

# LA HOUILLE BLANCHE

Revue générale des Forces Hydro-Electriques  
et de leurs applications

8<sup>e</sup> Année. — Septembre 1909. — N<sup>o</sup> 9.

*La Houille noire a fait l'Industrie moderne;  
la Houille blanche la transformera.*

## ÉTAT ACTUEL DE L'ÉLECTROCHIMIE ET DE SES APPLICATIONS

Rapport présenté au Congrès de Marseille par M. Octave DONY-HENAUULT, professeur d'Électrochimie à l'École des Mines et Faculté Polytechnique du Hainaut, à Mons (Belgique), et C. GALL, président de la Société des carbures métalliques.

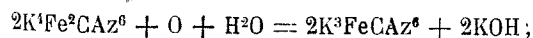
(Suite)

**Electrochimie des dérivés métalliques.** — En cette dernière partie, notre Résumé sera fortement abrégé et facilité par le travail de notre estimé collègue M. Gin, qui s'est chargé de traiter spécialement l'Electrometallurgie. Nous croyons donc devoir nous en tenir à celle des dérivés métalliques que nous repèrerons (tout en suivant, comme dans la première partie, l'ordre des éléments) en produits issus à l'anode et produits issus à la cathode.

Dans le premier groupe, nous ne rencontrerons que des dérivés de métaux lourds. Dans le deuxième, qui comprend presque exclusivement l'importante industrie des alcalis caustiques, nous réserverons un paragraphe spécial aux sous-produits de cette industrie.

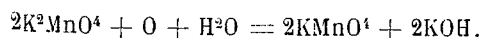
**Dérivés métalliques produits à l'anode.** — Si l'on électrolyse une solution de ferrocyanure de potassium (prussiate jaune) en séjournant d'un diaphragme pour éviter la réduction cathodique, on réalise commodément la transformation du prussiate jaune en prussiate rouge. Une solution saturée à 20° et contenant environ 10 pour 100 de ferrocyanure peut être oxydée avec un rendement théorique du courant jusqu'à concentration résiduaire de 1,7 pour 100 seulement de ferrocyanure, tout le reste étant amené à l'état de sel rouge (1). Il est donc aisé, en sacrifiant quelques pour cent des ampères, d'oxyder totalement le sel jaune.

Cette oxydation s'accomplit suivant l'équation :



elle fournit donc une solution alcaline de ferricyanure exempte de sels étrangers. Ce procédé a été utilisé par certains industriels, de préférence à l'oxydation par le chlore. Remarquons que les solutions alcalines de ferricyanure conviennent très bien pour certaines oxydations ; au cours de ces dernières, elles sont ramenées à l'état de ferrocyanure avec perte d'alcalinité. L'électrolyse peut donc servir non seulement pour pratiquer la préparation du prussiate jaune, mais aussi pour réaliser sur place la régénération des lessives alcalines oxydantes de ferricyanure.

Tout à fait analogue quant au mécanisme réactionnel, la transformation du manganate en permanganate alcalin par électrolyse, qui est pratiquée industriellement :



Ici encore il y a production d'alcali. Il s'agit de transformer en permanganate cristallisable, le manganate obtenu par cuisson au voisinage du rouge d'un mélange de bioxyde de manganèse et de potasse caustique. L'épuisement de la masse cuite et refroidie fournit la liqueur manganatée qu'on transformait souvent en permanganate par l'action de l'acide carbonique et du chlore. Le chlore a l'inconvénient de consommer de l'alcali ; l'acide carbonique lui fournit du carbonate de potasse et ramène en partie le permanganate à l'état de bioxyde.



L'oxydation électrolytique, au contraire, ne précipite pas de bioxyde et elle régénère l'alcali pour les cuissons ultérieures ; aussi, le procédé passe-t-il pour répandu. Nous mentionnerons, pour mémoire, la préparation directe du permanganate par l'attaque anodique du ferromanganèse du commerce, dont le principe est dû à Lorenz. La formation du carbonate de potasse par le carbone du ferromanganèse a rendu trop coûteuse l'application de ce procédé.

A propos du chrome, nous rencontrons encore un procédé d'oxydation très important, dont M. Max Leblanc fut l'inventeur. Il s'agit d'une méthode électrolytique de régénération de l'acide chromique sur laquelle des données théoriques assez complètes ont été publiées (1).

