmium additionné d'acide sulfurique en faible quantité ; 2° solution acidulée de chlorure, iodure ou bromure de cadmium et de calcium ; 3° solution acidulée d'hydrate de cadmium fraîchement précipité dans du cyanure de potassium à 40 degrés.

**MERCURE**

On a proposé de remplacer par l'électrolyse le traitement métallurgique des minerais de mercure qui entraîne toujours des pertes de métal et, en plus, est nuisible aux ouvriers.

Le traitement électrolytique direct des minerais du mercure présente des difficultés du même ordre que le traitement des minerais de cuivre, de zinc ou de plomb.

La meilleure solution serait de dissoudre le mercure et d'opérer ensuite l'électrolyse des solutions mercuriques avec anodes inattaquables.

On n'a pas encore fait d'essais industriels dans ce sens.

Wortmann a indiqué un bon dissolvant du mercure, lorsqu'il se trouve à l'état de sulfure  $\text{HgS}$ , comme dans le cinabre ; c'est une solution de sulfures alcalins contenant un hydrate alcalin ; il serait intéressant d'essayer en grand une méthode basée sur ce mode de dissolution.

---

## CHAPITRE II

### DEUXIÈME GROUPE : OR, PLATINE, ARSENIC, ÉTAIN, ANTIMOINE

#### OR

**Dorure.** — M. Watt a indiqué cinq formules de bain utilisés aux États-Unis ; voici les deux principales :

1<sup>re</sup> SOLUTION. — On dissout 2<sup>gr</sup>,33 d'or dans de l'eau régale ; on verse ensuite cette solution dans une capsule de platine pour évaporer l'acide.

La masse rougeâtre, qui reste comme résidu, est du chlorure d'or que l'on dissout dans 30 grammes d'eau. L'or est précipité par le cyanure de potassium ; on décante et on lave le précipité que l'on dissout dans un excès de cyanure de potassium ; on évapore à siccité cette

solution que l'on redissout finalement dans 1<sup>l</sup>,10 d'eau environ.

2<sup>me</sup> SOLUTION. — Dissoudre comme précédemment 2<sup>gr</sup>,33 d'or et procéder à la même série d'opérations, sauf à employer de l'ammoniaque au lieu de cyanure pour précipiter l'or de sa dissolution chlorique.

M. Roseleur indique deux bains, l'un pour dorer à chaud les menus objets, l'autre pour dorer à froid les grandes pièces.

*Dorure à froid* : Eau distillée, 10 litres ; cyanure de potassium pur, 200 grammes ; or vierge, 100 grammes.

*Dorure à chaud* : Eau distillée, 10 litres ; phosphate de soude cristallisée, 600 grammes ; bisulfite de soude, 100 grammes ; cyanure de potassium pur, 10 grammes ; or vierge transformé en chlorure, 10 grammes. Les formules précédentes conviennent pour la dorure des objets en argent et en cuivre ; pour les objets de fer, fonte, acier.

M. Fontaine recommande le bain :

Eau distillée, 10 litres ; phosphate de soude, 500 grammes ; bisulfite de soude, 125 grammes ; cyanure de potassium pur, 5 grammes ; or vierge transformé en chlorure neutre, 10 grammes.

Dans un bain renfermant un gramme d'or par

litre, on peut en déposer environ 25 centigrammes par heure et par décimètre carré.

L'or étant très ductile et très malléable, on peut l'étendre en couche extrêmement mince; c'est ainsi que pour recouvrir un kilogramme de fil, de 16 kilomètres de longueur, un gramme d'or est suffisant.

Dans la dorure au trempé seulement, le poids de la couche d'or ne dépasse pas 45 milligrammes par décimètre carré.

Par voie galvanique, 1 gramme d'or suffit pour couvrir une surface de 2 mètres carrés; avec la même quantité d'or battu, on ne peut recouvrir que les deux tiers d'un mètre carré.

M. Outerbridge a réussi à produire galvaniquement des pellicules d'or 10 584 fois plus minces qu'une feuille de papier; à ce degré d'épaisseur, il ne faudrait qu'un vingtième de gramme pour couvrir une surface d'un mètre carré.

**Extraction de l'or.** — L'or se retrouve dans les résidus provenant de l'affinage de cuivre.

Il existe en outre plusieurs procédés électrolytiques pour l'extraction de l'or de ses minerais.

*Méthodes par lixiviation des minerais et électrolyse combinées. Procédé Siemens et*

*et Halske.* — Dans le procédé de MM. Siemens et Halske, l'or est précipité par l'électrolyse des solutions de cyanure d'or obtenues dans le traitement des *tailings* par le cyanure de potassium.

On emploie des anodes en fer et des cathodes en plomb ; la densité du courant est de 0<sup>amp</sup>,65 par décimètre carré.

La surface des plaques est de 30 mètres carrés pour le traitement de 100 mètres cubes de solution par jour ; ce qui représente plus de 1 mètre cube par gramme d'or précipité.

Une machine de cinq chevaux suffit pour le traitement de 30 tonnes de *tailings* par jour ; on consomme 340 kilogrammes de plomb et 490 kilogrammes de fer par mois.

Les bacs sont entièrement fermés ; on en retire tous les mois le plomb des cathodes qui contiennent de 2 à 12 % d'or sous la forme de dépôt adhérent et on le coupelle.

Ce procédé a remplacé dans plusieurs usines du Transvaal la précipitation par le zinc.

M. Keith prétend obtenir un rendement en or plus élevé en opérant la lixiviation avec une solution de cyanure de mercure et de potassium.

Dans le bain de précipitation électrolytique, les anodes sont constituées par des baguettes de zinc disposées dans des vases poreux cylindri-

ques ; les cathodes par des plaques de cuivre amalgamées.

Ce procédé n'a pas été suffisamment expérimenté pour qu'on ait pu se rendre compte si l'excédent de dépense pour l'électrolyse, à raison de la nature des électrodes et de l'emploi de diaphragme, est justifié par le rendement en or plus considérable.

MM. Pelatan et Clerici ont imaginé un procédé basé sur le même principe que celui de M. Keith ; les anodes en zinc jouent en même temps le rôle d'agitateur et, dans ce but, ces anodes ont la forme d'un arbre cylindre recouvert de zinc, muni d'ailettes de même métal et animé d'un mouvement de rotation.

*Procédé Gaze.* — M. Gaze propose comme liquide de lixiviation une dissolution de chlorure de brome qu'il produit par l'électrolyse d'un mélange de chlorure et de bromure de sodium. L'or dissout est séparé électrolytiquement.

*Procédé Minet.* — Je pense arriver à rendre pratique un procédé qui a quelque analogie avec le procédé Gaze ; d'une application plus simple et plus économique peut-être. Pour le cas où les minerais d'or se trouvent à proximité de forces naturelles, leur traitement serait réduit au minimum de dépense.

Jusqu'à ce jour ce procédé n'a donné de résultat qu'avec les minerais quartzeux, ou pyriteux après calcination. Son étude n'est pas assez avancée pour qu'il soit encore possible de le décrire.

*Traitement électrolytique direct des minerais.* — On a d'abord essayé d'employer l'électrolyse en même temps que l'amalgamation ; c'est-à-dire d'électrolyser avec des *cathodes en mercure* des solutions, dans lesquelles le minerai se trouvait en suspension.

On admettait que les particules d'or les plus fines et qui ne pouvait se trouver en contact du mercure, en venant se heurter aux anodes, entraient en dissolution, se déposaient ensuite sur le mercure et s'y dissolvaient.

Le premier procédé basé sur ce principe est dû à M. Barker.

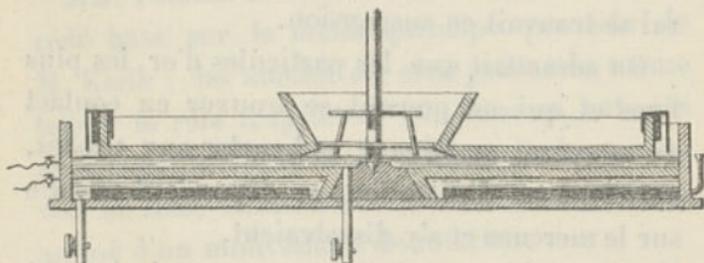
M. Molloy a appliqué aussi cette méthode à la suite de nombreuses recherches de l'année 1884 à 1887, en se servant des appareils du type des anciens moulins à amalgamation de Schemnitz (*fig. 6*).

Citons encore parmi les ingénieurs qui ont imaginé des appareils d'amalgamation électrolytiques, MM. Birmingham et d'Atkins. M. Edwards adapte comme anodes, sur les parois verti-

cales d'un vase, des plaques de charbon, le fond de la cuve étant couvert d'une couche de mercure qui sert de cathode ; pendant l'électrolyse le minerai en poudre est maintenu en mouvement au moyen d'un agitateur ; l'électrolyte consiste en une solution de cyanure de potassium.

M. Ludwig emploie la rigole à schlamm pour effectuer son amalgamation électrolytique.

Fig. 6



M. Haycraft électrolyse un schlamm de minerai en mouvement et une solution de sel.

Comme vase, il emploie un bassin en fer muni d'un appareil de chauffage sur le fond duquel repose une couche de mercure.

M. Arbey électrolyse une solution de chlorure de sodium additionnée d'acide sulfurique tenant en suspension du minerai en poudre.

L'appareil dans lequel se produit l'électrolyse est animé d'un mouvement de rotation.

Les anodes sont constituées de plaques de charbon et les cathodes de plaques de fer.

Le chlorure de sodium est décomposé, et le chlore naissant attaque l'or du minerai qui se dissout dans l'électrolyte à l'état de chlorure.

La solution chlorée est séparée ensuite du minerai épuisé, et l'or est précipité dans un appareil indépendant par les procédés ordinaires connus.

## PLATINE

**Platinage.** — M. Roseleur recommande pour un bon dépôt de platine la formule : Eau, 10 litres ; phosphate d'ammoniaque, 100 grammes ; phosphate de soude, 500 grammes ; platine réduit en chlorure, 10 grammes.

Un tel bain fonctionne assez bien sur le cuivre et ses alliages, avec l'aide de la chaleur et d'un courant puissant.

L'une des principales difficultés est d'obtenir un dépôt fin, dur et brillant ; il faut aussi régénérer la solution qui s'appauvrit en platine, l'anode en platine n'entrant pas en dissolution facilement, avec l'électrolyte donné par Roseleur.

M. H. Wahl, de Philadelphie, arrive à de très bons résultats avec la solution suivante : hydrate de platine 12<sup>gr</sup>,48 ; potasse caustique, 50 grammes ; eau distillée, 1 000 grammes.

Les bains à acide phosphorique fournissent un bon dépôt : acide phosphorique sirupeux (D = 1,7) 50 grammes ; hydrate de platine, 12 à 15 grammes ; eau distillée, 1 000 grammes.

Les bains à acide oxalique donnent des dépôts plus durs que ceux à base de potasse : acide oxalique, 25 grammes ; hydrate de platine, 6<sup>gr</sup>,24 ; eau, 1 000 grammes.

L'anode peut être en charbon ou en platine ; les objets à platiner, en fer, nickel, zinc, étain maillechort, doivent être préalablement recouverts de cuivre au bain de cyanure.

**Extraction du platine.** — L'extraction électrolytique du platine est sans avenir, à cause de la facilité avec laquelle la plupart de ses combinaisons se laissent décomposer par la chaleur. En employant une solution de chlorure de platine comme électrolyte, on peut séparer le platine de l'or et de quelques métaux du groupe (iridium et rhodium).

## PALLADIUM

Ce métal peut se déposer facilement sur le cuivre, l'or, l'argent, le nickel et même directement sur le fer.

Le bain de palladiumage est ainsi composé : eau, 1 000 grammes ; chlorure de palladium, 5 grammes ; phosphate de soude, 100 grammes ; sel ammoniac, 20 grammes ; borax, 10 grammes.

M. Bulle, pour le dépôt direct du palladium sur le fer, emploie la solution : palladium, 5 grammes ; eau régale, 12 grammes, formée de 9 grammes d'acide chlorhydrique et de 3 grammes d'acide nitrique concentré.

On évapore à consistance sirupeuse et on étend de 1 000 grammes d'eau.

M. Pilet recommande le bain suivant : chlorure de palladium, 10 grammes ; phosphate d'ammoniaque, 100 grammes ; phosphate de soude, 500 grammes ; acide benzoïque, 5 grammes ; eau, 2 000 grammes.

## IRIDIUM

M. Dudley obtient un bon dépôt d'iridium avec le procédé qui suit :

On fait dissoudre de l'hydrate d'iridium dans l'acide chlorhydrique dont on en chasse l'excès par la chaleur ; on dissout le résidu dans l'eau additionnée de chlorure de sodium ou d'ammonium et une quantité d'acide sulfurique de façon à obtenir la solution : iridium, 12 grammes ; acide sulfurique, 3 grammes ; eau, 1 000 grammes.

### ÉTAIN

**Dépôts galvaniques.** — L'étamage galvanique est moins économique que l'étamage par simple immersion, toutefois, il donne un dépôt plus adhérent et plus durable.

Le bain employé par Roselaur a la composition : Eau, 50 litres ; pyrophosphate de sodium, 500 grammes ; protochlorure d'étain fondu 50 grammes.

Fearn mélange ensemble : une solution de chlorure stanneux contenant 100 grammes d'étain pour 5 litres, une solution de 15 kilogrammes de potasse caustique dans 100 litres d'eau et une troisième solution de 15 kilogrammes de pyrophosphate de sodium dans 30 litres d'eau.

Il donne une autre formule qui, comme la première, est employée pour les dépôts épais :

12 kilog. de tartrate de potassium dans 230 litres d'eau,  
34 kilog. de potasse caustique dans 230 litres d'eau,  
20 kilog. de chlorure d'étain dans 5 litres d'eau,

le tout mélangé ensemble, avec une agitation continue.

Le courant est de trois à quatre volts. Les objets en fer sont cuivrés avant d'être étamés.

Lobstein propose un bain contenant 40 kilogrammes de soude caustique, 1 kilogramme de cyanure de potassium et 700 grammes de sel d'étain dans 2 270 litres d'eau.

P. H. Bertrand recouvre d'abord les pièces de fonte qu'il veut étamer, d'une couche légère de fer en les employant comme cathode dans un bain de chlorure double de fer et d'ammonium ; puis il les plonge dans un bain d'étamage galvanique, contenant des acides sulfophéniques et des chlorures d'étain.

Birgham précipite par la potasse une solution d'étain dans l'acide chlorhydrique, et la mélange ensuite avec une deuxième solution de potasse caustique et de cyanure de potassium.

Maistrasse donne la préférence à une solution de 100 grammes de chlorure d'étain, 300<sup>gr</sup> de cyanure de potassium dans 1 000 litres d'eau.

**Désétamage des déchets et rognures de fer blanc.** — L'électrolyse est employée avec avantage pour cette opération.

On avait d'abord opéré avec des bains acides ; l'emploi des bains alcalins est préférable.

On dissout l'étain des déchets et rognures avec une dissolution de chlorure de sodium (12 %) additionnée de quelques centièmes de soude caustique et portée à une température de 40 à 50°.

Les rognures servent d'anodes ; des feuilles de fer blanc forment les cathodes.

La tension, faible d'abord, monte à 3 volts à mesure que la dissolution se charge de stannate de soude.

*Procédé Minet.* — J'ai proposé de précipiter l'acide stannique de la solution de stannate, en faisant passer dans la solution un courant d'acide carbonique, l'oxyde d'étain se dépose et le carbonate de soude peut être régénéré en soude par de la chaux, pour servir à de nouvelles opérations.

Beatson emploie comme électrolyte une solution de soude caustique additionnée de cyanure de potassium.

Price, une solution d'hydrate alcalin.

Fenwick, une solution de bichlorure d'étain.

Enfin Smith, une solution d'acide sulfurique et de sulfate.

**Traitement des minerais.** — Le traitement électrolytique des minerais a fait l'objet de recherches de la part de quelques métallurgistes comme Burghardt, Vortmann et Spitzer ; mais les procédés indiqués ne donnent aucun résultat économique.

## ANTIMOINE

**Traitement des minerais.** — Le traitement électrolytique des minerais d'antimoine comprend deux opérations : 1° l'attaque du minerai par un réactif qui provoque la solution de l'antimoine ; 2° l'électrolyse de la solution antimonique avec anodes insolubles.

Ce sont les sulfosels antimoniques qui paraissent donner les meilleurs résultats.

On peut aussi attaquer le minerai en le fondant avec du sulfate de soude et du charbon ; ou en le faisant digérer à chaud dans une dissolution de sulfure de sodium.

Suivant Borchers, la meilleure composition pour un électrolyte répondrait à la formule  $Sb^3S^3 + 3Na^2S$ .

On emploie des anodes en plomb et des cathodes en fer ; la force électromotrice est de 2 volts ; la densité de courant de 40 à 100 ampères par mètre carré.

On obtient l'antimoine à l'état spongieux ; on le refond avec des scories alcalines et on l'affine par les moyens chimiques ordinaires.

Le traitement électrolytique serait plus économique et d'un meilleur rendement que le traitement chimique par voie sèche.

## CHAPITRE III

### TROISIÈME GROUPE : FER, NICKEL, COBALT, ZINC

#### FER

**Dépôts galvaniques.** — On emploie comme électrolytes du sulfate double de fer et d'ammonium, et mieux un chlorure double de ces deux métaux.

Pour retarder l'altération de ces solutions au contact de l'air, M. Sprague, y ajoute quelques proportions de glycérine.

M. Austin préfère une solution de sulfate ferreux et de sulfate de magnésie, neutralisée par du carbonate de magnésie.

La densité du courant doit être très faible et ne doit pas dépasser  $1^{\text{amp}},8$  par mètre carré. M. Austin a obtenu par l'électrolyse des échantillons de fer d'une extrême pureté.

**Électro-métallurgie du fer.** — Il n'existe pas de procédé par voie humide ; mais quelques tentatives d'application de l'électricité à la métallurgie du fer ont été faites par voie sèche.

#### NICKEL

**Dépôts galvaniques.** — Il existe un grand nombre de bains employés pour le nickelage ; nous donnerons la formule des principaux.

1° Eau, 60 parties ; chlorure d'ammonium, 24 parties ; le tout saturé d'hydrate de nickel fraîchement précipité.

2° Chlorure double de nickel et d'ammoniaque.

3° Sulfate de nickel rendu neutre par l'ammoniaque.

4° Sulfate double de nickel et d'ammoniaque.

5° Solution de séléniate de nickel additionnée d'ammoniaque.

Adams (1869) donne les formules suivantes :

1° Nickel pur dissous dans l'acide chlorhydrique, 135 grammes ; eau froide 2<sup>l</sup>,25 ; ammoniaque jusqu'à saturation ; sel ammoniac, 70 grammes ; étendre à 10 litres.

2° Nickel pur dans l'acide sulfurique, 135<sup>gr</sup> ;

carbonate d'ammoniaque dissous et neutralisé par l'acide sulfurique ; porter à 10 litres et filtrer après dépôt.

Gaiffe-Ellmore ; sulfate double de nickel et d'ammoniaque.

Roseleur ; sulfate double de nickel et d'ammoniaque, 400 grammes ; carbonate d'ammoniaque, 300 grammes ; porter à 10 litres.

Pfanhauser ; sulfate de nickel, 1 kilogramme, bisulfite de soude 1 kilogramme ; ou bien, sulfate de nickel, 2 kilogrammes, sel ammoniac, 1 kilogramme : porter l'une ou l'autre solution à 50 litres.

J. Weiss ; solution neutralisée par l'ammoniaque de sulfate de nickel, 2 kilogrammes ; sel ammoniac, 1 kilogramme ; acide citrique 100<sup>gr</sup> ; porter à 50 litres.

Powell ; dissoudre dans 10 litres d'eau, 270<sup>gr</sup> de sulfate de nickel, 200 grammes de citrate de nickel ; chauffer à l'ébullition et ajouter 70<sup>gr</sup> acide benzoïque.

**Affinage du nickel.** — L'affinage du nickel est effectué comme celui du cuivre. On emploie comme anodes le nickel brut fondu, comme bain une dissolution de sulfate double de nickel ou d'ammoniaque, dans laquelle on ajoute

quelques proportions d'acides organiques comme l'acide benzoïque ou citrique qui jouent le rôle de réducteurs.

### COBALT

**Dépôts galvaniques.** — Le cobaltage est peu fréquent ; voici toutefois quelques formules de bain :

1° Chlorure d'ammonium, 20 parties ; chlorure de cobalt, 40 parties ; eau, 1000 parties.

2° Solution concentrée de chlorure de cobalt, maintenue neutre par l'ammoniaque.

3° Solution neutre de sulfate double de cobalt et d'ammoniaque.

Ruolz emploie les solutions : 1° Cyanure de potassium, 10 grammes, eau 100 grammes ; mélangée à chlorure de cobalt, 20 grammes, eau, 200 grammes ; le précipité de cyanure de cobalt est filtré et jeté dans une solution de hyposulfite de sodium, 100 grammes, eau, 700 grammes ; où opère l'électrolyse à chaud.

2° Sulfocyanure de potassium, 10 grammes, chlorure de cobalt, 20 grammes ; eau, 500 centimètres cubes.

## ZINC

**Dépôts galvaniques.** — On peut obtenir électrolytiquement du zinc très pur, recherché pour les piles électriques et la fabrication du laiton.

On emploie comme bains : 1° Cyanure de potassium, 7 kilogrammes; carbonate de zinc, 2<sup>kg</sup>,5; ammoniaque, 2<sup>kg</sup>,5; eau distillée, 100<sup>l</sup>, employé avec des électrodes en zinc laminé.

2° Bain de *Person et Sire* : Eau, 100 parties; alun, 40 parties; oxyde de zinc, une partie; le bain est maintenu à la température de 15°. On obtient un dépôt très adhérent, qui résiste très bien au polissage.

On se sert aussi comme électrolyte du sulfate de zinc; la tension théorique nécessaire est de 2<sup>v</sup>,33; une forte densité de courant est nécessaire pour éviter la réoxydation du métal.

M. Mylius, en électrolysant du sulfate de zinc avec un courant très faible, obtient un dépôt spongieux, qu'il sublime ensuite dans le vide.

On peut éviter le dépôt spongieux en prenant comme anode du zinc déjà pur.

On doit opérer avec une liqueur acide et une densité de courant d'au moins 1 ampère par

décimètre carré ; on obtient alors des dépôts compacts jusqu'à une épaisseur de 2 millimètres.

Le D<sup>r</sup> Cohen améliore le dépôt de zinc, en employant des courants intermittents.

M. Lindemann réussit des dépôts compacts, en maintenant en suspension dans l'électrolyte du sulfure de zinc fraîchement pulvérisé. Il emploie des électrodes en plomb et un courant de 108 ampères par mètre carré.

Le meilleur électrolyte serait, d'après Karl Richter, une dissolution neutre de sulfate (densité 1, 20), le dépôt est sain et compact avec des densités de courant de 200 à 700 ampères par mètre carré.

**Extraction et affinage du zinc.** — Il existe un grand nombre de procédés d'extraction ou d'affinage du zinc par l'électrolyse.

1° Solution ammoniacale de sulfate de zinc, provenant de la lixiviation par l'acide sulfurique de minerais ; anode en zinc, cathode en cuivre.

2° Dissolution de zincate de potasse avec électrodes en zinc.

On élimine d'abord par le grillage le soufre, l'arsenic, l'antimoine qui se rencontre dans les minerais de zinc.

On forme un zincate de potasse en projetant dans de la potasse en fusion du minerai ainsi oxydé. Après refroidissement, on épuise à l'eau bouillante et on électrolyse la solution (Burghardt).

3° M. Lambotte-Doucet dissout le minerai de zinc, préalablement grillé, dans l'acide chlorhydrique étendu ; il obtient ainsi une solution neutre de chlorure de zinc qu'il électrolyse, en employant des anodes en graphite et des cathodes en zinc.

4° Kiliiani a proposé l'électrolyse des solutions zinciques ammoniacales, avec anodes en fer.

5° M. Létrange (1881) grille d'abord les blendes avec précautions pour produire du sulfate de zinc ; il dissout le sel ainsi formé et électrolyse la solution avec des anodes en graphite.

MM. Parodi et Mascazzini ont imaginé un procédé analogue.

6° M. Luckow réalise l'extraction du zinc des solutions chlorhydriques avec des anodes formées d'un mélange de blende et de coke enfermé dans une caisse à claire-voie.

7° M. de Lalande se sert d'une solution de zincate de potasse et d'une cathode constituée par une couche de mercure ; l'anode est en fer.

8° M. Watt dissout l'oxyde ou le carbonate de

zinc dans l'acide acétique à 75 ou 20 % ; il électrolyse la solution avec des anodes en charbon, platine ou zinc pur.

Parmi les procédés d'électro-métallurgie par voie sèche, il en est qui ont trait à l'électrolyse de sels de zinc fondus ; nous aurons donc à revenir sur l'électro-métallurgie de ce métal lorsque nous nous occuperons des phénomènes électrolytiques par fusion ignée.

## DEUXIÈME PARTIE

---

### ELECTRO-METALLURGIE PAR VOIE SÈCHE

---

#### INTRODUCTION

---

L'électro-métallurgie par voie sèche est de date récente; il est vrai qu'on ne pouvait en faire une application industrielle sérieuse, avant d'avoir réussi à produire économiquement des courants électriques de grandes puissances.

On peut faire la même observation, au sujet des autres applications de l'électricité: l'éclairage et la transmission de l'énergie, qui ne se répandirent, peu d'années avant l'électro-métallurgie, que lorsqu'on eût trouvé un type de machine à courant continu véritablement pratique.

C'est à Siemens (1879) que l'on doit la construction du premier four électrique, qu'il em-

ploya à la fusion de l'acier, et de quelques métaux réfractaires.

Quelques années plus tard, Cowles (1885), Héroult (1886), appliquèrent le four électrique à la formation des alliages d'aluminium ; ferro et cupro-aluminium.

Ces nouvelles tentatives étaient du domaine des réactions électro thermiques.