L'acide chromique en solution sulfurique est employé dans beaucoup d'oxydations importantes de l'industrie organique (fabrication de l'alizarine notamment). Au cours de l'oxydation, il y a, comme on sait, diminution du titre acide et formation de sulfate de chrome. Le procédé Leblanc consiste à régénérer l'acide chromique et l'acide sulfurique dans une anode à diaphragme, entre électrodes de plomb. La solution réduite est envoyée d'abord aux compartiments cathodiques ; pendant ce temps, elle cède à l'anolyte de l'acide sulfurique (par transport), puis elle passe à son tour à l'anode où l'oxydation engendre, en régénérant l'acide chromique, encore de l'acide sulfurique aux dépens du sulfate de chrome. L'emploi du plomb comme anode est essentiel ; outre l'avantage pécuniaire qui résulte de sa substitution au platine, le peroxyde de plomb qui se forme au début de l'électrolyse, sur l'anode, joue dans l'oxydation du sulfate de chrome un rôle catalytique remarquable. Aussi, le platine ne fournirait-il pas l'acide chromique. La densité de courant anodique est d'environ 3 ampères par décimètre carré, la température 50° environ et le rendement d'environ 80 pour 100 des ampères. Ce procédé a été breveté d'accord avec l'inventeur par la firme connue : *Meister Lucius und Bruning*, de Höchst, mais nous n'avons pu savoir s'il est réellement pratiqué, ni sur quelle échelle.

On a fait beaucoup de bruit, il y a quelques années, autour d'un procédé de fabrication électrolytique de la céruse, dû aux frères Luckow. Ce procédé qu'on réalise très commodément au laboratoire, repose sur un principe ingénieux : une anode de plomb est dissoute par le courant dans une solution mixte de chlorate et de carbonate alcalins ; grâce à cette composition du bain, le plomb quitte l'électrode sous une forme soluble, chlorate de plomb, puis est précipité secondairement par le carbonate sous forme de céruse. Ainsi la combinaison insoluble cherchée se forme sans provoquer l'apparition d'une croûte isolante sur l'électrode, et il suffit d'amener de l'acide carbonique à mesure de son incorporation à la céruse pour avoir un procédé continu. Pratiqué à partir de 1900 par une société de Cologne, au capital de 1 200 000 marks, le procédé Luckow a été abandonné après deux ans de lutte, et la liquidation de cette société prononcée. Mais il a été repris par les persévérants inventeurs, dans une petite usine modeste installée à Wengerohr, et ils prétendent avoir surmonté toutes les difficultés. Abstraction faite des variations de composition et de structure physique des grains de céruse, et la fixité de ces dernières une fois assurée, la densité de courant très faible (0,2 à 0,5 ampère par décimètre carré) reste un inconvénient grave du procédé. Il est clair, en effet, que dès lors une production

(1) M. LEBLANC, *Die Darstellung des Chroms u. seiner Verbindungen*. Knapp, Halle, a. d. S., 1906.

(1) H. VON HAJEK, *Z. f. anorganische Chemie*, t. XXXIX, 1904, p. 240.

notable implique d'énormes surfaces actives, et, par conséquent, une immobilisation considérable de métal et de matériel.

À côté de ce procédé curieux, il faut aussi citer la préparation des sels de plomb tétravalent (bisulfate et bichromate de plomb), qu'on réalise parfaitement par électrolyse. Le disulfate plombique, par exemple, se prépare très aisément en électrolysant, avec une anode de plomb, une solution d'acide sulfurique de 1,7 à 1,8 de densité, avec une densité anodique de 2 à 6 ampères par décimètre carré et une température inférieure à 40°. Une solution d'acide chromique fournit le dichromate ; l'acide chlorhydrique concentré, le tétrachlorure de plomb qui est facilement transformé en acide chloroplombique, lequel fournit, en présence des bases correspondantes, les chloroplombates cristallisés d'ammonium, de pyrimidine etc. (1).