L'année 1887 voit apparaître les premières méthodes d'électrolyse par fusion ignée, pour la production de l'aluminium, par MM. Minet, Héroult, Hall, bientôt suivies de la production électrolytique du magnésium par Graetzel ; du sodium par Grabau et plus tard par MM. Vautin et Hulin ; du lithium, par Hiller et Guntz.

Les difficultés à surmonter pour la solution de ces divers problèmes résultaient moins de l'incertitude des méthodes à appliquer, sur lesquelles on possédait déjà des données théoriques suffisantes, grâce aux travaux de Davy, Berzelius, OErsted, Bunsen, Henri Sainte-Claire-Deville, Matthiessen, Troost, etc., que de l'insuffisance de l'outillage.

Les fabricants d'aluminium, auxquels on doit les installations les plus importantes, eurent longtemps à lutter, avant d'établir des appareils robustes, capables de retenir, pendant l'élec-

trolyse, sans perte appréciable, les sels en fusion, très corrosifs la plupart, et portés à une température voisine de 1 000°.

Ces appareils ne devaient pas se détériorer et être assez résistants pour que l'opération puisse se poursuivre sans interruption pendant une longue durée.

Le problème ainsi posé fut complètement résolu par les promoteurs de l'électro-métallurgie de l'aluminium; et les fours qu'ils imaginèrent peuvent s'appliquer aussi bien aux réactions électro-thermiques qu'aux procédés électrolytiques.

C'est du moins ce qui a été constaté dans ces derniers temps; on sait, en effet, que les fabricants d'aluminium produisent le carbure de calcium dans les mêmes appareils qui leur servent pour l'aluminium.

Le four électrique a reçu dans ces derniers temps diverses autres applications: formation du carborundum (siliciure de carbone) par Acheson; production simultanée du carbure de calcium et des alliages métalliques comme les ferro-manganèse par Heibling, transformation du charbon ordinaire en graphite par MM. Charles Street et Girard.

C'est à M. Moissan que l'on doit la préparation

du carbure de calcium pur, comme en fait foi sa communication à l'Académie des Sciences du 12 décembre 1892 ; ce savant réalisa aussi au four électrique la formation de toute une série de carbures métalliques d'un puissant intérêt ; ainsi que la production et la fusion de métaux réfractaires.

---

## CHAPITRE PREMIER

---

### ÉLECTROLYSE PAR FUSION IGNÉE

#### ALUMINIUM

**Historique.** — Jusqu'en 1887, l'aluminium était produit par le procédé chimique dû à Wöhler (1827), perfectionné par Henri Sainte-Claire-Deville (1854), et plus tard par Netto et Castner. Cependant quelques tentatives de production électrolytiques de l'aluminium avaient été faites par Davy (1807), Bunsen et Henri Sainte-Claire-Deville (1854).

Ces savants entrevirent la solution du problème, mais ils ne purent le résoudre, ne possédant pas les puissants moyens de production de l'électricité que nous avons aujourd'hui.

Ils employaient, comme électrolyte, le chlorure d'aluminium fondu, à l'état de sel simple ou double.

J'ai donné, dès le début de mes recherches, la préférence au *fluorure double d'aluminium et de sodium*, mélangé avec des chlorures et fluorures d'autres métaux alcalins ou alcalino-terreux ; je me suis attaché à l'étude de l'électrolyse par fusion ignée en général, en appliquant au fluorure double d'aluminium ma méthode d'investigation ; j'ai pu déterminer les constantes chimiques et électrolytiques du bain que j'avais formé ; et analyser les phénomènes qui précèdent et suivent l'électrolyse des sels fondus.

Ces recherches durèrent deux ans, pendant lesquelles ma méthode reçut successivement deux applications industrielles ; à Paris, Impasse du Moulin-Joli (1887), à Creil (1888) ; plus tard l'usine de Creil, où je ne disposais que de trente chevaux, fournis par une machine à vapeur, fut transporté à Saint-Michel-de-Maurienne (1891), où j'eus à ma disposition cinq cents chevaux hydrauliques (1).

La production électrolytique de l'aluminium fut également réalisée par Héroult et Hall, pour ne parler que des procédés qui reçurent une application industrielle importante.

---

(1) Ce sont MM. Bernard frères, industriels, qui m'ont fourni les moyens de poursuivre ces expériences.

Les méthodes d'Hérault et de Hall sont semblables à celle que je préconise ; même bain, même alimentation ; le principe seul diffère.

Hérault et Hall admettent que, si l'on alimente un bain électrolytique à base de fluorure d'aluminium, par l'alumine, cet oxyde se dissout dans le bain, et subit, la première, l'influence du courant.

L'alumine est décomposée en aluminium qui s'écoule au fond de la cuve et en oxygène qui se dégage aux anodes et les consument par oxydation.

Lontin (1883) avait essayé de produire de l'aluminium, en se basant sur cette idée.

Je préfère admettre que, lorsque le bain est traversé par le courant, c'est le fluorure d'aluminium qui est décomposé le premier et que le fluor devenu libre attaque l'alumine, partie dissoute, partie en suspension dans le bain, pour la transformer en fluorure d'aluminium venant remplir à nouveau le rôle d'électrolyte principal.

Dans cette hypothèse, comme dans celle d'Hérault et de Hall, il y a encore dégagement d'oxygène et usure des anodes par oxydation.

Les procédés Hérault sont appliqués en France à Frogès (Isère) et à La Praz (Savoie) ; en Suisse à Schaffouse (Neuhausen).

Les méthodes Hall à Pittsburgh en Amérique ;

et en France à Saint-Michel de Maurienne, dans la même usine où mes procédés ont pris leur développement.

Vu l'importance de la question je crois devoir reproduire avec tous ses détails l'étude de l'électro-métallurgie de l'aluminium telle qu'elle est actuellement appliquée.

**Électrolyse du fluorure double d'aluminium et de sodium à l'état de fusion ignée.**  
*Procédés Minet, Héroult, Hall.* — En poursuivant mes recherches sur le fluorure d'aluminium, j'ai cherché à déterminer les meilleures conditions de l'électrolyse des sels fondus, conditions qui se rapportent tout à la fois : à la masse du bain, sa température, sa fluidité, sa conductibilité ; aux dimensions des électrodes (anodes et cathodes) ; aux dimensions de l'appareil électrolytique (cuve ou four) qui contient le bain ; à la nature même de ces organes.

J'ai pu également fixer l'expression mathématique que lie, entre elles, les constantes du courant, avant, pendant et après le phénomène électrolytique, pour des densités de courant variant de 0 à un maximum correspondant pour la force électromotrice à la tension de l'arc, soit à 30 volts environ.

Ces résultats n'ont pu être atteints que par la création d'un outillage spécial et d'appareils nouveaux ou fours électriques qui, comme nous le disions plus haut, peuvent s'appliquer à tous les problèmes d'électro-métallurgie.

**Choix de l'électrolyte, ses propriétés physiques, sa régénération.** — Le bain est composé de soixante-dix parties de chlorure de sodium, trente parties de fluorure double d'aluminium et de sodium; c'est du moins celui que j'ai choisi comme sujet d'étude; je l'appellerai bain M. Quant à Héroult, il n'opère que sur du fluorure double d'aluminium et de sodium; Hall ajoute au fluorure double un mélange de plusieurs sels (chlorures et fluorures) de potassium, de lithium, de calcium.

Le bain M fond à  $675^{\circ}$ ; à  $1\ 056^{\circ}$ , il commence à émettre des vapeurs; sa densité à  $829^{\circ}$  est 1,76; son coefficient de dilatation à l'état fondu :  $5 \times 10^{-4}$ ; sa conductibilité électrique à  $870^{\circ}$  : 3,1.

La conductibilité électrique ou fonction de la température est ainsi exprimée

$$C_t = 3,1 [1 + 0,0022 (t^{\circ} - 870^{\circ})].$$

Pour un courant d'une intensité de 4 000 am-

pères, avec une différence de potentiel aux électrodes de 7<sup>v</sup>,5, la masse du bain sur lequel on opère est de 80 kilogrammes environ.

Pendant tout le temps de l'électrolyse, cette masse est maintenue à l'état de fusion par le courant électrique à une température un peu supérieure à 800°.

A 800°, le bain est suffisamment fluide pour que l'électrolyse s'opère normalement, et assez peu volatil pour que la perte en 24 heures n'excède pas 3 à 5 % de la masse totale.

On peut abaisser la température, tout en conservant au bain sa fluidité, en remplaçant le chlorure de sodium par un mélange de plusieurs chlorures et fluorures alcalins et alcalino-terreux, comme le fait Hall.

L'avantage qu'il y a à opérer avec une température la plus basse possible se trouve dans la conservation de la cuve et surtout dans la pureté du métal obtenu.

Les impuretés de l'aluminium étant constituées en grande partie par le fer et le silicium provenant de la cuve, leurs proportions seront, en effet, d'autant plus considérables que l'altération de l'appareil électrolytique sera plus grande et cette altération dépend surtout de la température.

*Force électromotrice de décomposition.* — On peut déduire la force contre-électromotrice du fluorure d'aluminium, de sa chaleur de formation.

Mais comme la chaleur de combinaison de ce sel n'a pas été déterminée expérimentalement; nous l'avons calculée en comparant entre elles les chaleurs de formation des composés halogéniques de l'hydrogène et de l'aluminium.

CHALEUR DE FORMATION  
DES COMPOSÉS HALOGÉNIQUES DE L'HYDROGÈNE  
ET DE L'ALUMINIUM (*état solide*)

Composés de l'aluminium		Composés de l'hydrogène		Différence entre les deux chaleurs de formation
Formules électrolytiques	Chaleur de formation	Formules électrolytiques	Chaleur de formation	
$Al^{3/2}Cl$	53,6	HCl	22	31,6
$Al^{3/2}Br$	44,2	HBr	9,5	34,7
$Al^{3/2}I$	28,8	HI	6,2	34

On peut admettre que la *différence* entre la chaleur de formation, du fluorure d'aluminium, et celle de l'acide fluorhydrique qui est connu,



Or, il convient de noter que les chaleurs de formation se déterminent en général à la température du laboratoire (15°). Aux températures de l'électrolyse par fusion ignée, leurs valeurs seraient plus faibles et peut-être correspondraient-elles aux forces contre-électromotrices que donne la formule de régime.

*Travaux électrolytiques.* — L'énergie totale apportée par le courant est égale, pour une différence de potentiel de 7<sup>v</sup>,5 à  $\frac{7,5I}{g \times 75}$ ; une partie est transformée en énergie potentielle chimique  $\frac{2,5I}{g \times 75}$ , si nous adoptons le chiffre 2,5 pour la force contre-électromotrice; l'autre  $\frac{5I}{g \times 75}$  sert à vaincre la résistance du bain et à le maintenir à l'état de fusion.

Pour 4 000 ampères, ces différents travaux prennent une valeur de :

$$\text{Travaux électrolytiques } \frac{25, \times 4\,000}{g \times 75} = 13^{\text{ch}},6$$

$$\text{Travaux caloriques } \frac{5 \times 4\,000}{g \times 75} = 27^{\text{ch}},2$$

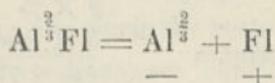
*Observations.* — 1° Le tiers seulement de l'énergie du courant est transformé en travail utile;

2° La masse du bain correspondant à 4 000 ampères étant de 80 kilogrammes; la dépense de

force pour maintenir fondu, et à la température de 800 à 900°, un kilogramme du bain M est de 0<sup>ch</sup>,34.

Avec des courants de plus grandes intensités, on peut abaisser la proportion d'énergie perdue pour maintenir le bain fondu ; mais nous croyons que cette perte ne peut guère descendre au-dessous de la moitié de l'énergie totale apportée par le courant.

*Décomposition de l'électrolyte et alimentation du bain.* — Au passage du courant, le fluorure d'aluminium, qui, de tous les composés en présence, dans le bain possède la plus faible chaleur de combinaison, se décompose le premier : l'aluminium se porte au pôle négatif ; il se dépose le long des parois de la cathode à l'état fondu (la température de fusion de l'aluminium est de 625° soit de 200° inférieure à celle du bain) ; en même temps, une quantité équivalente de fluor se dégage au pôle positif :



On alimente le bain, au fur et à mesure de la décomposition du fluorure, par un mélange d'alumine et de fluorure d'aluminium répondant sensiblement à la formule :  $(6\text{Al}^2\text{O}^3)\text{Al}^2\text{Fl}^3$ .

L'alumine s'empare d'une partie du fluor dégagé, pour former du fluorure d'aluminium qui se mélange au bain et s'électrolyse à nouveau; la proportion du fluorure d'aluminium ajoutée en même temps que l'alumine est calculée de façon à remplacer le fluor non retenu par l'alumine.

On complète cette alimentation par l'addition de petites quantités de fluorure de sodium et de chlorure de sodium de manière à maintenir constante la composition du bain.

*Quantité de métal déposée.* — Théoriquement, le poids de l'aluminium déposé pour une quantité de courant de 1000 ampères heure est de 340 grammes. En pratique, on n'obtient que les 75 centièmes de ce chiffre; soit 250 grammes.

Pour 4000 ampères-heure, cela représente une production de 1 kilogramme d'aluminium par heure et par bain; la dépense totale du courant étant :

$$W = \frac{EI}{g \times 75} = \frac{7,5 \times 4000}{g \times 75} = 40^{\text{ch}},8.$$

Un cheval-heure produit donc 25 grammes d'aluminium et un cheval-journée (22 heures) 550 grammes.

Le cheval-électrique-heure revenant à 0<sup>fr</sup>,011,

avec les forces naturelles, il s'ensuit que la dépense nécessaire à la production d'un kilogramme d'aluminium, pour ce qui concerne la force motrice, est de 0<sup>r</sup>,45.

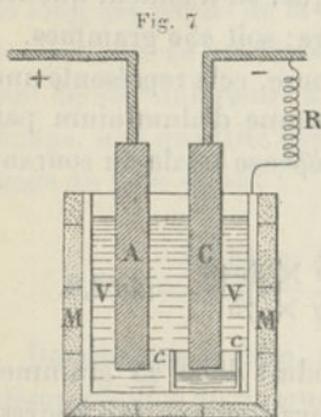
**Nature et dimensions du vase qui renferme l'électrolyte ; nature et dimensions des électrodes.** — Un électrolyte étant donné, il fallait établir un *vase* ou *four électrique* et des électrodes qui satisfissent à certaines conditions.

La cuve qui contient l'électrolyte doit résister pendant une longue durée (deux à trois mois dans l'industrie) à l'attaque des sels en fusion ;

outre que cette attaque nuirait à la constance du bain et à la pureté du métal, en apportant dans le bain des éléments étrangers, la cuve, de ce fait, serait rapidement hors d'usage.

Nous avons adopté, pour la cuve, deux dispositions.

Dans la première (*fig. 7*), c'est une cuve métal-



lique ayant la forme d'un parallépipède qui reçoit l'électrolyte; pour un courant de deux mille ampères, les dimensions intérieures de la cuve étaient : largeur, 30 centimètres; longueur, 50 centimètres; profondeur, 40 centimètres.

Cette cuve ne résiste à l'attaque du fluorure fondu que grâce à l'artifice consistant à l'établir en dérivation sur l'électrode négative, par l'intermédiaire d'une résistance R qui ne laisse passer par la cuve que  $\frac{1}{100}$  du courant; les  $\frac{99}{100}$  passant par la cathode C.

Grâce à ce dispositif, *la cuve est constamment recouverte à l'intérieur d'une couche d'aluminium infiniment mince, qui la protège contre l'action corrosive du bain.*

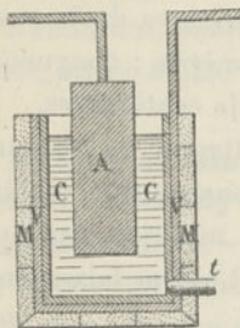
Avec cette disposition, la différence de potentiel aux électrodes n'excède guère 5 volts et le bain ne saurait être maintenu à l'état fondu par le courant seul, aussi est-on forcé de chauffer la cuve; on la protège contre les flammes du foyer en la garnissant extérieurement d'une couche de maçonnerie M.

Les électrodes (A positives; C négatives) sont constituées de charbon aggloméré.

Cet appareil ne nous a servi que pour des courants n'excédant pas 2 000 ampères; on y

disposait quatre anodes, et une seule cathode

Fig. 8

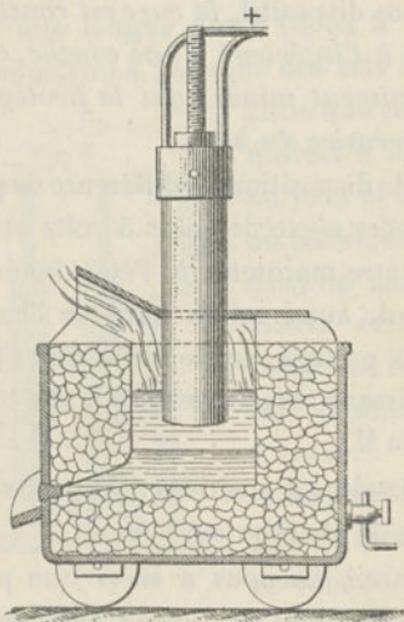


d'une surface égale à chacune des anodes.

La *fig. 8* donne une autre disposition de l'appareil électrolytique.

L'anode A, ou plutôt les anodes, occupent le milieu du bain; la cuve elle-même sert de cathode; elle est métallique et garnie à l'intérieur d'une couche

Fig. 9



CC de charbon aggloméré.

Nous avons pu lancer un courant de 4 000 ampères dans une cuve dont les dimensions intérieures étaient : longueur, 60 ; largeur, 35 ; profondeur, 40 centimètres, en disposant, à la partie centrale du bain, huit anodes dont la surface totale était égale à 100 décimètres carrés ; on marchait ainsi à une densité de courant de 40 ampères par décimètre carré.

Les cuves d'Hérault et de Hall présentent les mêmes dispositions.

La *fig. 9* représente le four électrique dont s'est servi successivement M. Hérault pour produire le bronze d'aluminium, l'aluminium pur et en dernier lieu le carbure de calcium.

**Constantes électrolytiques.** 1° *Avant le passage du courant.* — La composition du bain était : 56 parties de chlorure de sodium ; 44 parties de fluorure double d'aluminium et de sodium  $\text{Al}^2 \text{Fl}^3$ ,  $3\text{NaFl}$  (en équivalents). Elle était sensiblement semblable à celle du bain M.

Les proportions de sels de fer et de silicium qu'il y avait dans le bain étaient environ de  $\frac{1}{100}$  à  $\frac{2}{100}$  de la masse totale.

On y introduisait des électrodes de natures différentes ; et, pour chaque point d'expérience,

on notait leur surface, qui était la même à l'anode et à la cathode; on déterminait la température de l'électrolyte et la force électromotrice aux électrodes pendant une période de temps de trente minutes.

Cette force électromotrice était très faible dans la plupart des cas; dans le cours d'une expérience elle changeait parfois de signe; le tableau suivant renferme, pour chaque système d'électrodes, les valeurs positives et négatives extrêmes de la force électromotrice.

On voit, d'après le tableau de la p. 123, que deux électrodes identiques, cuivre, platine, charbons neufs, ne sont le siège d'aucune force électromotrice appréciable.

Lorsque l'électrode positive était constituée par un charbon polarisé, l'électrode négative par un charbon neuf, la force électromotrice, appréciable au début et à circuit ouvert, diminuait rapidement lorsque les électrodes étaient réunies par une résistance métallique, pour s'annuler bientôt.

Au contraire, avec le fer ou l'aluminium fondu comme électrode négative, le pôle positif étant formé d'un charbon polarisé ou neuf, le système se présentait à la manière d'une pile et produisait, lorsqu'on réunissait les électrodes par une

Électrodes		Surface active	Température	Force électromotrice de polarisation en 30 minutes
<i>Positives</i>		<i>s</i>	<i>t</i>	<i>#</i>
Cuivre. . . . .	<i>Négatives</i>	104cm <sup>2</sup>	824°	+ 0,0025 volt
Cuivre. . . . .	Cuivre. . . . .	104	824°	- 0,0019 "
Cuivre. . . . .	Charbon . . . . .	104	824°	+ 0,002 "
Cuivre. . . . .	Charbon . . . . .	104	824°	- 0,002 "
Platine . . . . .	Platine . . . . .	8	920	+ 0,0056 "
Platine . . . . .	Platine . . . . .	8	920	- 0,0012 "
Charbon polarisé (1) . . . . .	Charbon neuf . . . . .	200	824	0,22 "
" . . . . .	Fer. . . . .	200	824	0,32 "
" . . . . .	" . . . . .	200	824	0,25 "
" . . . . .	Aluminium fondu . . . . .	200	824	1,95 "
" . . . . .	" . . . . .	200	824	1,70 "
" . . . . .	" . . . . .	200	824	1,50 "

(1) On entend par charbon polarisé un charbon qui a déjà servi d'anode, pendant une électrolyse normale de fluorure d'aluminium et qui est transportée, chargée d'anions dans l'appareil d'expérience.

résistance, un courant pendant un temps indéterminé.

La mesure des forces électromotrices à circuit ouvert s'effectuait par la méthode en opposition partielle, l'électromètre capillaire de Lippmann servant d'appareil témoin.

*2° Pendant le passage du courant.* — Des observations multiples ont été effectuées pendant plusieurs périodes bien distinctes. Les électrodes anodes et cathodes sont formées de charbon aggloméré.

**Période (a).** — Avec des forces électromotrices voisines du zéro, l'électrolyte est traversé par un courant; après la rupture, les électrodes ne présentent qu'une très faible trace de polarisation.

Depuis des densités de courant 0, jusqu'à  $\frac{1}{100}$  d'ampère par décimètre carré, la différence de potentiel aux électrodes reste sensiblement proportionnelle aux intensités du courant qui traverse le bain.

Le tableau suivant donne les valeurs de la différence de potentiel, trouvées expérimentalement, et, en regard, celles que donne le calcul.

Pour ce cas particulier et dans les limites de

densité indiquées plus haut, les quantités E et I satisfaisaient à l'équation :

$$(a) \quad E = KI = 3,1 \times I.$$

Intensité I	Densité de courant (Intensité par décimètre carré)	Différence de potentiel aux électrodes E	
		trouvée	calculée
ampère	ampère	volt	volt
0,0021	0,0005	0,0067	0,00651
0,0055	0,0013	0,017	0,0171
0,0189	0,0042	0,055	0,0558
0,0260	0,0060	0,077	0,0804
0,0425	0,0100	0,128	0,132

La température de l'expérience était de  $870^{\circ}$  ; la surface totale de chaque électrode de  $4^{\text{dm}^2},25$ ,

Pour interpréter la formule (a) où le coefficient K atteint une valeur bien supérieure à celle de la résistance du bain, il faut admettre qu'il se compose de deux termes ; le terme R représentant la résistance de l'électrolyte et un autre terme qui se rapporte à la force électromotrice de polarisation.

La formule (a) prendrait une autre forme, soit

$$K = R + K_1.$$

On aurait plus logiquement :

$$E = RI + K_1 I.$$

**Période (b).** — Pour des densités de courant supérieures à  $0^{\text{amp}},01$ , la différence de potentiel ne varie plus proportionnellement à l'intensité du courant qui traverse le bain ; elle augmente moins rapidement que cette intensité.

Je n'ai pu établir, pour cette période, une relation qui lie les quantités  $E$  et  $I$  entre elles.

Vers la densité de courant de deux ampères par décimètre carré, ces quantités tendaient à satisfaire à la formule de régime qui régit la troisième période.

**Période (c).** — A partir d'une densité de courant égale à 2 ampères jusqu'à une densité de 100 ampères, les quantités  $E$ ,  $I$  satisfaisaient à la formule de régime.

$$E = e + RI.$$

La résistance  $R$  de l'électrolyte était restée constante pendant toute la durée de l'expérience, quelle que soit la phase considérée, et égale à  $0^{\text{ohm}},024$ .

Pour chacune des phases, l'intensité, du courant variait entre 10 et 400 ampères et les va-

leurs de  $E$  mesurées étaient égales à celles que donnait le calcul.

Dans une expérience que nous avons entreprise pour vérifier cette observation, nous avons enregistré quatre phases où les valeurs de  $E$  pouvaient ainsi se calculer; les valeurs de  $I$  variant du minimum au maximum

$$E \left\{ \begin{array}{l} 1,33 + 0,024I \\ 1,50 + 0,024I \\ 1,75 + 0,024I \\ 1,95 + 0,024I \\ 2,30 + 0,024I \end{array} \right\} = e + RI$$

Dans la première phase, celle où la valeur de  $e$  est égale à 1<sup>v</sup>,33, le bain était souillé de silicium et tant qu'il en restait des proportions appréciables, la valeur de  $e$  (force électromotrice de décomposition) restait constante et égale à 1<sup>v</sup>,33.

A mesure de la disparition des sels de silicium, la valeur de  $e$  augmentait et atteignait, à une température de 870°, un chiffre voisin de 2<sup>v</sup>,3, l'électrolyte ne renfermait alors aucune trace d'impuretés; le nombre 2,3 correspondait à la force électromotrice de décomposition du fluorure d'aluminium.

En pratique, on ne marche qu'avec des densités de courant de 50 ampères par décimètre

carré et les dispositions intérieures sont prises de façon que la résistance du bain diminue à mesure que l'intensité du courant qui doit être employé augmente.

C'est ainsi que, dans le système qui recevait 4 000 ampères, la résistance de l'électrolyte n'excédait pas  $0^{\text{ohm}},0012$  ; la force contre-électromotrice  $e$  étant de  $2^{\text{v}},5$  environ ; on avait pour la valeur de  $E$  :

$$E = e + RI = 2,5 + (0,0012 \times 4\ 000) = 7^{\text{v}},3.$$

**Période (d).** — Pour des densités de courant supérieures à 100 ampères, la valeur de la différence de potentiel aux électrodes ne peut plus se calculer en fonction de  $e$  et de  $I$ , par une expression simple.

Elle atteint rapidement celle de l'arc voltaïque, soit 30 volts environ, et l'on voit une vive lueur blanche se manifester autour de l'anode ; l'intensité du courant tend à s'annuler lorsque ce phénomène se produit.