Telles sont les principales oxydations anodiques qui puissent être signalées dans ce chapitre d'un rapport forcément abrégé

*Dérivés métalliques produits à la cathode.* — Ce chapitre se confond pour ainsi dire avec la production industrielle par électrolyse des alcalis caustiques, potasse et soude. Nous nous adressons donc ici à une industrie importante qui s'est organisée activement en ces dernières années. Tout le monde sait que l'électrolyse fournit aujourd'hui commodément, aux dépens d'une solution aqueuse de chlorure alcalin, du chlore et de la potasse ou de la soude caustique. L'industrie de la potasse caustique n'intéresse guère que l'Allemagne, dépositaire des uniques gisements de Stassfurt (2). Celle de la soude, au contraire, présente un intérêt général et nous l'envisageons dans ses grandes lignes.

L'avidité avec laquelle tendent à se recombler les produits anodiques et cathodiques de décomposition d'un chlorure est bien connue. Aussi, la difficulté principale à vaincre était donc d'entraîner ce retour des produits électrolytiques à la combinaison, sans provoquer par le fait des dépenses nuisibles d'énergie. Cette difficulté a été surmontée par les électrochimistes, de différentes manières. Cette séparation des produits polaires est aujourd'hui pratiquée en effet : 1° Par la voie du diaphragme ; 2° par le procédé dit de la cloche (*glockenverfahren*) des Allemands ou par gravité (*gravity process*) des Américains ; 3° par l'emploi de cathodes de métal fluide *a* à froid, procédés au mercure ; 4° par l'emploi de cathodes de métal fluide *b* à chaud, procédés au plomb fondu.

Nous ne rappellerons ici que le principe de chaque procédé ; la description des appareils, même les plus typiques, nous entraînerait trop loin ; de telles descriptions sont au reste répandues dans des ouvrages courants. Nous ne ferons exception à cette règle que pour un procédé tout récent né en Amérique et qui paraît appelé à un réel succès.

*Procédés au diaphragme.* — La saumure à décomposer étant partagée en deux portions par un diaphragme poreux permettant, sans trop grande consommation d'énergie, le passage du courant, l'alcali engendré au pôle négatif peut ainsi être maintenu dans une large mesure à l'abri du chlore libéré à l'anode.

Il existe toutefois une limite à l'enrichissement cathodique en alcali ; c'est la concurrence que fait au chlorure préexistant, dans le transport du courant, l'alcali formé ; si l'alcali transporte le courant, il est amené à l'anode et perdu. Or, la loi est que le courant se répartit entre chlorure et alcali dans un rapport proportionnel à leur concentration (3). Il en résulte que le procédé au diaphragme ne peut fournir comme produit cathodique qu'une liqueur très fortement chlorurée et faiblement alcaline qu'il faut concentrer par évaporation. Et l'industriel a à déterminer, suivant les prix respectifs de l'énergie calorifique et de l'énergie électrique, quelles pertes de courant il faut consentir dans le but d'un enrichissement cathodique plus grand. C'est là un des inconvénients du procédé : on n'atteint guère qu'une concentration de 4 à 5 pour 100, dans l'alcali, dans la lessive cathodique

Cependant, avec des diaphragmes convenables tels que ceux en

(1) ELBS, *Z. f. Electrochem.*, t. VI, p. 47. — ELBS et FISCHER, *Ibid.*, t. VII, p. 343. — ELBS, *Electrolytische Darstellung chemischer Praeparate*, p. 43. Knapp, Halle, a. d. S.

(2) Aussi l'industrie de la potasse électrolytique s'est-elle équipée rapidement dans ce pays et d'autant plus que, suivant la loi fondamentale de l'électrolyse, le courant fournit, toutes choses égales d'ailleurs, un poids de KOH supérieur au poids de NaOH et qu'à poids égal la potasse représente une valeur également supérieure à celle de la soude.

(3) La théorie du procédé au diaphragme a été expérimentalement développée par le professeur Ph. Guye, de Genève *Journal de Chimie physique*, t. I, 1903.

ciment de la Société Griesheim Electron, le procédé est parfaitement pratique, et Forster évalue à 13 000 tonnes par an la quantité de potasse caustique produite en Allemagne par cette méthode. Dans les auge de Griesheim, les compartiments anodiques et cathodiques sont alimentés séparément et les parois sont chauffées à la vapeur, de manière à atteindre une température de 90° environ.