3° *Après le passage du courant.* — Les électrodes sont polarisées et si on les réunit par une résistance métallique, ce conducteur est traversé par un courant qui atteint au bout d'une heure une intensité constante, et qui

de dure pendant un temps dont nous n'avons pu fixer la limite, à cause du refroidissement rapide du bain.

Dans une expérience, on faisait passer dans l'électrolyte, pendant quelques heures, un courant de 800 ampères ; on rompait subitement les connexions de la source d'électricité ; et les électrodes étaient fermées par une résistance de  $0^{\text{ohm}},075$ .

On mesurait l'intensité du courant produit et la différence de potentiel aux électrodes.

Temps	Résistance intercalée $\omega$	Différence de potentiel $E_1$	Intensité $I$
0'	0,075	1,95	25,3
5	//	1,88	25
15	//	1,58	21
30	//	1,38	12,40
45	//	1,29	17,20
60	//	1,20	16
75	//	1,20	16

Si, pendant le temps où l'électrolyte remplit ainsi la fonction d'une source d'électricité, on rompt d'instant en instant le courant et qu'on mesure sa force électromotrice  $e_1$  à circuit ouvert, on trouve qu'elle diminue avec le temps ;

mais à chaque point elle permet de calculer la résistance de l'électrolyte par la relation connue :

$$R = \frac{e_1 - E_1}{I}.$$

La valeur de R ainsi déterminée est identique à celle que l'on calcule par une relation déduite de la formule de régime

$$R = \frac{E - e}{I}.$$

Nous avons vérifié cette concordance, qu'on pouvait prévoir du reste, dans un grand nombre d'expériences.

**Procédés divers de production électrolytique de l'aluminium.** — Un grand nombre de méthodes ont été proposées pour la solution de ce problème, qui ont été décrites dans notre ouvrage sur l'aluminium <sup>(1)</sup>.

Ce sont celles de Berg, Burghardt et Twining, Bull, Daniel, Diehl, Lossier, Douglas-Dixon, Talk et Schaag, Felt, Graetzel, Hampe, Kleiner,

---

<sup>(1)</sup> ADOLPHE MINET. — *L'Aluminium*, t. 1<sup>er</sup>; fabrication, emploi, alliages. Librairie Bernard-Tignol, 53 bis, quai des Grands-Augustins, Paris

Montgelas, Nahnsen, Omlot, Bottiger et Seidler, Roger, Wohle, Brin, Farmer, Gérard Lecuyer, Pearson et Pratt, Stefanite.

Comme elles ne paraissent pas devoir être jamais appliquées, nous nous contenterons de les citer.

Quelques-unes cependant comprennent des fours intéressants sur lesquels nous reviendrons.

**Applications de l'aluminium et de ses alliages.** — Bien que l'aluminium n'ait pas encore acquis l'extension qu'on en attendait, sa fabrication a pris une certaine importance.

On n'en fabriquait que dix tonnes par an avant 1887, et il coûtait cent francs le kilogramme ; on en produit aujourd'hui près de dix tonnes par jour, et son prix est descendu à trois francs le kilogramme ; il est donc deux fois meilleur marché que le cuivre et trois fois meilleur marché que l'étain, *à volume égal*.

On l'emploie à l'état de métal pur et d'alliages, légers sous toutes les formes ; barres, fils, planches, tubes.

Les métaux alliés à l'aluminium sont le plus généralement le fer, le cuivre, le nickel, le mallechort.

La proportion du fer n'excède pas 2 % ; celle des autres métaux s'élève à 3 et 6 %.

Les alliages présentent une résistance mécanique de 30 à 35 kilogrammes par millimètre carré, avec un allongement de 5 à 10 % ; le métal pur n'offre qu'une résistance de 15 à 20 kilogrammes par millimètre carré, avec un allongement de 30 à 50 %.

L'aluminium entre aussi dans la composition d'alliages lourds ; on en introduit de 3 à 10 % dans le cuivre ou le laiton, pour former des bronzes très résistants.

La plupart des applications de l'aluminium et de ses alliages ont été passées en revue par nous dans un ouvrage paru récemment (1).

#### MAGNÉSIUM

**Historique.** — Les recherches sur le magnésium ont été relativement peu nombreuses et ne paraissent pas avoir donné naissance à des procédés bien établis.

Aussi leur application industrielle est-elle

---

(1) ADOLPHE MINET. — *L'Aluminium*, t. II ; emplois nouveaux, alliages. Librairie Bernard-Tignol.

moins avancée que celle de l'aluminium. Il est vrai de dire que l'électrolyse par fusion ignée des sels de magnésium présente certaines difficultés qu'on ne rencontre pas avec l'aluminium.

On se rappelle que nous avons trouvé 1,75 pour la densité des sels fondus employés dans l'électro-métallurgie de ce dernier métal ; l'Aluminium ayant une densité de 2,7, se rassemblait facilement au fond de la cuve-cathode, d'où son extraction ne présentait aucune difficulté.

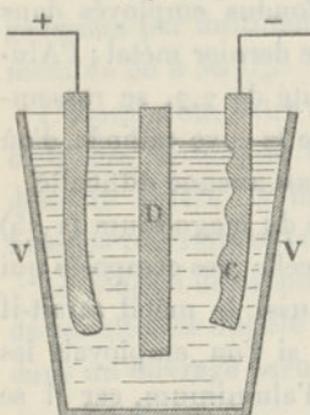
Au contraire, la densité du magnésium (1,75) est sensiblement égale à celle des composés qui servent à le produire ; aussi le métal serait-il très difficile à recueillir si l'on employait les mêmes fours que pour l'aluminium, car il se rassemblerait mal au fond de l'appareil, ayant tendance à se porter à la surface du bain ou à se répandre dans toute la masse de l'électrolyte.

Dans tous les cas, avec un four électrique ordinaire, il est difficile de le recueillir et les causes de perte du métal sont nombreuses.

On a remédié en partie à cette difficulté, mais les appareils imaginés jusqu'à ce jour ne permettent pas de produire de grandes quantités de métal et ne sont pas économiques. Bunsen avait reconnu qu'il était possible de produire le

magnésium par l'électrolyse de son chlorure fondu ; il se servait dans ses expériences d'un appareil imaginé par Liebig et consistant en un creuset de porcelaine VV divisé par moitié (fig. 10) par un diaphragme D ; dans un des

Fig. 10



compartiments, celui de gauche, le chlore se dégageait et le magnésium venait se déposer à l'état de globules sur la cathode C, disposée dans l'autre partie de l'appareil. Les électrodes étaient formées de charbon de cornue.

Le courant employé par Bunsen était très faible et, d'après le calcul, il ne devait pas produire plus de 4 grammes de magnésium en deux heures.

Le sel de magnésium, pendant l'électrolyse, était maintenu à l'état de fusion par une source extérieure de chaleur. Matthiessen a proposé de remplacer le chlorure de magnésium par le sel double de chlorure de magnésium et de potassium (carnallite) ; M. Berthaut (1879) recommande des anodes formées de magnésie et de

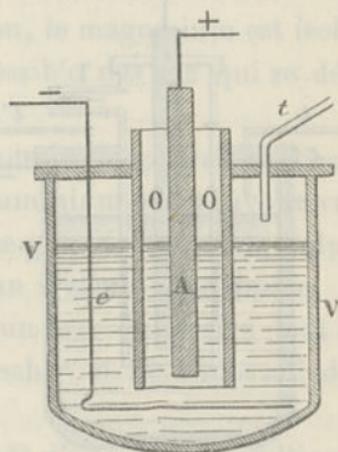
charbon ; Henri Sainte-Claire-Deville avait également proposé pour l'électrolyse des sels d'aluminium des anodes constituées par un mélange de charbon et d'alumine ; de pareilles anodes ne sont applicables que si la proportion des oxydes est faible ; et, même dans ce cas, les avantages qu'elles apportent sont contestables.

On en voit mieux les inconvénients ; la présence des oxydes augmentant, en effet, la résistance des électrodes, celles-ci se désagrègent plus facilement au passage du courant que lorsqu'elles sont formées de carbone pur ; les gaz qui se dégagent les attaquent aussi plus vivement.

Fischer a imaginé, en 1882, un premier appareil qui n'a pas présenté un grand avantage sur l'appareil Liebig ; celui qu'il proposa en 1884 mérite qu'on s'y arrête.

Il se compose (*fig. 11*) d'un vase en porcelaine VV, chauffé extérieurement ; ce vase reçoit un couvercle en amiante qui le ferme complète-

Fig. 11



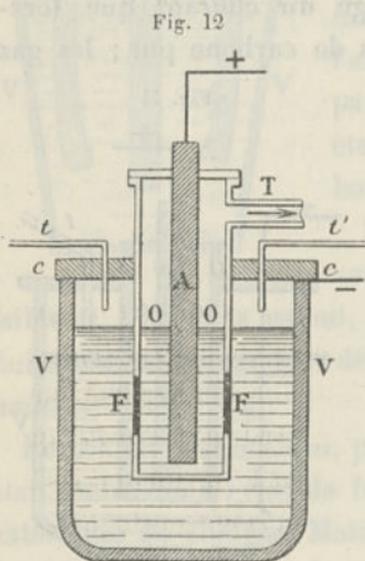
ment, en laissant passer toutefois un fil de fer *e* qui servira de cathode ; un tuyau poreux OO renfermant en son milieu une anode en charbon A ; un tube *t* permettant l'accès d'un gaz réducteur dans le compartiment où se produit le magnésium.

L'appareil de Fischer convient pour une expérience de cours mais ne pourrait servir à une application industrielle en grand.

*Procédé Graetzel.* — C'est à Graetzel que l'on doit le premier appareil véritablement pratique pour la production électrolytique du magnésium

(*fig. 12*). Il rappelle celui de Fischer mais il est antérieur à ce dernier, ayant été décrit en 1883.

Le vase VV qui contient l'électrolyte est métallique, en fonte généralement, et sert de cathode, il est chauffé extérieurement ; il est fermé hermétiquement par un couvercle *cc*, qui laisse passer deux tubes *t, t'*, et un vase poreux OO.



Les tubes  $t, t'$ , servent à l'introduction et à la sortie d'un gaz réducteur qui prévient l'oxydation du magnésium, lorsque celui-ci se porte à la surface du bain et y surnage.

Le vase poreux OO est de forme cylindrique, il est fermé à sa base, mais muni de plusieurs fenêtres F, F, latérales vers la base, de façon que les sels fondus puissent se mettre facilement à niveau dans la cuve VV et le vase OO ; ce dernier renferme au centre et verticalement une anode A ; et latéralement, vers le sommet, un tube de dégagement T par lequel s'échappe le chlore au fur et à mesure de sa formation.

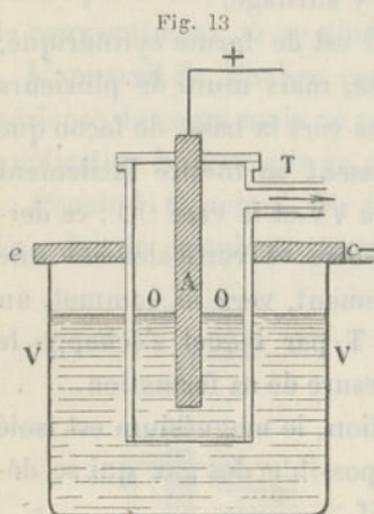
Avec cette disposition, le magnésium est isolé le mieux qu'il soit possible des gaz qui se dégagent au pôle positif.

Graetzel appliquait aussi son appareil à l'électro-métallurgie de l'aluminium ; nous avons vu dans l'étude précédente que les fabricants d'aluminium ont imaginé un système plus simple.

Borchers préconise un four qui dérive tout à la fois de celui de Fischer et de l'appareil de Graetzel.

Il se compose (*fig. 13*) d'une cuve métallique VV qui sert de cathode et qui est chauffée extérieurement ; la cuve est fermée hermétiquement au moyen d'un couvercle  $cc$  qui laisse passer un

vase poreux OO. Les tubes *t, t'* sont supprimés ; le volume d'air compris entre la surface du bain et le couvercle *cc* est trop faible du reste pour



que la perte du magnésium résultant de l'oxydation de ce métal soit bien importante.

Le vase poreux est ouvert à sa base comme dans l'appareil de Fischer ; sa partie supérieure est identique à la disposition adoptée par

Graetzel. Kröfler et Ledderboge ont proposé de réduire la magnésie par le charbon, formant ainsi du magnésium et de l'oxyde de carbone, au moyen de l'arc voltaïque. Pour obtenir cette réduction, ils façonnent des baguettes de charbon avec un mélange de magnésie et de charbon ; ils se servent de ces baguettes comme conducteurs et font jaillir à leurs extrémités un arc voltaïque, comme dans une lampe à arc ordinaire ; de plus, pour éviter la réaction de l'oxyde de carbone sur le magnésium, ils opè-

rent la réaction dans une atmosphère réductrice.

Nous ne pensons pas que ce procédé ait reçu une application industrielle.

**Constantes électrolytiques.** — Les ingénieurs et industriels qui s'occupent de cette industrie sont très sobres en détails relativement à la marche de l'électrolyse des sels de magnésium fondus.

La théorie indique que la force électromotrice de décomposition du chlorure de magnésium est de 3<sup>v</sup>,3 si l'on admet que la chaleur de combinaison de ce sel qui, à l'état solide et à 15°, est de 75<sup>cal</sup>,5, reste constante à mesure que la température s'élève.

Elle ne pourrait du reste que diminuer avec l'augmentation de température et, par suite, la force électromotrice de décomposition serait plus faible.

La température de l'électrolyse des sels de magnésium est de 600° environ ; il semblerait qu'on ne devrait pas être forcé de chauffer l'électrolyte, puisque dans l'électrolyse des sels d'aluminium, qui s'opère cependant à une température plus élevée, le courant suffit pour maintenir le bain à l'état de fusion. Mais il ne faut pas

oublier que les appareils employés pour le magnésium diffèrent considérablement de ceux de l'aluminium ; la résistance électrique est beaucoup plus considérable dans les premiers que dans les seconds ; et si l'on ne veut pas dépasser un certain voltage aux électrodes, 6 à 8 volts par exemple, on ne doit pas marcher avec une densité de courant aussi grande que pour l'aluminium.

Il en résulte, du fait de l'abaissement de cette densité, que, pour une masse de bain déterminée, la quantité de chaleur dégagée par le courant à son passage à travers l'électrolyte n'est pas suffisante pour le maintenir à l'état de fusion, d'où la nécessité d'une source extérieure de chaleur.

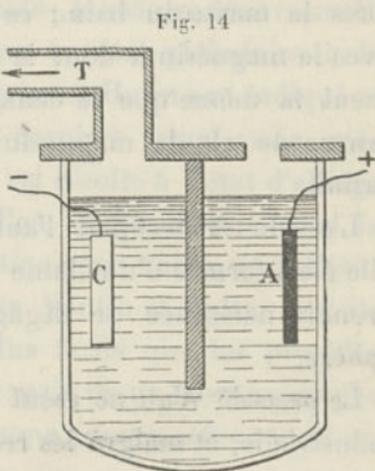
La quantité de magnésium mise théoriquement en liberté par un courant de 1 000 ampères-heure est de 440 grammes ; en admettant comme pour l'aluminium un rendement de 75 %, c'est 330 grammes que produiront 1 000 ampères-heure, et la force dépensée, la différence de potentiel aux électrodes étant de 8 volts en moyenne, sera :

$$W = \frac{EI}{g \times 75} = \frac{8 \times 1\,000}{g \times 75} = 10, \text{ ch. h, } 6$$

Soit, pour la production d'un kilogramme de magnésium, une dépense d'énergie électrique égale à 32 chevaux-heure.

## SODIUM

**Historique.** — Le sodium électrolytique a été obtenu pour la première fois par Davy (1807), dans ses expériences sur les hydroxydes alcalins; mais le premier procédé pratique est dû à Ch. Watt et date de 1851. L'électrolyte employé par Watt était le chlorure de sodium, maintenu à l'état de fusion dans un vase métallique (*fig. 14*)



au moyen d'une source extérieure de chaleur.

Ce creuset était divisé en deux compartiments par une cloison faisant corps avec un couvercle.

Dans un des compartiments se trouvait logée une cathode C en charbon de cornue; la tempé-

rature du bain était assez grande pour que le métal fut volatilisé au fur et à mesure de sa formation ; le métal était recueilli dans un hydrocarbure liquide où il était amené par le tube T.

Lorsque la température devenait inférieure à la chaleur de volatilisation du sodium, celui-ci s'accumulait à la surface du bain d'où il était facile de l'extraire, à la fin de l'opération.

La densité du bain étant bien supérieure à celle du sodium, il ne pouvait rester de ce métal dans la masse du bain ; ce qui arrive parfois avec le magnésium dont la densité est sensiblement la même que la densité de certains mélanges de sels de magnésium avec les sels alcalins.

L'anode A occupait l'autre compartiment ; elle était formée d'une lame d'or et le gaz qui y prenait naissance se dégageait dans l'atmosphère.

Le procédé Watt ne reçut aucune application industrielle, et malgré les recherches qui furent entreprises, peu après, par Bunsen et Matthiessen, sur l'électrolyse des chlorures alcalins, par Matthiessen et Linnemann sur l'électrolyse du chlorure de potassium, l'électro-métallurgie du sodium n'entra dans le domaine véritablement industriel qu'en 1882 avec le procédé Jabloch-

koff, que suivirent de près les procédés Hoepfner (1884), A. J. Rogers et Omholt (1885), Fischer (1886), Hornung et Kasemeyer (1888) ; mais ce n'est qu'en 1889 que nous trouvons un appareil assez perfectionné pour assurer à l'électrolyse une marche régulière et de longue durée ; c'est à Grabau qu'on le doit ; ce savant le perfectionna en 1893 ; Borchers trouva, la même année, un dispositif spécial qui empêche la détérioration rapide du système électrolytique.

Dans tous ces procédés, le sodium était recueilli à l'état de vapeur, ou à l'état globulaire à la surface du bain ; Vautin et Hulin ont indiqué et appliqué, dans ces derniers temps, une méthode où le sodium est récolté à l'état d'alliage de plomb-sodium, d'où il est extrait sous la forme de soude caustique par l'attaque de l'eau. Peut-être les procédés Vautin et Hulin sont-ils d'une application plus facile que les procédés Grabau et Borchers ; mais ils ne fournissent pas le sodium-métal comme ces procédés ; c'est un avantage de moins.

Je citerai, pour mémoire, les procédés par voie humide de Sinding-Larsen, Castner, Kellner, etc., dont la description trouvera sa place dans l'ouvrage qui traite de la fabrication des produits chimiques ; ces procédés étant employés surtout

pour produire la soude caustique et les hypochlorites.

**Procédés où le sodium est recueilli à l'état métallique. Procédé Grabau.** — L'appareil imaginé par Grabau est composé d'une cuve métallique VV (*fig. 15*) chauffée extérieurement, qui reçoit l'électrolyte ; la cathode C est formée d'un tube métallique *tt'*, prolongé par un fil de fer F ; le tube *t* pénètre à frottement dur dans l'intérieur d'une cloche en porcelaine PP à doubles parois ; le sodium, moins dense que le bain fondu, vient s'amasser à la surface du dernier dans le tube *t* sans toucher la cloche et s'écoule par le tube *t'* dans un vase *u* renfermant un hydrocarbure ; la tige *r* sert à dégorgier le tube *t* ; les anodes AA, en charbon de cornue, sont placées dans la partie du bain comprise entre la cellule polaire C et la cuve VV ; le tube de dégagement T permet au chlore de s'échapper de l'intérieur de la cuve.

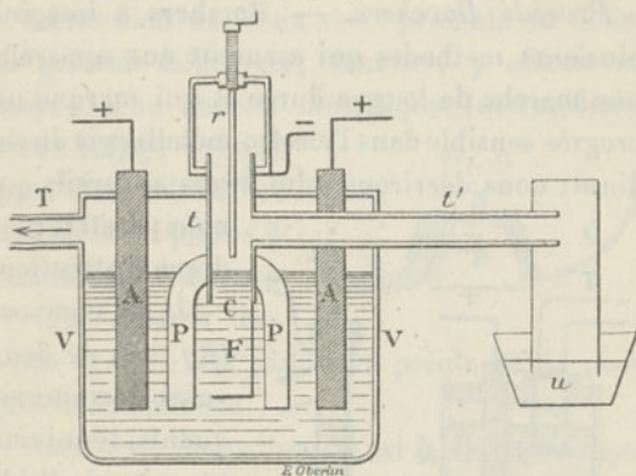
L'appareil imaginé par Grabau est certainement bien étudié ; cependant nous ne pensons pas qu'il puisse marcher longtemps sans se détériorer.

Ce sont les parties métalliques, la cuve VV, le tube *t*, qui sont attaqués les premiers au contact

du chlore; la cloche PP se détériore, mais plutôt intérieurement par l'attaque du sodium.

Grabau évite en partie ce dernier inconvénient, en donnant à la cloche de plus grandes dimensions et en maintenant entre les deux parois intérieures une source réfrigérante, calculée

Fig. 15



de façon qu'il se dépose tout le long des parois extérieures, aussi bien sur celles qui font face aux anodes que sur les parois voisines du fil de fer F, une couche de sel solidifié.

C'est certainement un progrès; reste à éviter la détérioration des parties métalliques; on peut d'abord remplacer la cuve métallique et son couvercle par une cuve en porcelaine;

quant au tube *t*, s'il est difficile de le protéger, sa détérioration n'entraîne pas une grande dépense, et son changement n'exige pas une manœuvre ni longue, ni compliquée.

L'appareil Grabau peut s'appliquer à la production électrolytique des métaux dont la densité est inférieure à celle de leurs sels fondus.

*Procédé Borchers.* — Borchers a imaginé plusieurs méthodes qui assurent aux appareils une marche de longue durée et qui marque un progrès sensible dans l'électro-métallurgie du sodium; nous décrirons celui de ces appareils qui

nous paraît le plus digne d'attention.

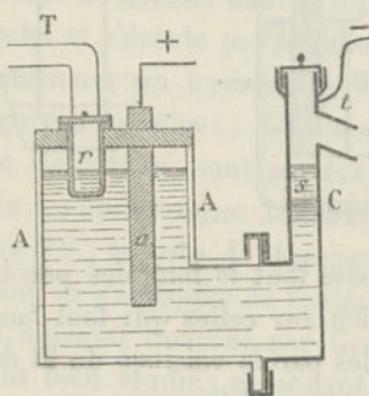
Il se compose (*fig. 16*) de deux vases communicants, réunis entre eux à l'aide d'un dispositif particulier.

L'un de ces vases *C*, dont les

parois intérieures servent de cathode, est en fer; l'autre, *AA*, est en porcelaine, ou en argile réfractaire et sert de chambre aux anodes.

Le compartiment *AA* est muni d'un couvercle

Fig. 16

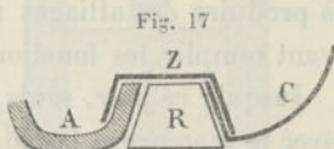


à trois ouvertures, laissant passer l'anode *a*, une éprouvette *r* percée de trous, qui sert à introduire le chlorure de sodium et un tube de dégagement T pour le chlore.

Le vase C est muni d'un tube *t* par où s'échappe le sodium *s* à l'état de vapeur ou à l'état liquide suivant la température.

La réunion des deux vases présenta au début de grandes difficultés; Borchers y réussit au moyen d'un anneau métallique intermédiaire

creux R (*fig. 17*) qui peut être refroidi et une série de pinces Z embrassant l'anneau



et les rebords des

vases A et C, sur plusieurs points de la périphérie de l'anneau.

Avec cette disposition, il est facile de voir que les parties métalliques de l'appareil ne sauraient être atteintes par le chlore; pas plus que le vase en argile n'aurait à subir l'atteinte du sodium.

La densité du courant à la cathode est de 50 ampères par décimètre carré; elle est à peu près la même, aux anodes.

*Procédés divers.* — Castner a imaginé un système où il électrolyse la soude caustique

fondue, qui est maintenue liquide au moyen d'une source de chaleur ; Niewerth propose de décomposer des combinaisons alcalines et alcalino-terreuses ; Bull et Störk recommandent des dispositions d'appareils très compliqués.

**Procédés où le sodium est recueilli à l'état d'alliages.** — Les difficultés que l'on rencontre dans la production du sodium à l'état métallique, ont amené les physiciens à chercher à produire des alliages riches en sodium, pouvant remplir les fonctions de ce dernier métal.

Jusqu'à ce jour, seuls, les alliages de sodium avec le mercure et le plomb ont été utilisés dans l'industrie.

C'est Davy qui a employé, le premier, le mercure comme cathode, en électrolysant des combinaisons alcalines ou alcalino-terreuses : mais le mercure ne saurait être utilisé que dans l'électrolyse par voie humide, car il serait rapidement volatilisé au contact des sels alcalins fondus.

Le plomb, au contraire, ne se volatilise pas aux températures de l'électrolyse par fusion ignée ; certains autres métaux comme l'étain, le zinc, le cadmium, l'antimoine, ainsi que l'a expérimenté Borchers en 1886-1889, s'allient très

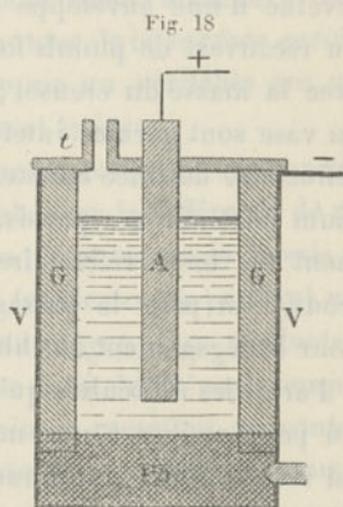
bien avec le sodium, mais le plomb est préférable et surtout plus économique.

*Procédé Vautin.* — La disposition de l'appareil Vautin est des plus simple.

Une cuve métallique VV (fig. 18) amène le courant à une couche de plomb fondu Pb qui sert de cathode ; elle est munie intérieurement d'une garniture de magnésie GG, d'une assez grande épaisseur, qui la protège contre l'attaque du chlore et du sodium naissants.

Cette garniture ne descend pas jusqu'au fond de la cuve mais plonge d'un centimètre dans le plomb fondu, de façon qu'aucune partie métallique de l'appareil, autre que le plomb, ne soit en contact avec le bain.

Le couvercle, qui ferme la cuve, est en terre réfractaire et muni de deux ouvertures ; l'une d'elles laisse passer l'anode A ; l'autre, *t*, permet d'alimenter le bain et sert de tube de dégagement au chlore qui se produit pendant l'électrolyse.



La cuve possède également un trou de coulée par où l'on retire le plomb lorsqu'il est saturé de sodium.

*Procédé Hulin.* — Le procédé de M. Hulin est analogue à celui de M. Vautin. Le récipient employé par l'ingénieur français est en fonte, revêtu d'une enveloppe calorifuge, et à fond nu recouvert de plomb fondu formant cathode avec la masse du creuset ; les parois verticales du vase sont garnies intérieurement de matière réfractaire destinée à éviter la production de sodium libre sur ces parois. Le couvercle également en terre réfractaire est percé de deux trous, l'un pour le passage de l'anode, l'autre pour le dégagement du chlore.

Parmi les difficultés qu'a eu à vaincre M. Hulin pour arriver à une marche régulière, il en est une, qui est commune à tous phénomènes électrolytiques par fusion ignée ; du moins j'ai eu aussi à la surmonter, dans l'électrolyse du fluorure d'aluminium ; à un moment donné, sans cause apparente, la force électromotrice qui avait donné jusque-là une valeur normale (pour le sodium comme pour l'aluminium cette valeur normale est de 7 à 8 volts) s'élève progressivement à 10, 20, 30 volts, et le courant s'arrête rapidement.

Je crois que la cause première de ce phénomène, qui s'observe surtout lorsqu'on emploie de grandes densités de courant, n'est autre chose qu'une gaine de gaz qui s'interpose entre l'anode et le bain.

Au moment précis où la force électromotrice s'élève à 30 volts, une lueur blanche et très vive se produit tout autour de la *surface entière* de l'anode ; c'est comme un véritable arc qui jaillirait entre l'anode et le bain.

Pour éteindre cet arc et revenir à une marche normale, il suffit d'abaisser la différence de potentiel aux électrodes ; c'est ce que je faisais au début, en réunissant les électrodes pendant une fraction de seconde au moyen d'un conducteur métallique court ; une lame de fer par exemple.

L'arc éteint, le bain se remettait en contact avec l'anode, et l'électrolyse reprenait sa marche normale.

Mais ce procédé n'est pas pratique, en raison des variations brusques de courant qu'il entraîne et des secousses que supporte, de ce fait, la machine électrique.

Plus tard, j'ai remarqué que ce phénomène devenait plus rare lorsqu'on établissait plusieurs bains en tension ; il s'annulait presque avec six bains ; on le prévenait même tout à fait dans ce

dernier cas en versant les produits d'alimentation, riches en alumine, autour de l'anode.

C'est à ce dernier artifice que s'est arrêté M. Hulin pour régulariser la marche de son procédé ; il ajoute au chlorure de sodium, base de son alimentation, quelques proportions de sous-chlorure de plomb qui, au contact de l'anode, ou du chlore répandu dans le bain, se transforme en chlorure ; ce qui évite une accumulation de chlore autour de l'électrode positive.

Le chlorure de plomb se mélange à l'électrolyte et joue aussi un rôle ; le sodium naissant ne se diffuse pas complètement dans la masse du plomb ; une partie se répand dans le bain et sa présence y entraîne des désordres graves, dont le plus important est la détérioration rapide de la garniture qui protège les parois intérieures de la cuve ; le chlorure de plomb, au contact de ce sodium, est transformé en chlorure de sodium et en plomb qui tombe au fond du bain, le bain ne conserve plus que des traces de sodium, et la garniture intérieure de la cuve est ainsi garantie.

*Constantes électrolytiques.* — M. Hulin a donné quelques indications sur les constantes de son système électrolytique dont il vient d'entreprendre, à Modane, l'application industrielle.

Chaque creuset exige environ 9 volts ; la densité du courant y varie entre 60 et 100 ampères par décimètre carré ; on peut admettre comme bon régime 75 ampères ; l'électrolyse du chlorure de sodium par voie humide s'opère avec une densité de courant quinze fois plus faible, soit de 5 ampères seulement.

L'alimentation en chlorure de plomb absorbe 12 % du courant total ; c'est un sacrifice qui n'est pas sans importance, mais au prix duquel on achète la parfaite régularité de marche.

On peut compter sur une production de 81 grammes de chlore et 54 grammes de sodium par cheval-heure ; soit 20 chevaux-heure pour la production d'un kilogramme de sodium.

Théoriquement, 1000 ampères-heure mettent en liberté 865 grammes de sodium, avec une dépense d'énergie de 11,3 chevaux-heure ; soit de 13<sup>ch</sup>,5 pour un kilogramme de sodium produit ; et cela avec l'hypothèse que l'électrolyse s'opère avec 8<sup>v</sup>,5.

M. Hulin obtient donc un rendement de 70 % environ, c'est-à-dire le même que celui qui est atteint dans l'électro-métallurgie de l'aluminium.

L'alliage de plomb-sodium renferme de 23 à 25 % de sodium ; sa densité est de 3 à 3,5. On

obtient avec cet alliage de la soude caustique, en ne mettant en contact avec de l'eau ou de la vapeur d'eau.

Son oxydation par la vapeur d'eau est une opération délicate qui laisse presque toujours du plomb dans le produit. Le procédé par simple lessivage est préférable et se règle aisément.

On arrive, par des attaques successives et sans concentration au moyen de la chaleur, à avoir une lessive renfermant 700 à 800 grammes de soude caustique par litre ; ce qui correspond à 40° anglais : il reste ainsi peu à faire pour arriver à 60° et la soude ne contient aucune trace de plomb.

La perte du plomb n'atteint par 5 millièmes. Ce procédé a été étudié chez MM. Matussière et Forest, fabricants de papier à Modane, qui ont donné à M. Hulin leur concours pécuniaire, ce qui constitue un véritable service rendu à l'industrie chimique car les essais ont été longs et coûteux.

Comme autres applications industrielles du plomb-sodium, on peut citer son oxydation au rouge sombre et à l'air ; le plomb se transforme en peroxyde de plomb qui se combine avec l'oxyde de sodium pour former un plombate de sodium anhydre.

Ce plommate lessivé fournit de la soude caustique et du peroxyde de plomb éminemment propre à la construction des accumulateurs électriques.

## POTASSIUM

Les procédés qui viennent d'être décrits s'étendent à l'électro-métallurgie du potassium, du lithium et des métaux alcalino-terreux : calcium, strontium, baryum ; mais les applications que l'on pourrait en faire pour la production de ces divers métaux présentent un intérêt plus scientifique qu'industriel, à raison du prix de revient des matières premières qu'il faudrait employer comme électrolytes ; tandis que le chlorure de sodium, d'où l'on retire le chlore d'une part, le sodium ou la soude de l'autre, suivant le procédé employé, se trouve dans le commerce à très bas prix.

Une exception pourrait être faite en faveur du calcium, à condition qu'on le retirât du fluorure de calcium qui existe dans la nature à l'état de minerai.

Matthiessen sépare le potassium en électrolysant un mélange de deux molécules de chlorure

de potassium pour une molécule de chlorure de calcium fondu.

Linneimann propose comme électrolyte le cyanure de potassium fondu ; on maintient la température de façon qu'une croûte reste toujours formée à la surface du bain et c'est sous cette croûte que viendra s'accumuler le potassium. Ce procédé ne permet pas de produire de grandes quantités de métal ; il est, en plus, fort coûteux, en raison de la cherté des matières premières.

#### LITHIUM

**Historique** — Bunsen et Matthiessen démontrent, en 1854, que l'on peut obtenir le lithium par l'électrolyse de son chlorure fondu.

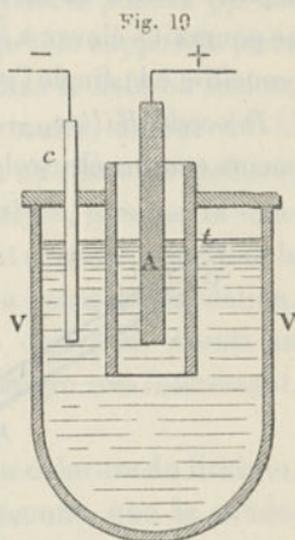
Ils se servaient pour cette opération d'un creuset de porcelaine qu'ils chauffaient pour fondre l'électrolyte au moyen d'une lampe de Berzélius ; le courant était amené dans le bain par une baguette de charbon ; une tige de fer servait de cathode, et c'est sur cette tige que venait se fixer le lithium électrolytique, sous la forme d'un régule blanc d'argent qui, au bout de quelques minutes, atteignait la grosseur d'un pois.

Peu après (1856), Troost reprit l'expérience de Bunsen au moyen d'un appareil qui lui permit de produire de plus grandes quantités de lithium mais qui, cependant, ne peut encore être considéré comme véritablement industriel.

Soit (*fig. 19*) un creuset en fonte fermé au moyen d'un couvercle, laissant passer une tige de fer *c* servant de cathode, et un tuyau en porcelaine *t*, dans lequel est placée l'anode *A* formé d'une plaque de charbon de cornue.

Le creuset est chauffé extérieurement; le chlore se dégage dans l'atmosphère au fur et à mesure de sa formation; le lithium s'accumule d'abord autour de la cathode; puis, lorsque les globules qu'il forme atteignent une grosseur suffisante, il s'élève à la surface du bain d'où on le retire à la fin de l'opération, et après refroidissement du système.

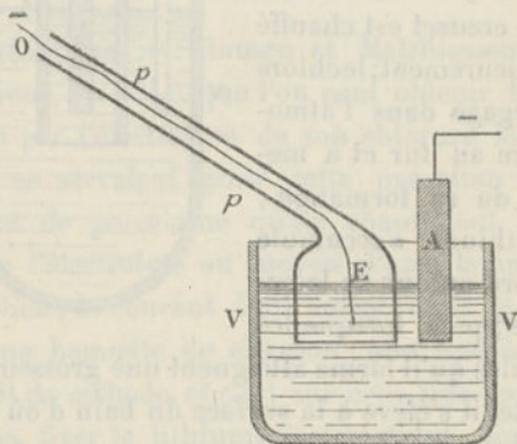
Pour que cet appareil donne de bons résultats, même au laboratoire, il faut que le couvercle soit



composé d'une matière non conductrice de l'électricité, ou que, s'il est métallique, il soit parfaitement isolé du creuset *VV* et de la tige *c*, de façon que le creuset lui-même ne forme pas cathode, ce qui diminuerait considérablement le rendement du système; une grande partie du lithium produit venant, dans ce dernier cas, se déposer contre la surface intérieure du creuset, ne pourrait s'élever à la surface du bain, ni être recueillie à la fin de l'opération.

*Procédé Hiller.* — Hiller, en 1863, emploie encore comme électrolyte le chlorure de lithium

Fig. 20



fondu, contenu dans un creuset en porcelaine *vv* (*fig.* 20) chauffé extérieurement; une baguette en charbon, *A*, sert d'anode; le chlore se répand

dans l'atmosphère pendant l'électrolyse, le vase VV n'étant pas fermé; dans le bain se trouve plongé un petit appareil en terre, *pp*, ayant la forme d'une pipe, qui est traversé intérieurement et dans toute sa longueur par un fil de fer F constituant la cathode.

Hiller prenait la précaution, avant l'opération, de faire passer dans le système polaire *pp* un courant d'hydrogène; lorsqu'il le supposait plein de ce gaz, il le plongeait dans le bain en fusion.

Le lithium venait s'accumuler, autour du fil de fer F, dans le fourneau ou chambre polaire; on le retirait après l'électrolyse, lorsque la température était suffisamment abaissée pour que le lithium puisse être exposé à l'air sans oxydation.

*Procédé Guntz.* — On doit à M. Guntz un procédé d'extraction du lithium très intéressant, et très bien étudié.

En faisant l'électrolyse du chlorure du lithium, le savant français avait reconnu que le rendement en métal était d'autant plus élevé que la température du bain était plus basse.

Un sel impur, contenant des chlorures de potassium et de sodium, donne, lorsqu'on l'électrolyse à son point de fusion, de bien meilleurs résultats qu'un chlorure de lithium pur.

Ce résultat a conduit M. Guntz à abaisser le

point de fusion de LiCl par addition de KCl ; et il a trouvé que LiCl fondant vers 600°, KCl à 740° :

Le mélange à molécules égales LiCl + KCl	
fond vers. . . . .	580°
2KCl + LiCl . . . . .	550
Poids égaux de KCl et de LiCl . . . . .	450

L'addition du KCl au chlorure de lithium produit donc un abaissement considérable dans la température de fusion de l'électrolyte.

Pour obtenir, dans les laboratoires, une petite quantité de lithium, M. Guntz chauffe de 200 à 300 grammes du mélange des deux chlorures à poids égaux dans une capsule en porcelaine, en employant comme source de chaleur un simple bec Bunsen.

Le mélange fond facilement ; l'électrode positive est constituée d'une baguette de charbon de 8 millimètres de diamètre, et l'électrode négative d'une tige de fer de 4 millimètres, placée dans l'axe d'un tube de verre de 20 millimètres de diamètre.

Les constantes du courant sont 10 ampères et 20 volts ; la force électromotrice est bien supérieure à la force électromotrice de décomposition de l'électrolyte, à cause des conditions mêmes de l'expérience.

Pour obtenir de plus grandes quantités de métal, M. Guntz emploie un vase de porcelaine de 10 centimètres de hauteur, dans lequel il fond deux kilogrammes environ du mélange des deux chlorures.

L'électrode négative est une barre de 15 millimètres de diamètre placée dans l'axe d'un tube de porcelaine de 5 centimètres de diamètre environ ; l'anode était formée de trois tiges charbon électro-graphitique de Street.

M. Guntz pouvait dans ces conditions abaisser la force électromotrice à 10 volts, avec une intensité de courant de 60 ampères, et au bout de deux heures, il recueillait 25 grammes de lithium ; théoriquement au courant de 60 ampères pendant deux heures, dépose 31 grammes de lithium ; dans son expérience M. Guntz obtenait donc un rendement en métal de 80 %.

Le procédé de M. Guntz pourrait s'appliquer en grand et l'on aurait, pour y réussir, à vaincre moins de difficultés que dans la production électrolytique du sodium, par exemple, tout en employant les mêmes appareils, à raison de l'abaissement de la température de l'électrolyte.

La principale application du lithium, si on pouvait le produire à bon marché, se trouverait dans l'aérostation ; 1 kilogramme de métal four-

nit, en effet, 1<sup>m</sup><sup>3</sup>,6 d'hydrogène, tandis qu'il faut trois fois plus de sodium, en poids, et 4, 5 fois plus de potassium pour produire le même volume de gaz.

### MÉTAUX ALCALINO-TERREUX

L'électro-métallurgie des métaux alcalino-terreux est encore à trouver; on n'a même pas réussi au laboratoire à les produire, à l'état pur, sous une petite masse, comme pour les métaux alcalins, l'aluminium et le magnésium.

Il faut dire qu'on se heurte avec les métaux alcalino-terreux à de nouvelles difficultés; la principale se rattache à leurs points de fusion très élevés.

Le calcium fondrait à 800-1 000°, le strontium à 1 000-1 200°, le baryum à plus de 1 200°; tandis que les températures de fusion des métaux alcalins sont voisines de 100°; et que le magnésium fond à 500°, l'aluminium à 625°.

**Calcium.** — Bunsen, en 1854, estime que pour séparer les métaux alcalino-terreux, en partant de leurs composés halogéniques, il faut marcher avec une *grande densité de courant* à

*la cathode*, ajoutant que, dans ce cas, la force électromotrice croissant avec cette densité arrive à surmonter la force d'affinité qui lie entre eux les éléments du sel à décomposer, le chlorure de calcium à décomposer.

Il est possible, il est même certain que, si l'on veut obtenir un résultat, dans le traitement électrolytique des sels halogéniques des métaux alcalino-terreux, on devra marcher avec une densité de courant supérieure à celle qui est employée pour les autres métaux ; mais ce n'est pas pour la raison qu'a donnée Bunsen ; c'est plutôt pour augmenter la température du bain et atteindre ainsi et même dépasser la température de fusion des métaux que l'on veut obtenir, de façon à ce qu'ils puissent se former d'abord à l'état de régule, s'élever ainsi à la surface du bain, si sa densité est plus faible comme c'est le cas du calcium, et s'y rassembler en une couche métallique facile à retirer à la fin de l'opération.

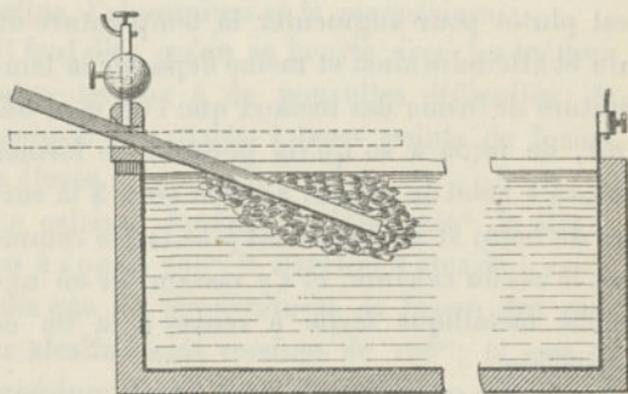
Bunsen obtint du calcium à l'état d'amalgame en électrolysant du chlorure de calcium en bouillie et en employant, comme cathode, une tige de platine amalgamé ; il recommença cette expérience en agissant sur une bouillie de chlorure de baryum cristallisée faite avec de l'acide

chlorhydrique étendu et réussit à produire 1 gramme d'amalgame de baryum environ.

L'électrolyse s'opérait à 100° et la densité de courant était de 10 000 ampères par décimètre carré ; cela me paraît excessif ; car cette densité est deux fois supérieure à celle que l'on observe à la surface des charbons à lumière à arc voltaïque, et il devait se produire un phénomène analogue à celui qui a été observé depuis par MM. Lagrange et Hoho.

Ces ingénieurs observèrent que si l'on élec-

Fig. 21



trolyse avec un courant d'une force électromotrice de 110 volts, une dissolution aqueuse de sels, comme le carbonate de sodium, le borax, ou l'acide sulfurique étendu, contenu dans un bac en plomb servant d'anode, la cathode étant

formée d'une tige de fer (*fig.* 21), il se produit entre la cathode et l'électrolyte un arc voltaïque dans la couche d'hydrogène qui se forme, par suite de la haute densité de courant autour de la cathode. La barre de fer s'échauffe rapidement mais est préservée de la combustion par l'enveloppe d'hydrogène.

Matthiessen a obtenu le calcium allié au fer et au platine en électrolysant du chlorure de calcium fondu, à l'état de sel simple ou de sel double, mais pas de métal pur.

**Strontium et baryum.** — Mêmes observations que pour le calcium. Matthiessen n'a pu obtenir, en électrolysant le chlorure de strontium fondu, que de petits globules de strontium perdus dans la masse de l'électrolyte ; quant au baryum il n'a pu jamais être produit qu'à l'état de poudre très divisée.

On ne connaît pas la densité du baryum ; celles du calcium est de 1,58 et du strontium 2,54 ; or, la densité des chlorures de ces métaux, à la température de l'électrolyse, étant de 2 à 2,5, il s'ensuivra que si le calcium se rassemble assez facilement à la surface du bain, le strontium ne descendra pas de même au fond du bain.

C'est une nouvelle difficulté à vaincre pour réaliser l'électro-métallurgie du strontium.

### ZINC

**Procédé Borchers.** — M. Borchers préconise pour l'électro-métallurgie du zinc l'électrolyse du chlorure fondu de ce métal ; ce sel entrant en fusion à une température inférieure à celle du point de fusion du plomb et du zinc, le vase qui renferme l'électrolyte est constitué d'une cuve de plomb recouverte de zinc intérieurement, servant de cathode.

Les anodes sont formées de baguettes de charbon aggloméré. Le bain est maintenu fondu par la chaleur que développe le courant en le traversant. Mais il faut pour cela une densité de courant égale à dix ampères par décimètre carré au minimum.

Lorsqu'on opère avec des solutions aqueuses de sels de zinc, la densité ne dépassant pas deux ampères par décimètre carré, il s'ensuit que le volume des appareils employés dans l'électrolyse par fusion ignée est cinq fois plus faible, pour une production donnée de métal.

En outre, dans ce dernier cas, le chlore est plus

facile à recueillir et le zinc extrait peut être refondu sans perte.

La consommation de force pour la séparation du zinc, en se servant d'anodes insolubles, est de quatre à cinq chevaux par kilogramme de métal.

## CHAPITRE II

### PHÉNOMÈNES ÉLECTRO-THERMIQUES

#### INTRODUCTION

On sait qu'aux températures élevées, l'affinité perd de sa puissance et que nombre de composés chimiques se dissocient ou deviennent réductibles par le carbone et les métaux, alors que ces éléments n'avaient aucune action sur eux à des températures plus basses.

C'est ainsi que l'acide carbonique, sous la pression atmosphérique, se décompose en ses éléments, oxygène et carbone, vers  $2\ 600^{\circ}$  et que l'on a pu obtenir à la température de  $3\ 500^{\circ}$ , fournie par l'arc voltaïque, la réduction d'oxydes qui sont irréductibles aux températures les plus hautes atteintes dans les fours, par la combustion

des matières carbonifères, solides, liquides ou gazeuses.

On obtient également avec l'électricité la fusion des métaux les plus réfractaires.

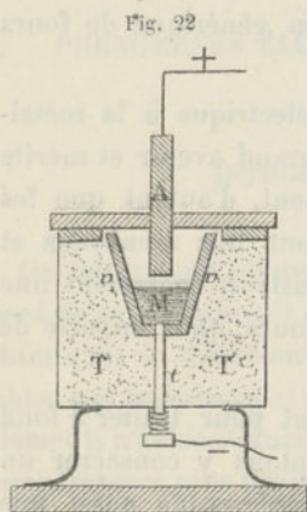
Toutes les réactions pour lesquelles l'électricité joue principalement le rôle d'agent calorifique entrent dans la classe des phénomènes électrothermiques, et les appareils qui servent à les produire prennent le nom générique de fours électriques.

L'application du four électrique à la métallurgie est appelée à un grand avenir et mérite qu'on s'y arrête longuement, d'autant que les résultats déjà obtenus sont très nombreux et très importants ; on a construit également une quantité considérable de fours, qu'il importe de décrire.

La place nous manquant pour traiter à fond cette question, nous comptons y consacrer un autre volume où nous réserverons aussi une place à l'étude complète du carbure de calcium et de son dérivé l'acétylène ; dans le présent ouvrage, nous passerons une revue rapide des principales conquêtes qui ont été faites dans cette partie de l'électro-métallurgie.

## FUSION DES MÉTAUX

**Recherches de Siemens.** — Siemens a construit plusieurs fours de modèles différents (1879) dans le principal but d'appliquer l'électricité à la fusion des métaux. La *fig. 22* représente le premier appareil imaginé



par ce savant; on y ajoute un dispositif qui règle automatiquement l'arc, de façon que l'intensité du courant reste sensiblement constante pendant la durée de l'opération.

Avec un courant de 40 ampères et une force électromotrice de 37 volts, l'énergie électrique consommée dans le creuset étant égale par conséquent à  $1^{\text{ch}},6$ , Siemens arrivait à fondre 500 grammes d'acier en quinze minutes. Soit une dépense d'énergie de 0,4 cheval-heure pour 500 grammes d'acier et 0,8 pour 1 kilogramme.

L'acier ayant comme chaleur spécifique 0,11

et comme température de fusion  $1\,500^{\circ}$ , il s'ensuit qu'un kilogramme de métal réclame pour fondre  $0,11 \times 1500 = 165$  grandes calories ou  $165 \times 425 = 70\,125$  kilogrammètres-seconde.

Or, un cheval-heure étant égal à  $(75 \times 3600) = 270\,000$  kilogrammètres-seconde, il s'ensuit que, théoriquement, la fusion d'un kilogramme d'acier nécessite une absorption d'énergie égale à  $\frac{70\,125}{270\,000} = 0,26$  cheval-heure et si on ajoute  $10\%$  de cette valeur pour la chaleur latente de fusion, on a  $0,286$  cheval-heure.

Le rendement du système Siemens était égal à  $36\%$  environ.

Siemens a pu fondre dans son four électrique et avec une seule charge jusqu'à  $9$  kilogrammes d'acier de limes en une heure ; dans une autre expérience  $3^{\text{kg}},6$  de platine en quinze minutes.

Il ne réussissait à fondre des métaux plus réfractaires comme le tungstène, qu'en petites quantités ; il obtenait facilement la fusion des fontes, du cuivre, du nickel et du cobalt.

## RÉDUCTION DES OXYDES MÉTALLIQUES

**Historique.** — Après la fusion des métaux, on essaya de réduire par le carbone et à la température de l'arc électrique les oxydes qui, jusqu'à ce moment, étaient irréductibles aux températures les plus élevées qu'on put obtenir au laboratoire.

Il était intéressant de voir si l'on pouvait ainsi obtenir des métaux comme l'aluminium, le calcium, le strontium, etc.

Cowles tenta cette expérience en 1885, en s'appliquant à la réduction de l'alumine par le carbone; il n'obtint aucun résultat; il fut plus heureux en prenant comme agent réducteur, au lieu du carbone, un métal: le fer et le cuivre; mais il obtint avec ces métaux un alliage d'aluminium et non de l'aluminium pur et encore la teneur en aluminium dans les alliages ainsi formés n'excédait pas 20 %.

Hérault parvint, en 1886, à réduire l'alumine par le cuivre et produisit un bronze riche en aluminium.