En Angleterre et en Amérique on pratique souvent la circulation à travers le diaphragme, l'alimentation se faisant par l'anode ; c'est le cas dans les électrolyseurs bien connus de Hargreaves Bird et de Mac Donald. D'habitude, l'espace cathodique est alors trop restreint pour atteindre en peu de temps un enrichissement suffisant du liquide qui ne séjourne guère dans l'électrolyseur.

Le procédé de Griesheim est appliqué en France à Lamotte (Aisne), et celui d'Outhennin Chalandre à l'usine de la Volta, près de Moutiers.

C'est au procédé Hargreaves Bird et analogues qu'il faut rattacher, selon nous, le procédé nouveau de Townsend pratiqué au Niagara depuis plus de deux ans avec un réel succès. Ici aussi l'alimentation se fait par l'anode et le liquide traverse la cloison poreuse pour s'enrichir à la cathode, mais l'originalité consiste à soustraire le liquide circulant à toute action nuisible du courant ou de mélange avec les liquides voisins, dès qu'il a subi l'enrichissement cathodique. À cette fin, le liquide passe automatiquement dans un réservoir d'huile minérale. Une brève description de l'appareil fera comprendre la manière dont les choses se passent.

L'électrolyseur Townsend (1), propriété de la *Development and Funding Cy* à New-Yorck, est composé d'un bâti en ciment armé de métal, il a la forme d'un parallépipède très aplati, dont les deux faces opposées les moins éloignées reçoivent les plaques de fer criblées servant de cathode ; à celles-ci, vers l'extérieur, se trouvent juxtaposées les réservoirs d'huile, tandis qu'à l'intérieur, un diaphragme d'amiante assez poreux, tapissé d'hydrates de fer d'après une méthode spéciale due à Birkeland, retient le liquide anodique au sein duquel baignent, dans le plan médian du parallépipède, les prismes de graphite des anodes. La pression hydrostatique, réglée automatiquement d'après un principe rappelant celui des bains-marie à niveau constant de nos laboratoires, fait filtrer à travers le diaphragme et la cathode criblée le liquide circulant qui s'écoule en gouttelettes dans la couche d'huile isolante ; les gouttes descendent par la pesanteur, se rassemblent au fond des boîtes à huile et s'écoulent par un col de cygne. La vitesse de circulation détermine la teneur en alcali du liquide cathodique ; l'espace cathodique étant en somme réduit à la tranche mince qui sépare le diaphragme et la cathode, cette teneur peut devenir très élevée

Une usine de 1 000 chevaux fonctionne au Niagara. Les électrolyseurs prennent chacun 3,4 à 3,6 volts, ce qui, en admettant 2,3 volts comme force électromotrice nécessaire pour la décomposition du chlorure sodique et en tablant sur le rendement moyen du courant qui n'est guère inférieur pratiquement à 97 pour 100 des ampères, donne un rendement de l'énergie de 60 pour 100 environ.

La teneur finale en soude caustique des liquides d'électrolyse est pratiquement de 150 gr. de soude au litre et 200 gr. de sel résiduaire, et l'on peut atteindre 250 gr. de soude par litre. La concentration en alcali est donc ici près de trois fois plus élevée que dans le procédé au diaphragme ordinaire ou dans celui de la cloche que nous allons étudier, et cette haute concentration atteinte sans immobilisation de capital sous forme de mercure.

*Procédé « de la cloche » ou par « gravité ».* — Il se rattache directement aux procédés à diaphragme et à circulation, par le mode d'alimentation et de circulation du liquide qui entre par le compartiment anodique et sort, après caustification, par le compartiment cathodique. Mais la cloison poreuse destinée à entraver le mélange, et dont l'emploi est inséparable d'une élévation de force électromotrice, est ici supprimée. L'anode se trouve enfermée dans une cloche en fonte ouverte vers le bas et à surface interne électriquement isolée ; la face externe joue l'office de cathode.