Moissan, en 1892, reprit les premières expériences de Cowles en les étendant à un grand

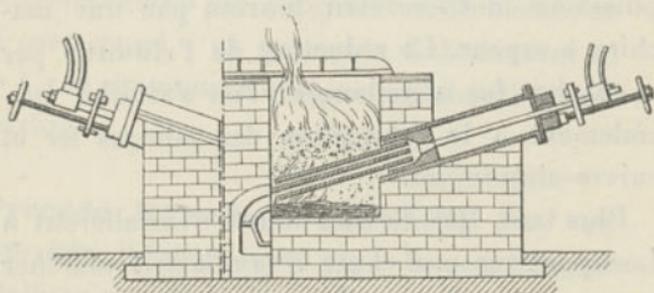
nombre d'oxydes irréductibles ; il réussit bien à les décomposer, mais il ne produit que des carbures métalliques et non le métal pur.

Heibling, en 1894, imagine un procédé mixte de réduction ; en ce sens, qu'il traite dans un même four électrique de l'oxyde de fer avec un mélange d'oxydes réductibles comme les oxydes de manganèse, de chrome, de tungstène et d'oxydes irréductibles, la chaux particulièrement.

Il obtient en même temps des alliages métalliques : ferro-manganèse, ferro-chrome, etc., et du carbure de calcium.

**Procédé Cowles.** — Le four de Cowles est à travail continu ; il est formé d'une cuve en briques réfractaires (*fig. 23*) ayant les dimensions

Fig. 23



suivantes : hauteur, 0<sup>m</sup>,66 ; grand côté, 1<sup>m</sup>,68 ; petit côté, 0,51.

Sur le bas d'une des faces se trouve un trou de coulée.

Dans les deux parois latérales sont cimentés deux manchons en fonte, permettant le déplacement longitudinal des crayons de charbon servant d'électrodes.

Il y a neuf crayons par électrode ; leur diamètre est d'environ 6 centimètres ; leur longueur de 80 à 97 centimètres. Ils sont portés par une masse en fer ou en cuivre, suivant l'alliage à produire ; cette masse est munie d'un écrou où s'engage une vis, qui glisse dans le manchon de fonte.

Les premiers essais industriels du procédé Cowles furent faits à Cleveland, où l'on disposait d'un courant d'une force électromotrice de 50 volts et d'une intensité de 1 500 ampères ; la puissance motrice était fournie par une machine à vapeur. La réduction de l'alumine par le charbon fut abandonnée ; l'on s'attacha spécialement à la fabrication des alliages fer et cuivre-aluminium.

Plus tard, MM. Cowles frères s'installèrent à Lockport, où une chute d'eau faisait marcher une machine dynamo donnant un courant de 3000 ampères et 50 volts ; enfin ces ingénieurs s'établirent à Milton et disposèrent d'une dy-

namo produisant un courant de 5 000 ampères et de 60 volts.

Pour la production du ferro-aluminium, le mélange traité est formé de bauxite, de rognures de fer et de débris de crayon.

Pour le bronze aluminium, on remplace le fer par du cuivre, la bauxite, lorsqu'on la trouve trop ferrugineuse, par de l'émeri ou du corindon.

La teneur en aluminium varie entre 5 à 20 % dans le ferro, et entre 18 et 30 % dans le bronze aluminium.

A Lockport, on comptait 77 chevaux-heure-électriques par kilogramme d'aluminium produit, soit 13 grammes de métal par cheval-heure correspondant à 65 grammes d'alliage.

A Milton, on ne dépense plus que 40 chevaux-heure-électriques par kilogramme de métal ; ce qui correspond à 25 grammes d'aluminium et 100 à 125 grammes d'alliages par cheval-heure-électrique.

**Procédé Héroult.** — Étudié à Ivry en 1886-1887, il fut appliqué par la Société Électrométallurgique française à Froges (Isère) et aux usines de Lauffen-Neuhausen, près de Schaffouse (Suisse).

D'après la revendication de l'inventeur, ce procédé repose sur la fusion de l'alumine seule, ou mélangée de fluorure d'aluminium, pour avoir un bain plus fluide et sa réduction par le cuivre afin d'obtenir un alliage de cuivre aluminium.

Hérault fut amené ainsi à imaginer l'appareil représenté par la *fig. 9*, qu'il employa en 1889 à la production électrolytique de l'aluminium pur et qu'il a appliqué dans ces derniers temps à la fabrication du carbure de calcium.

Dans le procédé Hérault, l'alumine étant fondue, on peut admettre qu'elle s'électrolyse au passage du courant et se résout en oxygène qui brûle le charbon de l'anode et en aluminium qui se dissout dans le cuivre fondu à la température de la réaction ; mais ce phénomène électrolytique est sans doute accompagné de la réduction directe de l'alumine fluide par le cuivre. Ce serait donc un procédé mixte tenant le milieu entre les méthodes électro-thermiques et l'électrolyse.

La teneur de l'aluminium dans le bronze Hérault variait entre 10 et 25 %.

On marchait, au début, avec une tension de 32 volts, qui fut plus tard abaissée à 16 volts ; avec cette dernière tension la dépense d'énergie pour la production d'un kilogramme d'alumi-

nium dissous dans le cuivre était de 40 chevaux environ.

**Recherches de M. Moissan.** *Carbures métalliques* — M. Moissan avait déjà obtenu le fluor par l'électrolyse de l'acide fluorhydrique anhydre, lorsqu'en 1892, il entreprit de nouvelles recherches sur la réduction des oxydes aux fours électriques, avec un four spécial (fig. 24 et 25).

Ces recherches présentent un puissant intérêt scientifique, et ont donné déjà naissance à une

Fig. 24

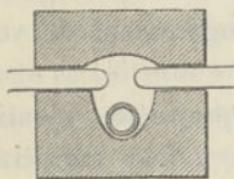
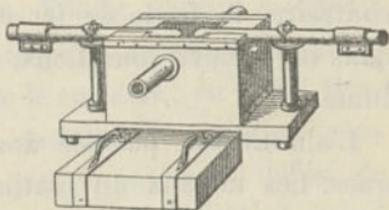


Fig. 25



nouvelle industrie: l'acétylène, dérivé du carbure de calcium, l'un des premiers carbures préparés à l'état pur par le savant français.

Il faudrait plus d'un chapitre pour rendre compte de l'étude de M. Moissan; nous regrettons de ne pouvoir en donner ici qu'un résumé rapide; mais nous y reviendrons avec plus de détails dans notre prochain volume qui,

comme nous l'avons dit déjà, s'occupera des fours électriques et de leurs applications. A la haute température du four électrique, M. Moissan a trouvé qu'un certain nombre de métaux tels que l'or, le bismuth et l'étain, ne dissolvent par le carbone.

Le cuivre n'en prend qu'une très petite quantité; l'argent, à sa température d'ébullition, dissout une petite quantité de charbon qu'il abandonne ensuite par refroidissement sous forme de graphite.

L'argent et le fer pur diminuent de volume en passant de l'état liquide à l'état solide. Au contraire, la fonte de fer et la fonte d'argent, dans les mêmes conditions, augmentent de volume.

L'aluminium possède des propriétés identiques. Les métaux du platine, à leur température d'ébullition, dissolvent le carbone avec facilité et l'abandonnent sous la forme de graphite avant leur solidification.

Ce graphite est foisonnant.

Un grand nombre d'autres métaux produisent, à la température du four électrique et au contact du charbon des composés carburés définis et cristallisés.

Par l'action des métaux alcalins sur un cou-

rant de gaz acétylène, M. Berthelot a préparé les carbures de potassium et de sodium ; M. Moissan a obtenu avec facilité au four électrique du carbure de lithium  $\text{Li}^2\text{C}^2$  en cristaux transparents, dégageant 587 litres d'acétylène pur par kilogramme ; et il a établi une *méthode générale* pour obtenir les carbures des métaux alcalino-terreux, *à l'état pur et cristallisé*.

Ces carbures répondent aux formules : carbure de calcium  $\text{BaC}^2$  ; carbure de baryum  $\text{BaC}^2$  ; carbure de strontium  $\text{StC}^2$  ; au contact de l'eau, ils sont décomposés et produisent de l'acétylène pur.

Disons qu'en 1862, Vöhler parvint à obtenir du carbone de calcium par une combinaison directe de calcium avec le carbone ; en 1880, Borchers produisit un carbure de calcium plus riche en carbone que le carbure défini de M. Moissan ; Travers, en 1873, obtint aussi la  $\text{CaC}^2$  en chauffant dans une bouteille de fer un mélange de sodium, de chlorure de calcium et de graphite de cornue pulvérisé.

M. Maquenne (1892), en chauffant dans le four Perrot pendant quatre minutes un mélange de 26<sup>gr</sup>,5 de carbonate de baryum, de 10<sup>gr</sup>,5 de poudre de magnésium et de 4 grammes de charbon de bois contenu dans une bouteille

de fer, a obtenu du carbure de baryum  $BaC^2$ .

Il était juste de rappeler les travaux des devanciers de M. Moissan, mais c'est à ce dernier que revient l'honneur d'avoir défini les conditions dans lesquelles on peut obtenir aux fours électriques les carbures métalliques à l'état pur et cristallisé.

M. Moissan a réussi à produire plusieurs autres séries de carbures métalliques fort intéressantes :

Le carbure d'aluminium  $Al^4C^3$ , cristallisé en lamelles hexagonales, transparentes, de 1 centimètre de diamètre, est décomposé par l'eau, à la température ordinaire, en fournissant de l'alumine et du gaz méthane pur.

M. Lebeau a obtenu, dans les mêmes conditions, le carbure de glucinium qui, lui aussi, fournit à froid, avec l'eau, un dégagement de méthane pur.

Les métaux de la cériote ont donné à M. Moissan des carbures cristallisés dont la formule est semblable à celle des carbures alcalino-terreux  $RC^2$ .

Les carbures de cérium, lanthane, yttrium, thorium, décomposent l'eau, et fournissent un mélange gazeux, riche en acétylène et contenant du méthane.

Avec le carbure de thorium, l'acétylène diminue et le méthane augmente.

Le carbure de manganèse  $M^3C$  peut être préparé au four électrique ; il se décompose au contact de l'eau et fournit un mélange, à volumes égaux, de méthane et d'hydrogène.

Le carbure d'uranium  $Ur^2C^3$ , au contact de l'eau, fournit un mélange gazeux contenant une grande quantité de méthane, de l'hydrogène et de l'éthylène ; et, en même temps, fait très intéressant, il se produit avec abondance des carbures liquides et solides.

La deuxième classe des carbures est formée de tous ceux qui ne décomposent par l'eau à la température ordinaire, tels que les carbures de molybdène  $Mo^2C$ , de tungstène  $Tg^2C$ , et de chrome  $Cr^4C$ ,  $Cr^3C^2$ .

Les métalloïdes fournissent aussi, avec le carbone, des composés cristallisés et définis, M. Acheson avait préparé le carbure de silicium ; M. Moissan a obtenu au four électrique le carbure de titane  $TiC$ , le carbure de zirconium  $ZrC$ , le carbure de vanadium  $VaC$ .

Il se dégage des nombreuses recherches entreprises au four électrique par M. Moissan, un fait général :

Les composés qui se produisent à haute tem-

pérature sont toujours de formule très simple et, le plus souvent, il n'en existe qu'une seule combinaison.

#### APPLICATIONS DIVERSES

**Le carborundum.** — Dans un four qui présente de grandes analogies avec celui de Cowles, M. Acheson réussit à produire le carborundum (*siliciure de carbone*).

Il s'est formé une Société, la *Carborundum Company*, pour exploiter le procédé Acheson, et une usine a été installée, à cet effet, près des chutes du Niagara.

Cette usine utilise une puissance de 1 000 chevaux en courants alternatifs. Un des avantages des méthodes électro-thermiques est l'emploi de courants alternatifs au lieu du courant continu ; ce dernier, toutefois, assure un rendement un peu plus grand en raison des réactions électrolytiques qui accompagnent toujours le phénomène électro-thermiques ; par contre, l'entretien des machines à courants alternatifs est bien moins coûteux que l'entretien des autres machines. Avant de se décider pour l'emploi de l'un ou de

l'autre système de machines, il y a lieu d'examiner, pour chacun d'eux, les avantages et les inconvénients qu'ils entraînent; le choix dépend aussi du problème à résoudre.

L'usine comprend cinq fours électriques.

Les mille chevaux, fournis par le Niagara, sont appliqués à la fusion du mélange traité (coke de pétrole, sable blanc d'Ohio, etc.) dans l'un des cinq fours mis en chantier.

Chaque four mesure 5 mètres de long, 2<sup>m</sup>,3 de large et autant de hauteur; ils sont construits en briques réfractaires et portent, à chacune de leurs extrémités, un disque en bronze dur qui soutient 180 tiges de charbon, dont 120 rondes et 60 plates, destinées à servir d'électrodes.

Le plateau est lié au transformateur par quatre gros câbles en cuivre.

Un four peut recevoir 10 tonnes des matières premières qui produisent environ 2 tonnes de carborundum.

La réaction s'opère à la température de 2 000°, maintenue dans chaque four pendant vingt-quatre heures.

Le carborundum est appelé à remplacer l'émeri et les poudres dures dans leurs diverses applications.

**Travail électrique des métaux.** — On entend ici principalement le soudage du fer par l'électricité et certaines autres opérations que l'on opère à chaud dans les forges et les ateliers où l'on travaille le fer.

Il existe plusieurs procédés de soudage du fer par l'électricité ; un des plus anciens, celui d'Elihu Thomson repose sur la *chaleur dégagée par le courant électrique à travers une résistance*.

Soit, deux barres de fer appliquées en bout, l'une contre l'autre, par deux crampons métalliques, de grandes masses qui servent à amener le courant de grande intensité. Si les extrémités des barrettes ne s'adaptent pas rigoureusement sur toute leur section, il est évident qu'il se créera, au point de contact, une résistance plus grande qu'en un point quelconque des barres de fer, et la densité du courant sera aussi plus considérable ; il en résultera un échauffement à la jonction qui, avec une densité de courant suffisante, portera au rouge les extrémités des barrettes.

Dès que la température de soudage est atteinte les barres sont rapidement pressées l'une contre l'autre et forgées à la manière ordinaire.

Une autre procédé de souder consiste à em-

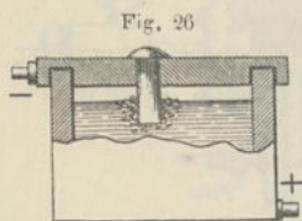
ployer l'objet à souder comme l'un des pôles d'un arc voltaïque, l'autre étant formé d'une tige de charbon.

Cette idée a été mise habilement en pratique par Bernados qui réussit très bien le soudage, le forage, le revêtement et la réparation de pièces métalliques.

Slavanioff a imaginé un procédé reposant sur le même principe que celui de Bernados, avec cette différence que l'électrode en charbon est remplacée par une tige métallique de même nature que l'objet à travailler.

Zerener a proposé un procédé de soudage où le chauffage des pièces à travailler s'opère par l'arc voltaïque sans que les pièces fonctionnent comme pôle.

MM. Lagrange et Hohö ont appliqué au chauffage des rivets (*fig. 26*) l'échauffement que



subit une tige métallique lorsque, étant plongée dans un électrolyte composé d'une dissolution saline ou acide, le courant qui la traverse

acquiert une certaine densité.

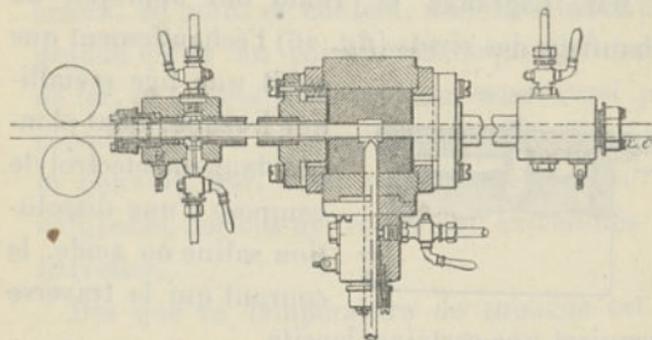
Le rivet qui constitue l'électrode négative s'échauffe rapidement et l'on arrête le courant

dès que la température du rivetage est atteinte.

**Transformation du charbon ordinaire en charbon graphitique.** *Procédé de MM. Street et Girard.* — Lorsqu'on chauffe à la température de l'arc voltaïque une tige ou plaque de charbon aggloméré, celui-ci se transforme en graphite et acquiert une plus grande conductibilité électrique; employé comme anode, dans l'électrolyse des sels en dissolution, il résiste aussi beaucoup mieux à l'attaque des éléments électro-négatifs.

MM. Street et Girard ont imaginé, en mai 1893, un système de four (*fig. 27*) permettant la trans-

Fig. 27



formation complète du charbon ordinaire en charbon graphitique; on en trouvera la descrip-

tion dans l'ouvrage qui traite des fours électriques et de leurs applications.

Ces ingénieurs firent un essai comparatif des deux sortes de charbon, en les employant comme anodes dans l'électrolyse d'une solution de chlorure de sodium.

Ils constatèrent que le charbon graphitique résiste au chlore pendant une durée vingt-cinq fois plus grande que le charbon ordinaire.

Cette observation est d'une grande importance et facilite les applications industrielles de nombreux procédés basés sur l'électrolyse par voie humide.

Les premiers fours de MM. Street et Girard ont été étudiés et ont fonctionnés à l'usine où l'on exploite les procédés Lacombe pour la fabrication des charbons à lumière, située à Levallois-Perret.

---

1871

THE UNIVERSITY OF CHICAGO

THE UNIVERSITY OF CHICAGO LIBRARY

540 EAST 57TH STREET

CHICAGO, ILL. 60637

1871

THE UNIVERSITY OF CHICAGO LIBRARY

## TABLE DES MATIÈRES

	Pages
AVANT-PROPOS . . . . .	5
DÉFINITION . . . . .	7
Appareils électriques . . . . .	8
Travaux électrolytiques et électro-thermiques.	11
Lois générales de l'électrolyte . . . . .	14
Première loi : Loi de quantité . . . . .	14
Deuxième loi : Loi de la force électromotrice de décomposition . . . . .	18
Troisième loi : Loi de Sprague . . . . .	20
Détermination de la différence de potentiel aux électrodes . . . . .	22
Énergie dépensée pour la formation d'un kilogramme de métal . . . . .	24
Application des forces naturelles à l'électrométallurgie . . . . .	26

### PREMIÈRE PARTIE

#### ÉLECTRO-MÉTALLURGIE PAR VOIE HUMIDE

##### CHAPITRE PREMIER

<i>Premier groupe : Cuivre, plomb, argent, bismuth, cadmium, mercure.</i> . . . . .	35
Cuivre. . . . .	35
Cuivrage galvanique, cuivrage intermédiaire .	36

	Pages
Cuivrage du zinc . . . . .	37
Cuivrage de la fonte et du fer . . . . .	39
Cuivrage de l'aluminium . . . . .	42
Cuivrage des rouleaux d'impression . . . . .	43
Cuivrage des corps non métalliques . . . . .	44
Affinage du cuivre . . . . .	46
Disposition des électrodes . . . . .	48
Distance des électrodes . . . . .	50
Composition de l'électrolyte . . . . .	50
Chauffage des bains . . . . .	51
Densité du courant . . . . .	52
Énergie dépensée . . . . .	52
Les corps étrangers . . . . .	53
Régénération de la liqueur. . . . .	54
Traitement des bones. . . . .	55
Prix de revient de l'affinage d'une tonne de cuivre . . . . .	55
Procédés divers. . . . .	57
Traitement des minerais ou mattes. . . . .	63
Électrolyse directe. Procédé Marchese . . . . .	63
Méthodes par dissolution des minerais et électrolyse séparés; procédé Siemens et Halske; procédé du Dr Hœpfner . . . . .	65
Plomb. . . . .	67
Dépôt galvanique . . . . .	67
Affinage . . . . .	68
Procédés chimiques . . . . .	68
Procédés électrolytiques. . . . .	69
Méthode de Keith . . . . .	69
Procédé Tommasi . . . . .	72
Argent. . . . .	73
Argenture . . . . .	74

	Pages
Affinage de l'argent . . . . .	74
Procédé Mœbius . . . . .	74
Procédé Borchers . . . . .	75
Bismuth . . . . .	76
Dépôt galvanique . . . . .	76
Affinage . . . . .	77
Cadmium . . . . .	77
Dépôt galvanique . . . . .	77
Préparation et affinage du cadmium . . . . .	78
Mercure . . . . .	78

## CHAPITRE II

<i>Deuxième groupe : or, platine, arsenic, étain, antimoine.</i> . . . . .	80
Or . . . . .	80
Dorure . . . . .	80
Dorure à froid . . . . .	81
Dorure à chaud . . . . .	81
Extraction de l'or . . . . .	82
Méthodes par lixivation des minerais et électrolyse combinés . . . . .	82
Procédé Siemens et Halske . . . . .	82
Procédé Gaze . . . . .	84
Procédé Minet . . . . .	84
Traitement électrolytique direct des minerais . . . . .	85
Platine . . . . .	87
Platinage . . . . .	87
Extraction du platine . . . . .	88
Palladium . . . . .	89

	Pages
Iridium. . . . .	89
Étain . . . . .	90
Dépôts galvaniques. . . . .	90
Désétamage des déchets et rognures de fer	
blanc . . . . .	92
Procédé Minet. . . . .	92
Traitement des minerais. . . . .	93
Antimoine . . . . .	93
Traitement des minerais. . . . .	93

## CHAPITRE III

<i>Troisième groupe : fer, nickel, cobalt, zinc . . . . .</i>	95
Fer . . . . .	95
Dépôts galvaniques. . . . .	95
Électro-métallurgie du fer . . . . .	96
Nickel . . . . .	96
Dépôts galvaniques. . . . .	96
Affinage du nickel . . . . .	97
Cobalt . . . . .	98
Dépôts galvaniques. . . . .	98
Zinc. . . . .	99
Dépôts galvaniques. . . . .	99
Extraction et affinage du zinc . . . . .	100

## DEUXIÈME PARTIE

## ÉLECTRO-MÉTALLURGIE PAR VOIE SÈCHE

	Pages
Introduction . . . . .	103

## CHAPITRE PREMIER

<i>Électrolyse par fusion ignée</i> . . . . .	107
Aluminium . . . . .	107
Historique . . . . .	107
Électrolyse du fluorure double d'aluminium et de sodium à l'état de fusion ignée . . .	110
Procédés Minet, Héroult, Hall . . . . .	110
Choix de l'électrolyte, ses propriétés phy- siques, sa régénération . . . . .	111
Force électromotrice de décomposition . .	113
Travaux électrolytiques . . . . .	115
Décomposition de l'électrolyte et alimenta- tion du bain . . . . .	116
Quantité de métal déposée . . . . .	117
Nature et dimensions du vase qui renferme l'électrolyte; nature et dimensions des élec- trodes . . . . .	118
Constantes électrolytiques . . . . .	121
1 <sup>o</sup> Avant le passage du courant . . . . .	121
2 <sup>o</sup> Pendant le passage du courant . . . . .	124
Période <i>a</i> ) . . . . .	124
Période <i>b</i> ) . . . . .	126
Période <i>c</i> ) . . . . .	126
Période <i>d</i> ) . . . . .	128

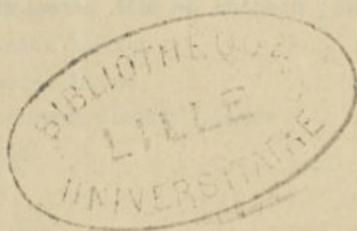
	Pages
3 <sup>o</sup> Après le passage du courant . . . . .	128
Procédés divers de production électrolytique de l'aluminium . . . . .	130
Applications de l'aluminium et de ses alliages.	131
Magnésium . . . . .	132
Historique . . . . .	132
Procédé Graetzel . . . . .	136
Constantes électrolytiques . . . . .	139
Sodium . . . . .	141
Historique . . . . .	141
Procédés où le sodium est recueilli à l'état métallique . . . . .	144
Procédé Grabau . . . . .	144
Procédé Borchers . . . . .	196
Procédés divers . . . . .	147
Procédés où le sodium est recueilli à l'état d'alliage . . . . .	148
Procédé Vautin . . . . .	149
Procédé Hulin . . . . .	150
Constantes électrolytiques . . . . .	152
Potassium . . . . .	155
Lithium . . . . .	156
Historique . . . . .	156
Procédé Hiller . . . . .	158
Procédé Guntz . . . . .	159
Métaux alcalino-terreux . . . . .	162
Calcium . . . . .	162
Strontium et baryum . . . . .	165
Zinc . . . . .	166
Procédé Borchers . . . . .	166

## CHAPITRE II

<i>Phénomènes électro-thermiques</i> . . . . .	168
Introduction . . . . .	168
Fusion des métaux . . . . .	170
Recherches de Siemens. . . . .	170
Réduction des oxydes métalliques. . . . .	172
Historique . . . . .	172
Procédé Cowles . . . . .	173
Procédé Héroult . . . . .	175
Recherches de M. Moissan; les carbures métalliques . . . . .	177
Applications diverses . . . . .	182
Le carborundum . . . . .	182
Travail électrique des métaux . . . . .	184
Transformation du charbon ordinaire au charbon graphitique; procédé de MM. Street et Girard . . . . .	186

---

SAINT-AMAND (CHER). — IMPRIMERIE BUSSIÈRE FRÈRES



Envoi *franco* contre mandat-poste ou valeur sur Paris.

---

TRAITÉ  
DE  
MÉCANIQUE RATIONNELLE

PAR

PAUL APPELL,

Membre de l'Institut, Professeur à la Faculté des Sciences.

TROIS BEAUX VOLUMES GRAND IN-8, AVEC FIGURES, SE VENDANT  
SÉPARÉMENT :

- TOME I : Statique. Dynamique du point, avec 178 figures; 1893..... 16 fr.  
TOME II : Dynamique des systèmes. Mécanique analytique, avec 99 figures;  
1896..... 16 fr.  
TOME III : Hydrostatique. Hydrodynamique..... (*Sous presse.*)
- 

Ce Traité est le résumé des Leçons que l'Auteur fait depuis plusieurs années à la Faculté des Sciences de Paris sur le programme de la Licence. Comme la Mécanique était, jusqu'à présent, à peine enseignée dans les Lycées, on ne suppose chez le lecteur aucune connaissance de cette science et l'on commence par l'exposition des notions préliminaires indispensables, théorie des vecteurs, cinématique du point et du corps solide, principes de la Mécanique, travail des forces. Vient ensuite la Mécanique proprement dite, divisée en Statique et Dynamique.

Ce qui fait le caractère distinctif de cet Ouvrage et ce qui justifiera la publication d'une nouvelle Mécanique rationnelle après tant d'autres excellents Traités, c'est l'introduction de la Mécanique analytique dans les commencements mêmes du Cours. Au lieu de reléguer les méthodes de Lagrange à la fin et d'en faire une exposition entièrement séparée, l'Auteur a essayé de les introduire dans le courant de l'Ouvrage.

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS ET FILS

# LEÇONS DE CHIMIE

(à l'usage des Élèves de Mathématiques spéciales)

(NOTATION ATOMIQUE)

PAR

**Henri GAUTHIER et Georges CHARPY,**  
Docteurs ès Sciences, anciens Élèves de l'École Polytechnique.

2<sup>e</sup> édition entièrement refondue.

Un beau volume grand in-8, avec 92 figures; 1894..... 9 fr.

COURS DE LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS.

## LEÇONS

SUR LES

# APPLICATIONS GÉOMÉTRIQUES

## DE L'ANALYSE

(ÉLÉMENTS DE LA THÉORIE DES COURBES ET DES SURFACES),

Par **Louis RAFFY,**

Chargé de Cours à la Faculté des Sciences,  
Maître de Conférences à l'École Normale supérieure.

1 VOLUME GRAND IN-8, AVEC FIGURES; 1897..... 7 FR. 50 C.

LEÇONS NOUVELLES

## D'ANALYSE INFINITÉSIMALE

ET SES APPLICATIONS GÉOMÉTRIQUES.

Par **M. MÉRAY,**

Professeur à la Faculté des Sciences de Dijon.

(Ouvrage honoré d'une souscription du Ministère de l'Instruction publique.)

4 VOLUMES GRAND IN-8, SE VENDANT SÉPARÉMENT :

- I<sup>re</sup> PARTIE: Principes généraux; 1894..... 13 fr.  
II<sup>e</sup> PARTIE Étude monographique des principales fonctions d'une variable;  
1895..... 14 fr.  
III<sup>e</sup> PARTIE: Questions analytiques classiques; 1897.. 6 fr.  
IV<sup>e</sup> PARTIE: Applications géométriques..... (Sous presse.)

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS ET FILS

# TRAITÉ D'OPTIQUE

Par M. E. MASCART,

Membre de l'Institut, Professeur au Collège de France, Directeur du Bureau Central Météorologique.

3 BEAUX VOLUMES, GRAND IN-8, AVEC ATLAS, SE VENDANT SÉPARÉMENT.

TOME I : Systèmes optiques. Interférences. Vibration. Diffraction. Polarisation. Double réfraction. Avec 199 figures et 2 planches; 1889..... 20 fr.

TOME II et ATLAS : Propriété des cristaux. Polarisation rotatoire. Réflexion vitrée. Réflexion métallique. Réflexion cristalline. Polarisation chromatique. Avec 113 figures et Atlas contenant 2 belles planches sur cuivre dont une en couleur (Propriété des cristaux. Coloration des cristaux par les interférences); 1891..... 25 fr.

TOME III : Polarisation par diffraction. Propagation de la lumière. Photométrie. Réfractions astronomiques. Un très fort volume avec 83 figures; 1893... 20 fr.

## LEÇONS

# SUR L'ÉLECTRICITÉ ET LE MAGNÉTISME

Par M. DUHEM,

Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de Lille.

3 VOLUMES GRAND IN-8, SE VENDANT SÉPARÉMENT :

TOME I : Conducteurs à l'état permanent, avec 112 figures; 1891..... 16 fr.

TOME II : Les aimants et les corps diélectriques, avec 32 figures; 1892. 14 fr.

TOME III : Courants linéaires, avec 71 figures; 1892..... 15 fr.

## LEÇONS DE PHYSIQUE GÉNÉRALE

COURS PROFESSÉ A L'ÉCOLE CENTRALE DES ARTS ET MANUFACTURES  
ET COMPLÉTÉ SUIVANT LE PROGRAMME DE LA LICÈNCE ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

J. CHAPPUIS,

Agrégé Docteur ès Sciences,  
Professeur de Physique générale  
à l'École Centrale.

A. BERGET,

Docteur ès Sciences,  
Attaché au Laboratoire des recherches  
physiques à la Sorbonne.

3 VOLUMES GRAND IN-8, SE VENDANT SÉPARÉMENT :

TOME I : Instruments de mesure. Chaleur. Avec 175 figures; 1891..... 13 fr.

TOME II : Électricité et Magnétisme. Avec 305 figures; 1891..... 13 fr.

TOME III : Acoustique. Optique; Electro-optique. Avec 193 figures; 1892... 10 fr.

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS ET FILS

COURS DE LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

# TRAITÉ D'ANALYSE

PAR

ÉMILE PICARD,

Membre de l'Institut, Professeur à la Faculté des Sciences.

4 VOLUMES IN-8, AVEC FIGURES, SE VENDANT SÉPARÉMENT :

TOME I : Intégrales simples et multiples. — L'équation de Laplace et ses applications. Développement en séries. — Applications géométriques du Calcul infinitésimal. 1891..... 15 fr.

TOME II : Fonctions harmoniques et fonctions analytiques. — Introduction à la théorie des équations différentielles. Intégrales abéliennes et surfaces de Riemann. 1893..... 15 fr.

TOME III : Des singularités des intégrales des équations différentielles. Étude du cas où la variable reste réelle et des courbes définies par des équations différentielles. Equations linéaires; analogies entre les équations algébriques et les équations linéaires. 1896..... 18 fr.

TOME IV : Équations aux dérivées partielles..... (En préparation.)

Le premier Volume commence par les parties les plus élémentaires du Calcul intégral et ne suppose chez le lecteur aucune autre connaissance que les éléments du Calcul différentiel, aujourd'hui classiques dans les Cours de Mathématiques spéciales. Dans la première Partie, l'Auteur expose les éléments du Calcul intégral, en insistant sur les notions d'intégrale curviligne et d'intégrale de surface, qui jouent un rôle si important en Physique mathématique. La seconde Partie traite d'abord de quelques applications de ces notions générales; au lieu de prendre des exemples sans intérêt, l'Auteur a préféré développer la théorie de l'équation de Laplace et les propriétés fondamentales du potentiel. On y trouvera ensuite l'étude de quelques développements en séries, particulièrement des séries trigonométriques. La troisième Partie est consacrée aux applications géométriques du Calcul infinitésimal.

Les Volumes suivants sont consacrés surtout à la théorie des équations différentielles à une ou plusieurs variables; mais elle est entièrement liée à plus d'une autre théorie qu'il est nécessaire d'approfondir. Pour ne citer qu'un exemple, l'étude préliminaire des fonctions algébriques est indispensable quand on veut s'occuper de certaines classes d'équations différentielles. L'Auteur ne se borne donc pas à l'étude des équations différentielles; ses recherches rayonnent autour de ces centres.

# COURS DE PHYSIQUE

DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,

Par M. J. JAMIN.

QUATRIÈME ÉDITION, AUGMENTÉE ET ENTIÈREMENT REFONDUE

Par M. E. BOUTY,

Professeur à la Faculté des Sciences de Paris.

Quatre tomes in-8, de plus de 4000 pages, avec 1587 figures et 14 planches sur acier, dont 2 en couleur; 1885-1891. (OUVRAGE COMPLET)..... 72 fr.

On vend séparément :

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 fig. 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*; avec 139 figures et 3 planches..... 4 fr.  
 3<sup>e</sup> fascicule. — *Étude 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.

(\*) Les matières du programme d'admission à l'École Polytechnique sont comprises dans les parties suivantes de l'Ouvrage : Tome I, 1<sup>er</sup> fascicule; Tome II, 1<sup>er</sup> et 2<sup>e</sup> fascicules; Tome III, 2<sup>e</sup> fascicule

## LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS ET FILS

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.

*Tables générales, par ordre de matières et par noms d'auteurs des quatre volumes du Cours de Physique.* In-8; 1891... 60 c.

Des suppléments destinés à exposer les progrès accomplis viendront 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.

Dr H. EBERT,

PROFESSEUR ORDINAIRE DE PHYSIQUE A L'UNIVERSITÉ DE KIEL.

## GUIDE POUR LE SOUFFLAGE DU VERRE,

TRADUIT SUR LA DEUXIÈME ÉDITION ET ANNOTÉ

Par P. LUGOL,

Professeur de Physique au Lycée de Clermont-Ferrand,  
Chargé de conférences à la Faculté des Sciences.

Un volume in-18 jésus, avec 63 figures; 1897..... 3 fr.

## LEÇONS SUR L'ÉLECTRICITÉ

PROFESSÉES A L'INSTITUT ÉLECTROTECHNIQUE MONTEFIORE  
ANNEXÉ A L'UNIVERSITÉ DE LIÈGE,

Par M. Eric GÉRARD,

Directeur de l'Institut Électrotechnique Montefiore.

5<sup>e</sup> ÉDITION, REFONDUE ET COMPLÉTÉE.

TOME I : Théorie de l'Électricité et du Magnétisme. Électrométrie. Théorie et construction des générateurs et des transformateurs électriques, avec 381 figures; 1897..... 12 fr.

TOME II : Canalisation et distribution de l'énergie électrique. Application de l'électricité à la production et à la transmission de la puissance motrice, à la traction, à la télégraphie et à la téléphonie, à l'éclairage et à la métallurgie..... (Sous presse.)

## MESURES ÉLECTRIQUES

LECONS PROFESSÉES A L'INSTITUT ÉLECTROTECHNIQUE MONTEFIORE  
ANNEXÉ A L'UNIVERSITÉ DE LIÈGE,

Par M. Eric GÉRARD,

Directeur de l'Institut Électrotechnique Montefiore, Ingénieur principal des Télégraphes,  
Professeur à l'Université de Liège.

Grand in-8, 450 pages, 198 figures; cartonné toile anglaise... 12 fr.

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS ET FILS

LES RADIATIONS NOUVELLES.

# LES RAYONS X

ET LA PHOTOGRAPHIE A TRAVERS LES CORPS OPAQUES,

PAR

**Ch.-Éd. GUILLAUME,**

Docteur ès Sciences,

Adjoint au Bureau international des Poids et Mesures.

DEUXIÈME ÉDITION.

UN VOLUME IN-8 DE VIII-150 PAGES, AVEC 22 FIGURES ET 8 PLANCHES;  
1897..... 3 fr.

Les **Rayons X** sont toujours à l'ordre du jour et notre curiosité est loin d'être satisfaite à leur égard. La première édition de l'Ouvrage de *M. Ch.-Ed. Guillaume* a été épuisée en quelques jours. La deuxième, qui vient de paraître, sera bien accueillie des Physiciens et des Photographes. L'Auteur fait connaître en détail la genèse de cette merveilleuse découverte, ainsi que les résultats qu'on en a tirés. Il décrit minutieusement le manuel opératoire à employer pour obtenir des résultats satisfaisants. Cette brochure servira de guide aux opérateurs désireux d'arriver sans trop de tâtonnements à de bons résultats.

Le côté théorique de la question n'est point négligé, et *M. Ch.-Éd. Guillaume* a rappelé un grand nombre d'expériences antérieures, de « faits contingents » sans lesquels les nouveaux phénomènes resteraient isolés et incompréhensibles.

L'Ouvrage in-8°, de 150 pages, contient de nombreuses reproductions en photographie de clichés originaux obtenus par MM. J. Chapuis, V. Chabaud, Londe, Imbert et Bertin-Sans, qui ont bien voulu les prêter à l'Auteur.

L'ensemble forme un Volume qui intéressera tous ceux qui aiment à se « rendre compte » de tout de qui se passe autour des *Rayons X*.

ÉCOLE PRATIQUE DE PHYSIQUE

## EXERCICES DE PHYSIQUE

ET APPLICATIONS.

PRÉPARATOIRES A LA LICENCE.

Par **M. Aimé WITZ,**

Professeur à la Faculté libre des Sciences de Lille.

Un volume in-8, avec 114 figures; 1889..... 12 fr.

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS ET FILS

---

ÉCOLE PRATIQUE DE PHYSIQUE

---

COURS ÉLÉMENTAIRE  
DE MANIPULATIONS DE PHYSIQUE,

Par M. Aimé WITZ,

Docteur ès Sciences, Ingénieur des Arts et Manufactures,  
Professeur aux Facultés catholiques de Lille,

A L'USAGE DES CANDIDATS AUX ÉCOLES ET AU CERTIFICAT DES ÉTUDES  
PHYSIQUES, CHIMIQUES ET NATURELLES. (P. C. N.)

2<sup>e</sup> ÉDITION, REVUE ET AUGMENTÉE. IN-8, AVEC 77 FIGURES; 1895. 5 FR.

---

ÉCOLE PRATIQUE DE PHYSIQUE

---

COURS SUPÉRIEUR  
DE MANIPULATIONS DE PHYSIQUE

PRÉPARATOIRE AUX CERTIFICATS D'ÉTUDES SUPÉRIEURES ET A LA LICENCE.

Par M. Aimé WITZ,

Docteur ès Sciences, Ingénieur des Arts et Manufactures,  
Professeur aux Facultés catholiques de Lille.

2<sup>e</sup> ÉDITION, REVUE ET AUGMENTÉE. IN-8, AVEC 138 FIGURES; 1897. 10 FR.

---

PRINCIPES

DE LA

THÉORIE DES FONCTIONS ELLIPTIQUES  
ET APPLICATIONS,

PAR

P. APPELL,

Membre de l'Institut, Professeur  
à l'Université de Paris.

E. LACOUR,

Maître de Conférences à l'Université  
de Nancy.

UN BEAU VOLUME GRAND IN-8, AVEC FIGURES; 1897..... 12 FR.

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS ET FILS

# ENCYCLOPÉDIE DES TRAVAUX PUBLICS

ET ENCYCLOPÉDIE INDUSTRIELLE

Fondées par M.-C. LECHALAS, Inspecteur général des Ponts et Chaussées.

## TRAITÉ DES MACHINES A VAPEUR

RÉDIGÉ CONFORMÉMENT AU PROGRAMME DU COURS DE MACHINES A VAPEUR  
DE L'ÉCOLE CENTRALE.

PAR

**ALHEILIG,**

Ingénieur de la Marine,  
Ex-Professeur à l'École d'application  
du Génie maritime.

**Camille ROCHE,**

Industriel,  
Ancien Ingénieur de la Marine.

2 BEAUX VOLUMES GRAND IN-8, SE VENDANT SÉPARÉMENT (E. I.) :

TOME I : Thermodynamique théorique et applications. La machine à vapeur et les métaux qui y sont employés. Puissance des machines, diagrammes indicateurs. Freins. Dynamomètres. Calcul et dispositions des organes d'une machine à vapeur. Régulation, épures de détente et de régulation. Théorie des mécanismes de distribution, détente et changement de marche. Condensation, alimentation. Pompes de service. — Volume de XI-604 pages, avec 412 figures; 1895..... 20 fr.

TOME II : Forces d'inertie. Moments moteurs. Volants régulateurs. Description et classification des machines. Machines marines. Moteurs à gaz, à pétrole et à air chaud. Graissage, joints et presse-étoupes. Montage des machines et essais des moteurs. Passation des marchés. Prix de revient, d'exploitation et de construction. Servo-moteurs. Tables numériques. — Volume de IV-560 pages, avec 281 figures; 1895..... 18 fr.

## CHEMINS DE FER

MATÉRIEL ROULANT. RÉSISTANCE DES TRAINS. TRACTION.

PAR

**E. DEHARME,**

Ingénieur principal du Service central  
de la Compagnie du Midi.

**A. PULIN,**

Ingénieur, Inspecteur principal  
de l'Atelier central des chemins de fer  
du Nord.

Un volume grand in-8, xxii-441 pages, 95 figures, 1 planche; 1895 (E. I.). 15 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.

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS ET FILS

## COURS DE CHEMINS DE FER

PROFESSÉ A L'ÉCOLE NATIONALE DES PONTS ET CHAUSSÉES,

Par **M. C. BRICKA**,

Ingenieur en chef de la voie et des bâtiments aux Chemins de fer de l'État.

2 VOLUMES GRAND IN-8; 1894 (E. T. P.)

TOME I : Études. — Construction. — Voie et appareils de voie. — Volume de VIII-634 pages avec 326 figures; 1894..... 20 fr.

TOME II : Matériel roulant et Traction. — Exploitation technique. — Tarifs. — Dépenses de construction et d'exploitation. — Régime des concessions. — Chemins de fer de systèmes divers. — Volume de 709 pages, avec 177 figures; 1894..... 20 fr.

## COUVERTURE DES ÉDIFICES

ARDOISES, TUILES, MÉTAUX, MATIÈRES DIVERSES,

Par **M. 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 **M. J. DENFER**,

Architecte, Professeur à l'École Centrale.

2 VOLUMES GRAND IN-8; 1894 (E. T. P.).

TOME I : Généralités sur la fonte, le fer et l'acier. — Résistance de ces matériaux. — Assemblages des éléments métalliques. — Chainages, linteaux et poitrails. — Planchers en fer. — Supports verticaux. Colonnes en fonte. Poteaux et piliers en fer. — Grand in-8 de 584 pages avec 479 figures; 1894..... 20 fr.

TOME II : Pans métalliques. — Combles. — Passerelles et petits ponts. — Escaliers en fer. — Serrurerie. (Ferrements des charpentes et menuiseries. Paratonnerres. Clôtures métalliques. Menuiserie en fer. Serres et vérandas). — Grand in-8 de 626 pages avec 574 figures; 1894..... 20 fr.

## ÉLÉMENTS ET ORGANES DES MACHINES

Par **M. Al. GOULLY**,

Ingenieur des Arts et Manufactures.

GRAND IN-8 DE 406 PAGES, AVEC 710 FIG.; 1894 (E. I.).... 12 FR.

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS ET FILS

## 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.

GRAND IN-8 DE XII-533 PAGES, AVEC 111 FIG. ET 28 CARTES DANS LE TEXTE; 1895 (E. I.)..... 12 FR.

## CONSTRUCTION PRATIQUE des NAVIRES de GUERRE

Par **M. A. CRONEAU**,

Ingénieur de la Marine,

Professeur à l'École d'application du Génie maritime.

2 VOLUMES GRAND IN-8 ET ATLAS; 1894 (E. I.).

TOME I: Plans et devis. — Matériaux. — Assemblages. — Différents types de navires. — Charpente. — Revêtement de la coque et des ponts. — Gr. in-8 de 370 pages avec 305 fig. et un Atlas de 11 pl. in-4° doubles, dont 2 en trois couleurs; 1894. 18 fr.

TOME II: Compartimentage. — Cuirassement. — Pavois et garde-corps. — Ouvertures pratiquées dans la coque, les ponts et les cloisons. — Pièces rapportées sur la coque. — Ventilation. — Service d'eau. — Gouvernails. — Corrosion et salissure. — Poids et résistance des coques. — Grand in-8 de 616 pages avec 359 fig.; 1894. 15 fr.

PONTS SOUS RAILS ET PONTS-ROUTES A TRAVÉES  
MÉTALLIQUES INDÉPENDANTES.

## FORMULES, BARÈMES ET TABLEAUX

Par **Ernest HENRY**,

Inspecteur général des Ponts et Chaussées.

UN VOLUME GRAND IN-8, AVEC 267 FIG.; 1894 (E. T. P.). 20 FR.

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).

## 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.

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS ET FILS

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.

UN VOLUME GRAND IN-8 DE 674 PAGES, AVEC 368 FIGURES ET ÉCHANTILLONS DE TISSUS IMPRIMÉS; 1893 (E. I.)..... 30 FR.

TRAITÉ DE CHIMIE ORGANIQUE APPLIQUÉE

Par M. A. JOANNIS,

Professeur à la Faculté des Sciences de Bordeaux,  
Chargé de cours à la Faculté des Sciences de Paris.

2 VOLUMES GRAND IN-8 (E. I.).

TOME I : Généralités. Carbures. Alcools. Phénols. Éthers. Aldéhydes. Cétones. Quinones. Sucres. — Volume de 688 pages, avec figures; 1896..... 20 fr.

TOME II : Hydrates de carbone. Acides monobasiques à fonction simple. Acides polybasiques à fonction simple. Acides à fonctions mixtes. Alcalis organiques. Amides. Nitriles. Carbylamines. Composés azoïques et diazoïques. Composés organo-métalliques. Matières albuminoïdes. Fermentations. Conservation des matières alimentaires. Volume de 718 pages, avec figures; 1896..... 15 fr.

MANUEL DE DROIT ADMINISTRATIF

SERVICE DES PONTS ET CHAUSSÉES ET DES CHEMINS VICINAUX,

Par M. Georges LECHALAS,

Ingénieur en chef des Ponts et Chaussées.

2 VOLUMES GRAND IN-8, SE VENDANT SÉPARÉMENT. (E. T. P.)

TOME I : Notions sur les trois pouvoirs. Personnel des Ponts et Chaussées. Principes d'ordre financier. Travaux intéressant plusieurs services. Expropriations. Dommages et occupations temporaires. — Volume de CXLVII-536 pages; 1889..... 20 fr.

TOME II (1<sup>re</sup> PARTIE) : Participation des tiers aux dépenses des travaux publics. Adjudications. Fournitures. Régie. Entreprises. Concessions. — Volume de VIII-399 pages; 1893..... 10 fr.

COURS DE GÉOMÉTRIE DESCRIPTIVE

ET DE GÉOMÉTRIE INFINITÉSIMALE,

Par M. Maurice D'OCAGNE,

Ingénieur des Ponts et Chaussées, Professeur à l'École des Ponts et Chaussées,  
Répétiteur à l'École Polytechnique.

UN VOLUME GRAND IN-8, DE XI-428 PAGES, AVEC 340 FIGURES; 1896  
(E. T. P.)..... 12 FR.

# BIBLIOTHÈQUE PHOTOGRAPHIQUE

La Bibliothèque photographique se compose de plus de 200 volumes et embrasse l'ensemble de la Photographie considérée au point de vue de la science, de l'art et des applications pratiques.

A côté d'Ouvrages d'une certaine étendue, comme le *Traité* de M. Davanne, le *Traité encyclopédique* de M. Fabre, le *Dictionnaire de Chimie photographique* de M. Fourtier, la *Photographie médicale* de M. Londe, etc., elle comprend une série de monographies nécessaires à celui qui veut étudier à fond un procédé et apprendre les tours de main indispensables pour le mettre en pratique. Elle s'adresse donc aussi bien à l'amateur qu'au professionnel, au savant qu'au praticien.

## TRAITÉ DE PHOTOGRAPHIE PAR LES PROCÉDÉS PELLICULAIRES,

Par M. George BALAGNY, Membre de la Société française de Photographie,  
Docteur en droit.

2 volumes grand in-8, avec figures; 1889-1890.

*On vend séparément :*

TOME I : Généralités. Plaques souples. Théorie et pratique des trois développements au fer, à l'acide pyrogallique et à l'hydroquinone..... 4 fr.

TOME II : Papiers pelliculaires. Applications générales des procédés pelliculaires. Phototypie. Contretypes. Transparents..... 4 fr.

## APPLICATIONS DE LA PHOTOGRAPHIE A LA MÉDECINE.

Par le Dr A. BURAIS.

In-4, avec figures et 6 planches, dont 1 en couleurs; 1896..... 4 fr.

## CE QU'IL FAUT SAVOIR POUR RÉUSSIR EN PHOTOGRAPHIE.

Par A. COURRÈGES, Praticien.

2<sup>e</sup> édition, revue et augmentée. Petit in-8, avec 1 planche en photocollographie; 1896..... 2 fr. 50 c.

## LA PHOTOGRAPHIE. TRAITÉ THÉORIQUE ET PRATIQUE.

Par M. DAVANNE.

2 beaux volumes grand in-8, avec 234 fig. et 4 planches spécimens.. 32 fr.

*On vend séparément :*

I<sup>re</sup> PARTIE : Notions élémentaires. — Historique. — Épreuves négatives. — Principes communs à tous les procédés négatifs. — Épreuves sur albumine, sur collodion, sur gélatinobromure d'argent, sur pellicules, sur papier. Avec 2 planches spécimens et 120 figures; 1886..... 16 fr.

II<sup>e</sup> PARTIE : Épreuves positives : aux sels d'argent, de platine, de fer, de chrome. — Épreuves par impressions photomécaniques. — Divers : Les couleurs en Photographie. Épreuves stéréoscopiques. Projections, agrandissements, micrographie. Réductions, épreuves microscopiques. Notions élémentaires de Chimie, vocabulaire. Avec 2 planches spécimens et 114 figures; 1888..... 16 fr.

Un Supplément, mettant cet important Ouvrage au courant des derniers travaux, est en préparation.

LA TRIPLICE PHOTOGRAPHIQUE DES COULEURS  
ET L'IMPRIMERIE.

*Système de Photochromographie* LOUIS DUCOS DU HAURON.

Par ALCIDE DUCOS DU HAURON.

In-18 jésus de v-488 pages; 1897..... 6 fr. 50 c.

TRAITÉ DE PHOTOGRAPHIE STÉRÉOSCOPIQUE.

Théorie et pratique; par M. A.-L. DONNADIEU, Docteur ès Sciences,  
Professeur à la Faculté des Sciences de Lyon.

Grand in-8, avec Atlas de 20 planches stéréoscopiques en photocollogra-  
phie; 1892..... 9 fr.

TRAITÉ ENCYCLOPÉDIQUE DE PHOTOGRAPHIE,

Par M. 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 viendront 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.

Les 5 volumes se vendent ensemble..... 60 fr.