L'alcali descend par densité, et forme une couche plus lourde au fond du bac ; cette couche tend à être transportée à l'anode par le courant. La vitesse de progression de la couche est fonction de la force électromotrice dépensée par centimètre de liquide, entre

(1) Voir *Electrochemical and electrometallurgical Industry*, 1901, p. 209.

les électrodes, pour le transport du courant. Pour combattre cette tendance, on fait avancer par l'intérieur de la cloche un courant liquide de saumure fraîche et qui marche, par conséquent, en sens inverse de la couche alcaline. Une quantité de liquide caustifié, égale à celle qui entre à l'anode, s'écoule du compartiment cathodique par un trop-plein. Pour que le contre-courant liquide puisse produire son effet, il faut évidemment que le mélange des liquides soit évité ; à cet égard, le mode de distribution du liquide neuf dans la cloche a une importance capitale. Afin d'écartier les pertes que pourraient provoquer le dérèglement d'une cloche de grande dimension, on emploie une multitude de petites cloches réparties dans un bac de grandes dimensions.

Ce procédé, mis au point par une usine autrichienne (1), a été adopté par quelques usines. Forster évalue à 4 000 chevaux la puissance mise au service de ce procédé. La théorie en a été étudiée au Laboratoire par Adolph et Seteiner qui ont établi notamment les rapports qui existent entre la vitesse d'alimentation, l'intensité du courant et le rendement en alcali. Si l'on s'en rapporte à leurs indications, il faut admettre que l'intensité correspond à environ 2 à 4 ampères par décimètre carré de section de la cloche.

Une caractéristique du procédé est qu'on ne peut élever la température sans nuire au rendement ; elle ne peut guère dépasser 35°, faute de quoi la séparation des couches devient impossible. Selon Haenssermann (2), on attendrait avec 4 à 5 volts par électrolyseur et 85 à 90 pour 100 de rendement, 100 gr. et même 150 gr. d'alcali par litre, ce qui est peut-être un peu élevé ; cependant on peut admettre que, grâce à la température plus basse, le titre maximum en alcali puisse être plus élevé que dans le procédé au diaphragme ; mais le rendement d'Haenssermann se rapporte sans doute à une solution saline plus concentrée qu'industriellement.

En somme, les deux premiers modes de caustification électrolytique : diaphragme et cloche, sont fort analogues dans leurs résultats et même dans leur essence ; ils fournissent tous deux un liquide encore très chloruré et pauvre en alcali, qu'il faut enrichir par évaporation.

Les procédés à cathode métallique fluide fournissent, au contraire, des lessives alcalines presque exemptes de sels et dont la concentration peut être plus élevée ; d'où une économie d'évaporation et une grande pureté de la soude produite (3). Ils diffèrent aussi des précédents par la nature différente de la polarisation cathodique.

a) *Cathode à mercure* (4). — La méthode consiste à employer le moyen découvert par Davy et qui consiste à amalgamer le sodium au moment de la décharge cathodique, puis à décomposer l'amalgame produit à l'abri du liquide anodique, soit dans l'auge d'électrolyse elle-même, soit dans un décomposeur spécial. L'amalgame anodique ne se décompose, en effet, à température ordinaire, au contact de l'eau, avec une vitesse appréciable, que s'il est mis en contact avec un métal étranger : fer, cuivre, platine, etc. ; alors le dégagement d'hydrogène corollaire de la décomposition survient abondamment. L'inattaquabilité de l'amalgame à la cathode ne provient donc pas, comme d'aucuns pensent, du potentiel cathodique de la surface mercurielle, mais bien de la force électromotrice très élevée que nécessite l'hydrogène, pour être dégagé sur le mercure ; aussi assiste-t-on parfois à une libération d'hydrogène sur la surface mercurielle que traverse le courant. L'amalgame de potassium se décompose notablement plus facilement que celui de sodium.

L'ancienne méthode de Castner, qui consistait à décomposer l'amalgame en l'amenant au pôle positif du courant, a été abandonnée : on n'utilise plus guère que la décomposition spontanée de l'amalgame mis en court-circuit avec un autre métal, le fer par exemple, soit dans l'électrolyseur lui-même qui est alors cloisonné en deux compartiments, l'un d'amalgamation, l'autre de désamalgamation, entre lesquels le mercure circule automatiquement (système Kellner), soit dans un décomposeur spécial où le mercure est conduit mécaniquement (système Solvay).

Dans le système Solvay, les bacs ne sont pas cloisonnés, mais le mercure, aussi bien que le liquide d'électrolyse, circule continuellement dans le même sens ; on évite ainsi la formation de chlorure mercurieux par le chlore dissous et l'appauvrissement en sel de la

surface liquide contigue à la cathode. Au surplus, on peut, grâce à la division du travail, pratiquer l'électrolyse et la décomposition de l'amalgame à leurs températures optima respectives.

La tension de décomposition de NaCl entre mercure et charbon étant de 3,2 volts environ au lieu de 2,3 volts entre charbon et fer, par exemple, la substitution du mercure au fer dans ces procédés provoque une élévation de la force électromotrice nécessaire pour chaque bac dans le cas où le surplus n'est pas récupéré. C'est un désavantage qui est compensé par la diminution de distance liquide entre les pôles actifs et la suppression de la résistance du diaphragme. Au surplus, la lessive obtenue ne contient de sel que ce qui y parvient accidentellement et elle peut avoir une teneur assez élevée en alcali, dans le système Solvay notamment, grâce à la décomposition de l'amalgame dans une auge spéciale. Les pertes en mercure, qu'on prédisait ruineuses, ont été pratiquement réduites à une faible valeur ; en revanche, l'emploi du mercure représente une immobilisation. En tout cas, la marche fructueuse de l'usine belge de la Compagnie Solvay, à Jemeppe-sur-Sambre, dans un pays où le cheval-an coûte plusieurs centaines de francs, est une preuve incontestable de la viabilité du procédé au mercure. Aussi, celui-ci s'est-il répandu comme nous allons voir. Il s'est, du reste, réalisé une entente entre les divers inventeurs Castner, Kellner et Solvay. La firme Solvay s'est rendue acquéreur de tous les brevets au mercure pour l'Europe Continentale, les autres inventeurs se réservant l'Angleterre et les Etats-Unis.

Voici, d'après l'ouvrage récent de notre confrère R. Lucion, cité ci-dessus, l'état actuel de l'application des procédés au mercure :

Brevets Castner-Kellner.	}	<i>Angleterre.</i> — Castner-Kellner Alkali Cy, à Weston Point, 4000 chevaux (vapeur, moteur à gaz).
		<i>Allemagne.</i> — Deutsche Solvay Werke, à Oster-nienburg, 7500 chevaux (vapeur).
Brevets Solvay.	}	<i>Etats-Unis</i> — Castner-Kellner Alkali Gy, à Niagara Falls, 6000 chevaux (eau).
		<i>Bosnie.</i> — Bosnische Electricitats A. G., à Jaice, 1000 chevaux (vapeur).
		<i>Belgique.</i> — Solvay et Co, à Jemeppe-sur-Sam-bre, 1500 chevaux (vapeur).
		<i>Russie.</i> — Lubinoff-Solvay et Co, à Lissitschanck, 1500 chevaux (vapeur).
		<i>Allemagne.</i> — Meister Lucius et Brüning, à Augsb-urg (eau).
		<i>Italie.</i> — Curretti et Erba, à Brescia (eau).

Soit une puissance totale minima de 15 000 chevaux et une production d'environ 20 000 tonnes, auxquelles il faudrait ajouter les usines exploitant en Amérique les brevets Rhodin (importance actuelle inconnue).

b) *Procédé au plomb fondu.* — Aux procédés à mercure, se rattachent les procédés à cathode de plomb fondu, que notre collègue, M. Hulin, s'efforça en vain de pratiquer dans ce pays, avec le concours de la Société des soudières électrolytiques. Dans son *Rapport* au Congrès de la houille blanche de 1902 (1), l'un de nous s'exprimait, à l'égard de sa tentative, dans les termes suivants : « Elle fera époque dans l'industrie de la soude électrolytique et pourrait bien être reprise un jour ou l'autre dans des conditions meilleures ». Cette prévision s'est réalisée, et une usine du Niagara pratique actuellement, avec 4000 chevaux (2), depuis quelques années, un procédé dû aux frères Acker, sur lequel le professeur Haber a donné, dans son *Rapport* déjà cité au cours de cet exposé, des renseignements assez précis (3).

On fait absorber à la cathode en fusion jusqu'à 4 pour 100 de sodium, et cet alliage est alors décomposé au rouge, par injection de vapeur, en plomb, soude caustique et hydrogène. La densité du courant sur les anodes en graphite atteint près de 300 ampères par décimètre carré et la chaleur joule ainsi produite maintient le sel en fusion. Le rendement du courant est d'environ 90 pour 100, mais la force électromotrice, évidemment élevée par l'énergie nécessaire à la fusion, oscille entre 6-7 volts. Le rendement de l'énergie comparée à celui des bons procédés à électrolyte liquide est donc voisin de 30 pour 100 seulement.