DICTIONNAIRE PRATIQUE DE CHIMIE PHOTOGRAPHIQUE,

Contenant une *Étude méthodique des divers corps usités en Photographie*,  
précédé de *Notions usuelles de Chimie* et suivi d'une description détaillée  
des *Manipulations photographiques*;

Par M. H. FOURTIER.

Grand in-8, avec figures; 1892..... 8 fr.

LES POSITIFS SUR VERRE.

*Théorie et pratique. Les Positifs pour projections. Stéréoscopes et vitraux.*  
*Méthodes opératoires. Coloriage et montage;*

Par M. H. FOURTIER.

Grand in-8, avec figures; 1892..... 4 fr. 50 c.

LA PRATIQUE DES PROJECTIONS.

Étude méthodique des appareils. Les accessoires. Usages et applications  
diverses des projections. Conduite des séances;

Par M. H. FOURTIER.

2 vol. in-18 jésus.

TOME I. Les Appareils, avec 66 figures; 1892..... 2 fr. 75 c.

TOME II. Les Accessoires. La Séance de projections, avec 67 fig.; 1893. 2 fr. 75 c.

LES LUMIÈRES ARTIFICIELLES EN PHOTOGRAPHIE.

Étude méthodique et pratique des différentes sources artificielles de lu-  
mières, suivie de recherches inédites sur la puissance des photopoudres  
et des lampes au magnésium;

Par M. H. FOURTIER.

Grand in-8, avec 19 figures et 8 planches; 1895..... 4 fr. 50 c.

**TRAITÉ DE PHOTOGRAPHIE INDUSTRIELLE,**  
THÉORIE ET PRATIQUE,

Par Ch. FÉRY et A. BURAI.

In-18 jésus, avec 94 figures et 9 planches; 1896..... 5 fr.

**LE FORMULAIRE CLASSEUR DU PHOTO-CLUB DE PARIS.**

Collection de formules sur fiches renfermées dans un élégant cartonnage et classées en trois Parties: *Phototypes, Photocopies et Photocalques, Notes et renseignements divers*, divisées chacune en plusieurs Sections;

Par MM. H. FOURTIER, BOURGEOIS et BUCQUET.

Première Série; 1892..... 4 fr.

Deuxième Série; 1894..... 3 fr. 50 c.

**LA PHOTOGRAPHIE MÉDICALE.**

Applications aux Sciences médicales et physiologiques;

Par M. A. LONDE.

Grand in-8, avec 80 figures et 19 planches; 1893..... 9 fr.

**VIRAGES ET FIXAGES.**

Traité historique, théorique et pratique;

Par M. P. MERCIER,

Chimiste, Lauréat de l'École supérieure de Pharmacie de Paris.

2 volumes in-18 jésus; 1892..... 5 fr.

*On vend séparément:*

I<sup>re</sup> PARTIE: Notice historique. Virages aux sels d'or..... 2 fr. 75 c.

II<sup>e</sup> PARTIE: Virages aux divers métaux. Fixages..... 2 fr. 75 c.

**OPTIQUE PHOTOGRAPHIQUE**

SANS DÉVELOPPEMENTS MATHÉMATIQUES,

Par le D<sup>r</sup> A. MIETHE.

Traduit de l'allemand par A. NOAILLON et V. HASSREIDTER.

Grand in-8, avec 72 figures et 2 Tableaux; 1896..... 3 fr. 50 c.

**NOTES SUR LA PHOTOGRAPHIE ARTISTIQUE.**

TEXTE ET ILLUSTRATIONS

Par M. C. PUYO.

Plaquette de grand luxe, in-4<sup>e</sup> raisin, avec 11 héliogravures de DUJARDIN et 39 phototypogravures dans le texte; 1896..... 10 fr.

Il reste quelques exemplaires numérotés, sur japon, avec planches également sur japon..... 20 fr.

Une planche spécimen est envoyée *franco* sur demande.

**LA LINOTYPIC**

*ou Art de décorer photographiquement les étoffes pour faire des écrans, des éventails, des paravents, etc., menus photographiques;*

Par M. L. TRANCHANT, rédacteur en chef de la *Photographie*.

In-18 jésus; 1896..... 1 fr. 25 c.

**LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS ET FILS**

**TRAITÉ PRATIQUE  
DES AGRANDISSEMENTS PHOTOGRAPHIQUES.**

Par M. E. TRUTAT.

2 volumes in-18 jésus, avec 112 figures, ..... 5 fr.

*On vend séparément :*

I<sup>re</sup> PARTIE : Obtention des petits clichés ; avec 52 figures ; 1891..... 2 fr. 75 c.

II<sup>e</sup> PARTIE : Agrandissements. 2<sup>e</sup> édition, avec 60 figures ; 1897..... 2 fr. 75 c.

**LES ÉPREUVES POSITIVES SUR PAPIERS ÉMULSIONNÉS.**

Papiers chlorurés. Papiers bromurés. Fabrication. Tirage et développement. Virages. Formules diverses.

Par M. E. TRUTAT.

Un volume in-18 jésus ; 1896..... 2 fr.

**LA PHOTOTYPOGRAVURE A DEMI-TEINTES.**

Manuel pratique des procédés de demi-teintes, sur zinc et sur cuivre ;

Par M. Julius VERFASSER.

Traduit de l'anglais par M. E. COUSIN, Secrétaire-agent de la Société française de Photographie.

In-18 jésus, avec 56 figures et 3 planches ; 1895..... 3 fr.

**LA PHOTOGRAPHIE DES COULEURS.**

*Sélection photographique des couleurs primaires. Son application à l'exécution de clichés et de tirages propres à la production d'images polychromes à trois couleurs ;*

Par M. Léon VIDAL,

Officier de l'Instruction publique, Professeur à l'École nationale des Arts décoratifs.

In-18 jésus, avec 10 figures et 5 planches en couleurs ; 1897..... 2 fr. 75 c.

**TRAITÉ PRATIQUE DE PHOTOLITHOGRAPHIE.**

Photolithographie directe et par voie de transfert. Photozincographie. Photocollographie. Autographie. Photographie sur bois et sur métal à graver. Tours de main et formules diverses ;

Par M. Léon VIDAL.

In-18 jésus, avec 25 fig., 2 planches et spécimens de papiers autographiques ; 1893..... 6 fr. 50 c.

**MANUEL PRATIQUE D'ORTHOCHROMATISME.**

Par M. Léon VIDAL.

In-18 jésus, avec figures et 2 planches, dont une en photocollographie et un spectre en couleur ; 1891..... 2 fr. 75 c.

**NOUVEAU GUIDE PRATIQUE DU PHOTOGRAPHE AMATEUR.**

Par M. G. VIEUILLE.

3<sup>e</sup> édition, refondue et beaucoup augmentée. In-18 jésus, avec figures ; 1892..... 2 fr. 75 c.

**MASSON & C<sup>ie</sup>, Éditeurs**

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, Boulevard Saint-Germain, Paris

P. n° 48.

EXTRAIT DU CATALOGUE

(Avril 1897)

VIENT DE PARAÎTRE

DEUXIÈME ÉDITION

ENTIÈREMENT REFONDUE

DU

# Traité de Chirurgie

PUBLIÉ SOUS LA DIRECTION DE MM.

**Simon DUPLAY**

Professeur de clinique chirurgicale  
à la Faculté de médecine de Paris  
Chirurgien de l'Hôtel-Dieu  
Membre de l'Académie de médecine

**Paul RECLUS**

Professeur agrégé à la Faculté de médecine  
Secrétaire général  
de la Société de Chirurgie  
Chirurgien des hôpitaux  
Membre de l'Académie de médecine

PAR MM.

BERGER, BROCA, DELBET, DELENS, DEMOULIN, FORGUE  
GÉRARD-MARCHANT, HARTMANN, HEYDENREICH, JALAGUIER, KIRMISSON  
LAGRANGE, LEJARS, MICHAUX, NÉLATON  
PEYROT, PONCET, QUÉNU, RICARD, SEGOND, TUFFIER, WALTHER

*8 vol. grand in-8 avec nombreuses figures dans le texte*  
*En souscription. . . 150 fr.*

**Au 15 Février 1897, les deux premiers volumes sont en vente**

EXTRAIT DE LA PRÉFACE DES DIRECTEURS

...Notre succès auprès du public médical a été grand, puisque, malgré trois importants tirages, une deuxième édition est devenue nécessaire. Nous avons apporté tous nos soins à cette œuvre nouvelle. Certaines parties que les auteurs, trop pressés par le temps, avaient dû négliger, ont été complètement reprises, et il ne reste plus une ligne du travail primitif. Tous les articles, même les meilleurs, ont été remis au courant de la science. Et, malgré l'étendue de la tâche, ce n'est plus en trente mois, c'est en douze que nous nous engageons à publier nos huit nouveaux volumes...

(Voir ci-contre les conditions de publication et les divisions  
de l'ouvrage.)

LES DIVISIONS  
DE LA **Deuxième édition** DU **Traité de Chirurgie**  
ONT ÉTÉ FIXÉES COMME IL SUI T :

TOME I (MIS EN VENTE EN FÉVRIER 1897)

1 vol. grand in-8° de 912 pages, avec 218 figures dans le texte. 18 fr.

RECLUS. — Inflammations, traumatismes, maladies virulentes.

BROCA. — Peau et tissu cellulaire sous-cutané.

QUÉNU. — Des tumeurs.

LEJARS. — Lymphatiques, muscles, synoviales tendineuses et bourses séreuses.

TOME II (MIS EN VENTE EN FÉVRIER 1897)

1 vol. grand in-8° de 996 pages, avec 361 figures dans le texte. 18 fr.

LEJARS. — Nerfs.

MICHAUX. — Artères.

QUÉNU. — Maladies des veines.

RICARD et DEMOULIN. — Lésions traumatiques des os.

PONCET. — Affections non traumatiques des os.

POUR PARAÎTRE EN MAI 1897.

TOME III

1 vol. grand in-8° avec nombreuses figures dans le texte.

NÉLATON. — Traumatismes, entorses, luxations, plaies articulaires.

QUÉNU. — Arthropathies, arthrites sèches, corps étrangers articulaires.

LAGRANGE. — Arthrites infectieuses et inflammatoires.

GÉRARD-MARCHANT. — Crâne.

KIRMISSON. — Rachis.

S. DUPLAY. — Oreilles et annexes.

TOME IV

1 vol. grand in-8 avec nombreuses figures dans le texte.

GÉRARD-MARCHANT. — Nez, fosses nasales, pharynx nasal et sinus.

HEYDENREICH. — Mâchoires.

DELENS. — Œil et annexes.

Les tomes V et VI, VII et VIII, paraîtront à intervalles rapprochés, de façon que l'ouvrage soit complet au commencement de l'année 1898.

# Dictionnaire usuel des Sciences médicales

PAR MM.

A. DECHAMBRE, Mathias DUVAL, L. LEREBoullet

Membres de l'Académie de médecine

Ouvrage accompagné de Notions sur la Prophylaxie et sur l'Hygiène  
d'un choix de Formules nouvelles  
et d'un Appendice sur la formation des mots usités en médecine

VIENT DE PARAÎTRE

TROISIÈME ÉDITION, REVUE ET AUGMENTÉE

1 vol. gr. in-8 de xxxii-1782 pages, avec 450 figures dans le texte.  
Relié toile. . . . . 25 fr.

La chirurgie et la pathologie générale ont dû, dans cette troisième édition, recevoir les développements et subir les modifications que le progrès impose; il a fallu, pour la rendre plus précise et plus moderne, la reviser et la compléter encore. C'est ainsi que tous les articles relatifs à l'Obstétrique et plusieurs articles de chirurgie ont été refondus. En médecine, les mots Diphtérie, Fièvre typhoïde, Sérum et Sérothérapie ont reçu les développements nécessités par de nouvelles découvertes. Plusieurs formules ont été ajoutées. Enfin on a indiqué à l'introduction qui traite de la prophylaxie des maladies infectieuses les modifications que la loi de 1892 impose à l'attention de tous les médecins.

VIENT DE PARAÎTRE

## Traité élémentaire

### de Clinique thérapeutique

Par le D<sup>r</sup> G. LYON

Ancien interne des hôpitaux de Paris  
Ancien chef de clinique à la Faculté de médecine

DEUXIÈME ÉDITION, REVUE, AUGMENTÉE

1 volume in-8° de 1154 pages . . . . . 15 fr.

Profitant du réel succès obtenu par cet ouvrage dont la première édition avait été épuisée en moins de deux années, l'auteur a refondu complètement certains chapitres de son livre (celui des dyspepsies chimiques par exemple) et l'a en outre augmenté d'un certain nombre de chapitres nouveaux, tels que ceux relatifs à la diphtérie, à l'entéralgie, à la péritonite tuberculeuse, à l'albuminurie, à l'actinomyose, aux empoisonnements, etc., etc. Les praticiens seront heureux de trouver dans cette seconde édition un important appendice contenant la liste des médicaments les plus usuels avec l'indication de leur mode d'emploi et de leur dosage.

VIENT DE PARAÎTRE

# 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  
de l'hôpital des Enfants-Malades.

**A.-B. MARFAN**

Agrégé,  
Médecin des hôpitaux.

5 volumes grand in-8 en souscription . . . . . 90 fr.

L'ouvrage dont nous commençons aujourd'hui la publication, et qui sera complet en 5 volumes in-8°, vient fort heureusement combler une lacune. Si les manuels de médecine infantile ne manquaient pas, on souffrait de l'absence d'une œuvre de longue haleine embrassant, dans son ensemble, toute la pédiatrie. Cette œuvre, MM. Grancher, Comby et Marfan ont voulu l'entreprendre, encouragés qu'ils étaient par les collaborations précieuses qui s'offraient à eux, tant de la France que de l'étranger.

Les directeurs de cette publication ont pensé qu'on leur saurait gré d'avoir réuni, dans le même ouvrage, toutes les branches de la pathologie infantile : médecine, chirurgie, spécialités ; d'autant plus qu'ils ont fait appel, pour la réalisation de ce plan nouveau, aux maîtres les plus renommés dans ces diverses branches de la pédiatrie. Le lecteur trouvera donc, dans cet ouvrage, des réponses à toutes les questions qui intéressent la pratique médico-chirurgicale des enfants.

Conçu dans cet esprit, exécuté avec une compétence dont le public médical sera juge, le nouveau *Traité des Maladies de l'Enfance* est appelé à rendre les plus grands services aux praticiens.

*Le Traité des Maladies de l'Enfance est publié en cinq volumes qui paraissent à des intervalles rapprochés. Chaque volume est vendu séparément, et le prix en est fixé selon l'étendue des matières.*

*Les tomes I et II sont en vente (Mars 1897). Les autres paraîtront prochainement à intervalles rapprochés.*

*Il est accepté des souscriptions au Traité des Maladies de l'Enfance à un prix à forfait quels que soient l'étendue et le prix de l'ouvrage complet. Ce prix est, quant à présent et jusqu'à la publication du tome III, fixé à 90 francs.*

## TOME I

1 vol. in-8° de xvi-816 pages avec figures dans le texte. . 48 fr.

Préface (GRANCHER). *Physiologie et hygiène de l'enfance* (COMBY). *Considérations thérapeutiques sur les maladies de l'enfance. Table de posologie infantile* (MARFAN). — MALADIES INFECTIEUSES : *Scarlatine* (MOIZARD). *Rougeole* (COMBY). *Rubéole* (BOULLOCHE). *Variole* (COMBY). *Vaccine et vaccination* (DAUCHEZ). *Varicelle* (COMBY). *Oreillons* (COMBY). *Coqueluche* (COMBY). *Fièvre typhoïde* (MARFAN). *Fièvre éphémère* (COMBY). *Fièvre ganglionnaire* (COMBY). *Grippe* (GILLET). *Suette miliaire* (HONTANG). *Choléra asiatique* (DUFLOQ). *Malaria* (CONCETTI). *Fièvre jaune* (COMBY). *Tétanos* (RENAULT). *Rage* (GILLET). *Erysipèle* (RÉNON). *Infections septiques du fœtus, du nouveau-né et du nourrisson* (FISCHL). *Rhumatisme articulaire et polyarthrites* (MARFAN). *Diphthérie* (SEVESTRE et LOUIS MARTIN). *Syphilis* (GASTOU). *Tuberculose. Scrofule* (AVIRAGNET).

## TOME II

1 vol. in-8° de 816 pages avec figures dans le texte. . . . 48 fr.

MALADIES GÉNÉRALES DE LA NUTRITION : *Arthritisme, obésité, maigreur, migraine, asthme* (COMBY). *Diabète sucré* (H. LEROUX). *Maladies du sang* (AUDÉOUD). *Hémophilie* (COMBY). *Hémorragie des nouveau-nés* (DEHELIN). *Purpura et syndromes hémorragiques* (MARFAN). *Scorbut infantile* (BARLOW). *Rachitisme* (COMBY et BROCA). *Croissance* (COMBY). *Athrepsie* (THIERCELIN). — MALADIES DU TUBE DIGESTIF : *Développement du tube digestif chez l'enfant* (VARIOT). *Dentition* (MILLON). *Bec-de-lièvre, macroglossie, tumeurs du plancher de la bouche* (BROCA). *Stomatites* (COMBY). *Angines aiguës* (DUPRÉ). *Abcès rétro-pharyngiens et adénite rétro-pharyngienne* (BOKAY). *Hypertrophie des amygdales, pharyngite chronique, végétations adénoïdes* (CUVILLIER). *Polypes nasopharyngiens* (BROCA). *Maladies de l'œsophage, de l'estomac et de l'intestin dans la seconde enfance* (COMBY). *Infections et intoxications digestives chez le nourrisson, gastro-entérites* (LESAGE). *Dysenterie* (SANNÉ). *Tuberculose de l'estomac et des ganglions mésentériques, constipation* (MARFAN). *Vers intestinaux* (FILATOFF). *Invagination* (JALAGUIER). — *Prolapsus du rectum* (BROCA). *Polypes du rectum, corps étrangers des voies digestives, fissures à l'anus* (FÉLIZET et BRANCA). *Malformations ano-rectales, abcès, fistules ano-rectales* (FORGÉE).

## TOME III (SOUS PRESSE)

ABDOMEN ET ANNEXES : ombilic, hernies, foie, rate, reins et organes génitaux. — MALADIES DE L'APPAREIL CIRCULATOIRE. — NEZ, LARYNX : thymus, glande thyroïde.

## TOME IV (EN PRÉPARATION)

MALADIES DES BRONCHES, DU POU MON, DES PLÈVRES, DU MÉDIASTIN. — MALADIES DU SYSTÈME NERVEUX : méninges, cerveau, moelle, amyotrophies, névroses, paralysies, etc.

## TOME V (EN PRÉPARATION)

APPAREIL LOCOMOTEUR : os, articulations, etc. — ORGANE DES SENS : yeux, oreilles. — MALADIES DE LA PEAU. — MALADIES DU FŒTUS.

Table des matières des cinq volumes.

## BIBLIOTHÈQUE D'HYGIÈNE THÉRAPEUTIQUE

# L'Hygiène du Goutteux

PAR

**A. PROUST**Membre de l'Académie de Médecine  
Médecin de l'Hôtel-Dieu.**A. MATHIEU**Médecin des Hôpitaux  
de Paris.

1 volume in-16, cartonné toile, tranches rouges (xxiv-340 pages). 4 fr.

La goutte n'est-elle pas, de toutes les maladies chroniques, une de celles dans lesquelles l'hygiène peut être appelée à jouer un rôle prépondérant? L'oubli des règles de la sobriété, le surmenage nerveux, l'hérédité en sont les principaux facteurs pathogéniques. N'est-il pas démontré qu'il appartient à l'hygiène plus qu'à la thérapeutique d'en enrayer l'action et d'en corriger les effets? — Obligés de se prononcer entre ces doctrines séculaires et des théories trop récentes pour que l'expérience ait pu justifier leurs prétentions révolutionnaires, les auteurs ont pris parti pour la tradition clinique; l'observation peut seule, en effet, donner une réelle sanction aux hypothèses pathogéniques et aux pratiques thérapeutiques qui en dérivent.

# L'Hygiène des Asthmatiques

PAR

**E. BRISSAUD**Professeur agrégé à la Faculté de Médecine de Paris  
Médecin de l'hôpital Saint-Antoine.

1 volume in-16, cartonné toile, tranches rouges (xxiv-214 pages). 4 fr.

L'asthme vrai est une pure névrose, comme l'avait soutenu Avicenne, et il ne sera ici question que de celui-là, attendu que l'hygiène thérapeutique de l'asthme n'ayant d'unité qu'autant qu'elle vise une condition morbide définie, ses lois ne sont pas applicables aux pseudo-asthmes accidentels, syndromes variables et disparates. En résumé, l'hygiène des asthmatiques consiste surtout en une sorte de discipline fonctionnelle que chacun de nous peut et doit s'imposer; elle emprunte bien moins à la thérapeutique qu'à ce régime de vie ponctuel et mesuré qui assure le maximum de sécurité à un organisme en souffrance. Dans le programme qu'elle se propose, la part de collaboration du malade l'emporte sur celle du médecin.

## BIBLIOTHÈQUE D'HYGIÈNE THÉRAPEUTIQUE

VIENT DE PARAÎTRE

# L'Hygiène de l'Obèse

PAR

**A. PROUST**Membre de l'Académie de Médecine,  
Médecin de l'Hôtel-Dieu.**A. MATHIEU**Médecin  
de l'hôpital Andral.

1 volume in-16, cartonné toile, tranches rouges (xxiv-344 pages). 4 fr.

Des diverses maladies de la nutrition, l'obésité est certainement celle dont le traitement est le plus directement du ressort de l'hygiène. La médication ne vient qu'en seconde ligne : il ne suffit pas du reste de devenir maigre plus ou moins rapidement, il faut ne pas engraisser de nouveau et c'est encore à l'hygiène qu'il faut faire appel pour conserver les résultats acquis. — Après des considérations sommaires de pathologie et une étude plus étendue de l'étiologie et de la pathogénie, les auteurs exposent dans tous leurs détails les plus importantes des méthodes hygiéniques conseillées pour le traitement de l'obésité; ils donnent le tableau complet des tentatives faites et des systèmes encore en présence actuellement. MM. Proust et Mathieu donnent ensuite le traitement hygiénique de l'obésité; contrairement à Pfeiffer, ils conseillent la méthode lente et progressive, appropriée à la taille, à l'âge, au tempérament et au sexe. Le volume se termine par un exposé du traitement médicamenteux et thermal de l'obésité, et étudie surtout la médecine thyroïdienne, la dernière venue et la plus intéressante.

VIENT DE PARAÎTRE

# L'Hygiène du Syphilitique

PAR

**H. BOURGES**Ancien interne des hôpitaux et de la clinique dermatologique de la Faculté,  
Préparateur du Laboratoire d'hygiène à la Faculté de Médecine.

1 volume in-16, cartonné toile, tranches rouges (xxiv-294 pages). 4 fr.

L'hygiène considère à juste titre la syphilis comme un danger public contre lequel il faut toujours se tenir en garde, et elle s'efforce d'y parer par l'application d'importantes mesures de police sanitaire et de prophylaxie générale. Partant de cette idée que l'ignorance du danger syphilitique, des formes sous lesquelles il se présente et des moyens de l'éviter, est un des principaux facteurs de dissémination de la maladie, le professeur Proust a pensé qu'il y aurait quelque utilité à publier un livre dans lequel ces notions seraient mises à la portée de tous, dans un exposé simple et bref, dépouillé de termes techniques. — Ce traité est divisé en trois parties. Dans la première, sont examinées les conditions de propagation et les modes de transmission de la syphilis; la seconde est consacrée à la prophylaxie et à l'hygiène du syphilitique; enfin sont indiquées brièvement, dans la troisième, les mesures de police sanitaire qui sont actuellement opposées à l'envahissement de la syphilis.

BIBLIOTHÈQUE D'HYGIÈNE THÉRAPEUTIQUE

## Hygiène

et

## Thérapeutique thermales

PAR

G. DELFAU

Ancien interne des Hôpitaux de Paris.

1 volume in-16, cartonné toile, tranches rouges (xxiv-456 pages). 4 fr.

Ce serait une conception bien étroite et bien incomplète de ne voir dans une cure thermale que l'action de l'eau minérale elle-même : le climat, l'altitude, l'exposition de la localité, l'abandon momentané des affaires, des plaisirs ordinaires, du régime habituel, la vie au grand air, l'exercice, sans parler des agents annexes du traitement proprement dit, tels sont les principaux éléments adjuvants dont on sait de plus en plus apprécier l'action puissante, profonde et durable. A elles seules, ces quelques considérations suffisent pour rappeler que la cure thermale ressortit à la fois à la thérapeutique proprement dite et à l'hygiène, et encore plus à cette dernière telle qu'on tend de plus en plus à l'envisager aujourd'hui.

Le volume de M. Delfau est un véritable dictionnaire des Eaux minérales connues : il contient en effet des renseignements sur 358 stations de France et de l'Etranger, et, pour chacune, il donne des indications sur les voies d'accès, la situation, l'aspect général, l'altitude, le climat, la saison, les ressources, les établissements thermaux, les sources, leur débit, leur température, leurs particularités physiques, leurs modes d'emploi, leurs applications thérapeutiques, leur analyse et leur composition chimique. Indispensable aux médecins, pharmaciens et chimistes, ce livre sera consulté avec fruit par toutes les personnes qui fréquentent les villes d'eaux.

## VOLUMES A PARAÎTRE ULTÉRIEUREMENT :

*L'Hygiène du Neurasthénique* (P<sup>r</sup> PROUST et D<sup>r</sup> BALLET).*L'Hygiène des Dyspeptiques* (D<sup>r</sup> LINOSSIER).*L'Hygiène du Tuberculeux* (D<sup>r</sup> DAREMBERG).*L'Hygiène des Albuminuriques* (D<sup>r</sup> SPRINGER).*L'Hygiène du Diabétique* (P<sup>r</sup> PROUST et D<sup>r</sup> MATHIEU).*Hygiène thérapeutique des maladies de la peau* (D<sup>r</sup> BROCCQ).

VIENT DE PARAÎTRE

# Manuel de Pathologie interne

---

Par **G. DIEULAFOY**

Professeur de clinique médicale de la Faculté de Médecine de Paris,  
Médecin de l'Hôtel-Dieu, Membre de l'Académie de Médecine.

**DIXIÈME ÉDITION** REVUE ET AUGMENTÉE

*4 volumes in-16 diamant, avec figures en noir et en couleurs,  
cartonnés à l'anglaise, tranches rouges, 28 fr.*

---

Par des additions et des refontes partielles, le Manuel de Pathologie interne, publié d'abord en deux volumes, puis en trois, forme aujourd'hui quatre volumes. M. Dieulafoy a développé principalement, dans cette dixième édition, les chapitres consacrés à l'**Appendicite**, à la **Diphthérie** et à la **Fièvre typhoïde**. Pour la première fois le lecteur y trouvera quelques planches et figures en noir et en couleurs intercalées dans le texte et se rapportant aux sujets les plus nouveaux traités dans cette édition. Toutes ces figures ont été reproduites d'après les dessins du Dr Bonnier, qui avait déjà sur les mêmes sujets exécuté les schémas qui ont servi au cours du professeur Dieulafoy.

---

VIENT DE PARAÎTRE

# Précis d'Histologie

PAR

**MATHIAS DUVAL**

Professeur d'histologie à la Faculté de médecine de Paris,  
Membre de l'Académie de médecine de Paris.

---

**OUVRAGE ACCOMPAGNÉ DE 408 FIGURES DANS LE TEXTE**

*1 volume in-8 de xxxii-956 pages. . . . . 18 fr.*

---

On retrouve dans ce volume les qualités qui ont fait le succès de l'enseignement du savant professeur : clarté et précision dans l'exposé des faits; haute portée philosophique dans les vues générales; soin extrême de suivre les progrès de la science, mais en n'acceptant les faits nouveaux qu'à la lumière d'une sévère critique. Des nombreuses figures qui illustrent ce volume, les unes sont empruntées aux maîtres les plus autorisés, les autres, nouvelles, originales, sont pour la plupart des dessins schématiques reproduisant les dessins que M. Mathias Duval a composés pour son enseignement. L'auteur les a dessinés lui-même, et cela ne sera pas un des moindres mérites de cette œuvre magistrale.

VIENT DE PARAÎTRE

# Éléments de Commerce et de Comptabilité

Par **Gabriel FAURE**Professeur à l'École des Hautes-Études commerciales et à l'École commerciale,  
Expert-comptable au Tribunal de la Seine.

1 volume petit in-8 de 460 pages, cartonné à l'anglaise. . . . . 4 fr.

Exposer avec méthode les questions qui forment la base de tout enseignement commercial, tel est le but de l'auteur. Ce volume renferme le développement complet du programme suivi à l'École des Hautes-Études commerciales en première année. La méthode de M. Faure consiste à faire appel au jugement des élèves plus encore qu'à leur mémoire. Il a cherché à éviter le double écueil d'égarer le débutant dans une foule de détails et de cas particuliers et de laisser subsister dans l'étude des principes généraux une obscurité qui rebute le lecteur. Ce livre est divisé en trois parties : 1<sup>o</sup> les principales opérations commerciales ; 2<sup>o</sup> les calculs auxquels ces opérations donnent lieu ; 3<sup>o</sup> la science qui nous enseigne à les enregistrer. Ce résumé substantiel, présentant l'ensemble des progrès accomplis à l'heure actuelle, s'adresse aussi bien à la jeunesse des écoles spéciales qu'aux personnes désireuses d'acquérir les notions les plus essentielles sur le commerce et la comptabilité

VIENT DE PARAÎTRE

## Cours d'Algèbre

à l'usage des classes  
de mathématiques élémentaires,  
de l'enseignement secondaire  
moderne,

des candidats à l'École de Saint-Cyr et au professorat des Écoles normales

Par **Henri NEVEU**

Agrégré de l'Université, Professeur de mathématiques à l'École Lavoisier.

**DEUXIÈME ÉDITION** CONFORME AUX DERNIERS PROGRAMMES

1 volume in-8 avec figures dans le texte. . . . . 8 fr.

Ce cours d'algèbre est le même que l'auteur professe dans ses classes d'élémentaires ; M. Neveu s'est efforcé de suivre un ordre méthodique et a cherché, en débarrassant certaines questions de ce qu'elles ont d'aride, à mettre le plus de clarté possible dans les démonstrations, tout en maintenant leur rigueur mathématique. Les élèves trouveront à la suite de toutes les théories de nombreux exercices résolus, corrigeant ainsi leur sécheresse et les mettant à même de résoudre toutes les questions qui peuvent leur être proposées aux examens. La deuxième édition que nous publions aujourd'hui est conforme aux nouveaux programmes. La théorie des nombres négatifs est traitée dès le début du cours, et les premiers chapitres ont été modifiés dans ce sens. Les candidats à l'École de Saint-Cyr trouveront dans les leçons complémentaires les questions relatives aux dérivées qui, depuis la première édition, ont été ajoutées aux programmes.

# Traité de Zoologie

PAR

**Edmond PERRIER**

Membre de l'Institut, Professeur au Muséum d'Histoire naturelle.

VIENT DE PARAÎTRE**FASCICULE IV****VERS ET MOLLUSQUES**

1 vol. gr. in-8 de 792 pages, avec 566 figures. 16 fr.

ONT DÉJÀ PARU :

FASCICULE I : **Zoologie générale.** 412 pages, 458 figures. . . . . 12 fr.FASCICULE II : **Protozoaires et Phytozoaires.** 452 p., 243 fig. 10 fr.FASCICULE III : **Arthropodes.** 480 pages, 278 figures. . . . . 8 fr.Ces trois fascicules réunis forment la première partie. 1 vol.  
in-8° de 1344 pages, avec 980 figures . . . . . 30 fr.VIENT DE PARAÎTRE*Résultats scientifiques**de la Campagne du "Caudan"*

DANS LE GOLFE DE GASCOGNE (AOUT-SEPTEMBRE 1895)

PAR **R. KOEHLER**

Professeur de Zoologie à la Faculté des sciences de Lyon

FASCICULE I. — 1 vol. in-8° de 272 pages avec figures et 7 planches  
hors texte en noir et en couleurs. . . . . 6 fr.Introduction — Echinodermes — Mollusques — Bryozoaires, avec la collaboration  
de MM. Calvet, Joubin, Locard, Vayssières.FASCICULE II. — 1 vol. in-8° de 164 pages avec figures et 11 planches  
hors texte. . . . . 6 fr.Éponges — Coelentérés — Acariens — Ascidies simples et composées —  
Pycnogonides — Schizopodes et décapodes — Copépodes, avec la collaboration  
de MM. Canu, Caullery, Roule, Topsent, Trouessart.FASCICULE III. — 1 vol. in-8° de 304 pages avec figures et 21 planches  
hors texte, dont 15 doubles. . . . . 20 fr.Annélides — Poissons — Edriophthalmes — Diatomées — Débris végétaux et  
roches — Liste des espèces recueillies avec la collaboration de MM. Bleicher,  
J. Bonnier, Reusch et Roule.

# Traité

---

des

# Matières colorantes

---

ORGANIQUES ET ARTIFICIELLES

de leur préparation industrielle et de leurs applications

PAR

Léon LEFÈVRE

Ingénieur (E. I. R.), Préparateur de chimie à l'École Polytechnique.

*Préface de E. GRIMAUX, membre de l'Institut.*

---

2 volumes grand in-8° comprenant ensemble 1650 pages, reliés toile anglaise, avec 31 gravures dans le texte et 261 échantillons.

Prix des deux volumes : 90 francs.

Le *Traité des matières colorantes* s'adresse à la fois au monde scientifique par l'étude des travaux réalisés dans cette branche si compliquée de la chimie, et au public industriel par l'exposé des méthodes rationnelles d'emploi des colorants nouveaux.

L'auteur a réuni dans des tableaux qui permettent de trouver facilement une couleur quelconque, toutes les couleurs indiquées dans les mémoires et dans les brevets. La partie technique contient, avec l'indication des brevets, les procédés employés pour la fabrication des couleurs, la description et la figure des appareils, ainsi que la description des procédés rationnels d'application des couleurs les plus récentes. Cette partie importante de l'ouvrage est illustrée par un grand nombre d'échantillons teints ou imprimés. Les échantillons, tous fabriqués spécialement pour l'ouvrage, sont sur soie, sur cuir, sur laine, sur coton et sur papier. Dans cette partie technique, l'auteur a été aidé par les plus éminents praticiens.

---

*Un spécimen de 8 pages, contenant deux pages de tableaux (couleurs azoïques), six types d'échantillons, deux pages de texte et un extrait de la table alphabétique, est à la disposition de toute personne qui en fait la demande.*

Chimiedes Matières colorantes

PAR

**A. SEYEWETZ**Chef des travaux  
à l'École de chimie industrielle de Lyon**P. SISLEY**

Chimiste - Coloriste

Les auteurs, dans cette importante publication, se sont proposé de réunir sous la forme la plus rationnelle et la plus condensée tous les éléments pouvant contribuer à l'enseignement de la chimie des matières colorantes, qui a pris aujourd'hui une extension si considérable.

Cet ouvrage est, par le plan sur lequel il est conçu, d'une utilité incontestable non seulement aux chimistes se destinant soit à la fabrication des matières colorantes, soit à la teinture, mais à tous ceux qui sont désireux de se tenir au courant de ces remarquables industries.

*Conditions de la publication.* — La Chimie des Matières colorantes artificielles est publiée en cinq fascicules de deux mois en deux mois. On peut souscrire à l'ouvrage complet au prix de 25 fr., payables en recevant le premier fascicule. A partir de la publication du cinquième fascicule, ce prix sera porté à 30 fr.

**Premier fascicule.** — *Considérations générales. Matières colorantes nitrées. Matières colorantes azoxyques. Matières colorantes azoïques* (1<sup>re</sup> partie), 152 pages. . . . . 6 fr.

**Deuxième fascicule.** — *Matières colorantes azoïques* (2<sup>e</sup> partie). *Matières colorantes hydrazoniques. Matières colorantes nitrosées et quinones oximes. Oxiquinones* (couleurs dérivées de l'anthracène). Pages 153 à 336. . . . . 6 fr.

**Troisième fascicule.** — *Matières colorantes dérivées du Di et du Triphénylméthane.* a) *Dérivés du Diphénylméthane.* b) *Dérivés de la Rosaniline.* c) *Dérivés de l'Acide Rosolique.* d) *Rosamines et Benzozines.* e) *Phtaléines*, pages 336 à 472 . . . . . 6 fr.

**Quatrième fascicule.** — *Matières colorantes dérivées de la quino-ncimide.* — A. *Indamines et indophénols.* — B. *Thiazines et thiazones.* — C. *Oxazines et oxazones.* — D. *Azines*; a) *Eurhodols et eurhodines*; b) *Safranines*; c) *Indulines*; d) *Aninoxalines*; e) *Fluorindines.* — *Matières colorantes dérivées de l'Indigotine, Oxycétones et Xanthonnes*, pages 473 à 656 . . . . . 6 fr.

## Essai de

---

# Paléontologie philosophique

---

*Ouvrage faisant suite  
aux « Enchaînements du monde animal dans les temps géologiques »*

PAR

**ALBERT GAUDRY**

de l'Institut de France et de la Société royale de Londres  
Professeur de paléontologie au Muséum d'histoire naturelle

*1 volume in-8° avec 204 gravures dans le texte. . . . . 8 fr.*

Nous n'avons pas à rappeler ici les beaux travaux de Paléontologie du professeur Albert Gaudry. Les *Enchaînements* ont marqué dans la science une date et contribué à donner aux travaux d'histoire naturelle une direction qui en a affirmé la portée philosophique.

L'ouvrage que nous annonçons aujourd'hui est le résumé de longues années de recherches. M. Gaudry y a tracé en quelques pages l'histoire de l'évolution de la formation des êtres : c'est l'œuvre d'un penseur en même temps que celle d'un savant éminent. Le philosophe comme l'homme de science y trouvera matière à de précieux enseignements.

---

## Leçons de

---

# Géographie physique

---

Par **Albert de LAPPARENT**

Professeur à l'École libre de Hautes-Études  
Ancien Président de la Commission centrale de la Société de Géographie

*1 volume in-8° contenant 117 figures dans le texte  
et une planche en couleurs. . . 12 fr.*

Dans les derniers jours de 1895, lors de la discussion du budget devant le Sénat, M. Bardoux appelait l'attention du Ministre de l'Instruction publique sur la situation actuelle de l'enseignement de la Géographie physique. L'honorable sénateur constatait, sans être contredit par personne, qu'il n'y avait aujourd'hui en France qu'un seul cours complet sur la matière, celui que professait M. de Lapparent à l'École libre de Hautes-Études.

C'est ce cours que nous venons offrir au public. Après plusieurs années d'essais, l'auteur croit avoir réussi à unir en un véritable corps de doctrines ces intéressantes considérations, relatives à la genèse des formes géographiques, dont on peut dire qu'il a été en France le plus persévérant initiateur.

VIENT DE PARAÎTREPASTEUR

## Histoire d'un Esprit

Par **E. DUCLAUX**Membre de l'Institut de France, Professeur à la Sorbonne,  
Directeur de l'Institut Pasteur.

1 volume in-8 de 400 pages avec 22 figures . . . . . 5 fr.

## EXTRAIT DE LA PRÉFACE DE L'AUTEUR

... C'est moins pour faire un panégyrique que pour en tirer un enseignement que j'ai essayé d'écrire son histoire, dans laquelle je laisse de côté tout ce qui est relatif à l'homme pour ne parler que du savant. J'ai voulu, dans l'ensemble comme dans le détail, faire la genèse de ses découvertes, estimant qu'il n'avait rien à perdre de cette analyse, et que nous avons beaucoup à gagner.

VIENT DE PARAÎTRE

Loi des Équivalents

## et Théorie nouvelle de la Chimie

Par **Gustave MARQFOY**

1 volume in-8 de xxxii-712 pages.. . . . 7 fr. 50

En considérant les divers éléments du monde physique, l'auteur a été naturellement amené à étudier la matière. Comme synthèse de cette étude, il a acquis la conviction que la matière est une. En faisant, dès lors, sur la loi de la formation des corps, la seule hypothèse qui lui ait paru simple et rationnelle, il a découvert la loi naturelle qui enchaîne les équivalents de la chimie dans une formule arithmétique. Après avoir exposé la loi suivant laquelle tous les corps ont été formés, M. Marqfoy établit la théorie constitutive des corps, basée sur l'hypothèse que la matière est une. La concordance des formules et des lois trouvées par cette théorie avec les expériences de la physique et de la chimie confirment la vérité de l'hypothèse.

VIENT DE PARAÎTRE

# Leçons

DE

# Chimie Biologique

## NORMALE ET PATHOLOGIQUE

PAR

**Armand GAUTIER**

Professeur de chimie à la Faculté de médecine de Paris, Membre de l'Institut,  
Membre de l'Académie de médecine.

DEUXIÈME ÉDITION

Revue et mise au courant des travaux les plus récents  
*Avec 110 figures dans le texte*

Ces leçons complètent le COURS DE CHIMIE de M. le professeur A. GAUTIER.  
Elles sont publiées avec la collaboration

DE

**Maurice ARTHUS**

Professeur de physiologie et de chimie physiologique à l'Université  
de Fribourg (Suisse).

1 volume grand in-8° de 826 pages. . . . . 18 fr.

Quoiqu'il ne se soit écoulé que quatre années depuis la première édition, l'auteur a dû introduire dans son livre de grands changements. Signalons, parmi les chapitres les plus modifiés, ceux relatifs aux principes albuminoïdes, aux nucléo-albumines, aux albumotoxines, aux ferments, aux ptomaines, à la digestion, à la coagulation du sang, à l'origine anaérobie de l'urée, à la vie chimique de la cellule, aux mécanismes des transformations des principes de l'organisme. Voulant faire de cet ouvrage un livre d'étude aussi bien que de laboratoire, M. Gautier s'est décidé, dans cette deuxième édition, à donner la biographie et à citer les sources renvoyant le lecteur, chaque fois qu'il était nécessaire, aux mémoires originaux.

**SONT DÉJÀ PUBLIÉS**

**COURS DE CHIMIE MINÉRALE ET ORGANIQUE**

Deuxième édition revue et mise au courant des travaux les plus récents.  
2 volumes in-8°.

**CHIMIE MINÉRALE**

volume grand in-8° de 672 pages avec 244 figures dans le texte. 16 fr.

**CHIMIE ORGANIQUE**

1 volume grand in-8° de 736 pages avec 72 figures dans le texte. 16 fr.

---

Paris. — L. MARETHEUX, imprimeur, 1, rue Cassette. — 10189.

# ENCYCLOPÉDIE SCIENTIFIQUE DES AIDE-MÉMOIRE

DIRIGÉE PAR M. LÉAUTÉ, MEMBRE DE L'INSTITUT

Collection de 250 volumes petit in-8 (30 à 40 volumes publiés par an)

CHAQUE VOLUME SE VEND SÉPARÉMENT : BROCHÉ, 2 FR. 50; CARTONNÉ, 3 FR.

## Ouvrages parus

### Section de l'Ingénieur

- PICOU. — Distribution de l'électricité. (2 vol.).  
A. GOUILLY. — Air comprimé ou raréfié. — Géométrie descriptive (3 vol.).  
DWELSHAUVERS-DERY. — Machine à vapeur. — I. Etude expérimentale calorimétrique. — II. Etude expérimentale dynamique.  
A. MADAMET. — Tiroirs et distributeurs de vapeur. — Détente variable de la vapeur. — Épures de régulation.  
M. DE LA SOURCE. — Analyse des vins.  
ALHEILIG. — I. Travail des bois. — II. Corderie. — III. Construction et résistance des machines à vapeur  
AIMÉ WITZ. — I. Thermodynamique. — II. Les moteurs thermiques.  
LINET. — La bière.  
TH. SCHLESING fils. — Chimie agricole.  
SAUVAGE. — Moteurs à vapeur.  
LE CHATELIER. — Le grison.  
DUDEBOUT. — Appareils d'essai des moteurs à vapeur.  
CRONEAU. — I. Canon, torpilles et cuirasse. — II. Construction du navire.  
H. GAUTIER. — Essais d'or et d'argent.  
LECOMTE. — Les textiles végétaux.  
DE LAUNAY. — I. Les gites métallifères. — II. Production métallifère.  
BERTIN. — État de la marine de guerre.  
FERDINAND JEAN. — L'industrie des peaux et des cuirs.  
BERTHLOT. — Calorimétrie chimique.  
DE VIARIS. — L'art de chiffrer et déchiffrer les dépêches secrètes.  
GUILLAUME. — Unités et étalons.  
WIDMANN. — Principes de la machine à vapeur.  
MINEL (P.). — Électricité industrielle. (2 vol.). — Électricité appliquée à la marine. — Régularisation des moteurs des machines électriques.  
HÉBERT. — Boissons falsifiées.  
NAUDIN. — Fabrication des vernis.  
SINIGAGLIA. — Accidents de chaudières.  
GUENEZ. — Décoration de la porcelaine au feu de moufle.  
VERMAND. — Moteurs à gaz et à pétrole.  
MEYER (Ernest). — L'utilité publique et la propriété privée.  
WALLON. — Objectifs photographiques.

### Section du Biologiste

- FAISANS. — Maladies des organes respiratoires.  
MAGNAN et SÉRIEUX. — I. Le délire chronique. — II. La paralysie générale.  
AUVARD. — I. Séméiologie génitale. — II. Menstruation et fécondation.  
G. WEISS. — Electro-physiologie.  
BAZY. — Maladies des voies urinaires. (2 vol.).  
Trousseau. — Hygiène de l'œil.  
FÈRE. — Épilepsie.  
LAVERAN. — Paludisme.  
POLIN et LABIT. — Aliments suspects.  
BERGONIE. — Physique du physiologiste et de l'étudiant en médecine.  
MEGNIN. — I. Les acariens parasites. — II. La faune des cadavres.  
DEMELIN. — Anatomie obstétricale.  
CUENOT. — I. Les moyens de défense dans la série animale. — II. L'influence du milieu sur les animaux.  
A. OLIVIER. — L'accouchement normal.  
BERGÉ. — Guide de l'étudiant à l'hôpital.  
CHARRIN. — I. Les poisons de l'urine. — II. Poisons du tube digestif. — III. Poisons des tissus.  
ROGER. — Physiologie normale et pathologique du foie.  
BROcq et JACQUET. — Précis élémentaire de dermatologie (5 vol.).  
HANOT. — De l'endocardite aiguë.  
WELL-MANTOU. — Guide du médecin d'assurances sur la vie.  
LANGLOIS. — Le lait.  
DE BRUN. — Maladies des pays chauds. (2 vol.).  
BROCA. — Tumeurs blanches des membres chez l'enfant.  
DU CAZAL et CATRIN. — Médecine légale militaire.  
LAPERSONNE (DE). — Maladies des paupières et des membranes externes de l'œil.  
KEHLER. — Applications de la photographie aux sciences naturelles.  
BEAUREGARD. — Le microscope.  
LESAGE. — Le choléra.  
LANNELONGUE. — La tuberculose chirurgicale.  
CORNEVIN. — Production du lait.  
J. CHATIN. — Anatomie comparée (4 v.).

# ENCYCLOPÉDIE SCIENTIFIQUE DES AIDE-MÉMOIRE

## Ouvrages parus

### Section de l'Ingénieur

- BLOCH. — Eau sous pression.  
 DE MARCHENA. — Machines frigorifiques (2 vol.).  
 PRUD'HOMME. — Teinture et impression.  
 SOREL. — I. La rectification de l'alcool. — II. La distillation.  
 DE BILLY. — Fabrication de la fonte.  
 HENNEBERT (C.). — I. La fortification. — II. Les torpilles sèches. — III. Bouches à feu. — IV. Attaque des places. — V. Travaux de campagne. — VI. Communications militaires.  
 CASPARI. — Chronomètres de marine.  
 LOUIS JACQUET. — La fabrication des eaux-de-vie.  
 DUDEBOUT et CRONEAU. — Appareils accessoires des chaudières à vapeur.  
 C. BOURLET. — Bicycles et bicyclettes.  
 H. LÉAUTÉ et A. BERARD. — Transmissions par câbles métalliques.  
 DE LA BAUME PLUVINEL. — La théorie des procédés photographiques.  
 HATT. — Les marées.  
 H. LAURENT. — I. Théorie des jeux de hasard. — II. Assurances sur la vie.  
 C. VALLIER. — Balistique (2 vol.). — Projectiles. Fusées. Cuirasses (2 vol.).  
 LÉLOUTRE. — Le fonctionnement des machines à vapeur.  
 DARIÉS. — Culture des terrasses et mouvement des terres.  
 SIDERSKY. — Polarisation et saccharimétrie.  
 NIKWENGLOWSKI. — Applications scientifiques de la photographie.  
 ROCOURS (X.). — Analyse des alcools et eaux-de-vie.  
 MOESEARD. — Topographie.  
 BOURSALUT. — Calcul du temps de pose en photographie.  
 SEGUELA. — Les tramways.  
 LEFEVRE (J.). — I. La Spectroscopie. — II. La Spectrométrie. — III. L'éclairage électrique. — IV. Éclairage aux gaz, aux huiles, aux acides gras.  
 BARRILOT (E.). — Distillation des bois.  
 MOISSAN et OUVIARD. — Le nickel.  
 URBAIN. — Les succédanés du chiffon en papeterie.  
 \* LOPIÉ. — I. Accumulateurs électriques. — II. Transformateurs de tension.  
 ARIÉS. — Chaleur et énergie.  
 FABRY. — Piles électriques.  
 HENRIET. — Les gaz de l'atmosphère.  
 DUMONT. — Electromoteurs.  
 MINET (A.). — L'Electro-metallurgie.  
 DUFOUR. — Etude d'un tracé de chemin de fer

### Section du Biologiste

- CASTEX. — Hygiène de la voix parlée et chantée.  
 MERKLEN. — Maladies du cœur.  
 G. ROCHÉ. — Les grandes pêches maritimes modernes de la France.  
 OLLIER. — I. La régénération des os et les résections sous-périostées. — II. Résections des grandes articulations.  
 LETULLE. — Pus et suppuration.  
 CRITZMAN. — Le cancer.  
 ARMAND GAUTIER. — La chimie de la cellule vivante.  
 SÉGLAN. — Le délire des négations.  
 STANISLAS MEUNIER. — Les météorites.  
 GRÉHANT. — Les gaz du sang.  
 NOCARD. — Les tuberculoses animales et la tuberculose humaine.  
 MOUSSOUS. — Maladies congénitales du cœur.  
 BERTHAULT. — Les prairies (2 vol.).  
 TROUSSART. — Parasites des habitations humaines.  
 LAMY. — Syphilis des centres nerveux.  
 RECLUS. — La cocaïne en chirurgie.  
 TROUET. — Océanographie pratique.  
 HOUBAILLE. — Météorologie agricole.  
 VICTOR MEUNIER. — Sélection et perfectionnement animal.  
 HENOCQUE. — Spectroscopie du sang.  
 GALIPPE ET BARRÉ. — Le pain (2 v.).  
 LE DANTEC. — I. La matière vivante. — II. La Bactérie charbonneuse. — III. La Forme spécifique.  
 L'HOTE. — Analyse des engrais.  
 LABBALETRIER. — Les tourteaux — Résidus industriels employés comme engrais (2 vol.).  
 LE DANTEC ET BERARD. — Les sporozoaires.  
 DRAMLER. — Soins à donner aux malades.  
 DALLENGNE. — Études sur la criminalité (3 vol.).  
 BRAULT. — Des artères (2 vol.).  
 RAVAZ. — Reconstitution du vignoble.  
 EHLERS. — L'Érectisme.  
 BONNIER. — L'œuf (3 vol.).  
 DESMOULINS. — Conservation des produits et denrées agricoles.  
 LÖVBERG. — Le ver à soie.  
 DUBREUILH et BELLE. — Les parasites animaux de la peau humaine.  
 KAYSER. — Les levures.  
 COLLET. — Troubles auditifs des maladies nerveuses.  
 GASSER. — Analyse des eaux potables