(1) *Österreichisch Vereins für chemische u. metallurgische Produktion, Aussig.*

(2) *Z f. Electrochemie*, t. X, p. 317.

(3) D'après FÖRSTER, *Electrochemie, der wasserigen Lösungen.*

(4) Voir sur ce sujet R. LUCION, *Electrolytisch Alkalichlorid Zerlegung mit flüssiger Metallkathoden*, Knapp, Halle a. d. S., 1906.

(1) HENRY GALL, *Rapport*, etc, 1902, p. 8.

(2) Jusqu'en 1906, l'Acker Process utilisait 3000 chevaux ; au début de cette année elle a décidé un accroissement de puissance d'un tiers. Nous inscrivons donc 4.000 chevaux. L'usine a été détruite par un grand incendie le 15 février 1907.

(3) HABER, *Zeits. f. Electrochem.*, 1903.

Tels sont les principales méthodes de caustification électrolytique des chlorures alcalins.

Nous avons déjà rappelé que la production de la potasse caustique s'est développée en Allemagne parce que ce pays est détenteur des gisements de chlorure.

Pour la soude caustique, si nous considérons la répartition de la production entre les diverses méthodes électrolytiques et purement chimiques de la soude caustique, d'après un bilan de l'année 1906, que nous devons à une obligeante communication de notre confrère R. Lucion, de la firme Solvay, on trouve : *Comptées en 71° anglais, ou 71 pour 100 de Na<sup>2</sup>O.*

Soude obtenue par électrolyse.....	49 000 tonnes.
» par le procédé Leblanc .	116.000
» dérivée de soude à l'ammoniacque	237 000 »
Divers .....	2 000 »

Soit, pour l'électrolyse, 49 000 tonnes sur 404 000, ou 12 pour 100 de la production totale.

Ainsi, malgré le caractère essentiellement rationnel de procédés qui fournissent directement, par simple transformation d'énergie, l'alcali et le chlore libres d'un chlorure alcalin et qui se sont introduits dans la technique il y a plus de douze ans, la part qu'ils ont conquise de la production totale est encore très faible.

Ce développement lent des industries électrolytiques est dû, comme on sait, au manque de débouchés pour leurs sous-produits dont nous allons dire quelques mots.

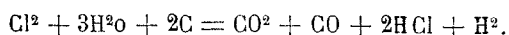
**Sous-produits de l'industrie de la soude électrolytique.** — Il s'agit de l'hydrogène et du chlore, ce dernier le plus important.

Nous avons déjà vu, à propos des industries oxyhydriques, que l'hydrogène des soudures électrolytiques tendrait de plus en plus à concurrencer l'hydrogène oxyhydrique. Il y a là une source de revenu accessoire que les usines ne négligeront pas quand ce sera possible, source de revenu limitée par les besoins d'hydrogène qui sont loin d'être considérables. C'est pourquoi un procédé tel que celui de Bohringer et Sohne (D. R. P., 130 742, 1901), qui tend à consommer sur place, dans l'électrolyseur même, l'hydrogène cathodique, mérite l'attention. Vers 80°-100°, l'hydrogène libéré sur une cathode de cuivre en solution alcaline, réduit le nitrobenzène en aniline dans d'excellentes conditions. Cette réduction a pour effet d'abaisser la force électromotrice dépensée à la cathode, et il peut s'accomplir indépendamment de la caustification. Le brevet susdit associe donc cette réduction à la préparation de la soude électrolytique par le procédé au diaphragme à marche chaude (Griesheim, par exemple).

C'est, du reste, du côté de l'industrie organique qu'il faut en partie se tourner pour augmenter l'élasticité de la production électrolytique, et cela n'est guère possible, sur une grande échelle, que dans les pays où l'industrie organique a déjà atteint un sérieux développement. L'Allemagne, qui a tout fait pour la prospérité de l'industrie des couleurs d'aniline, se trouve particulièrement placée pour profiter de ces progrès. C'est ainsi que le chlore électrolytique a trouvé des débouchés de ce côté, et l'importante fabrique de *Badische-Anilin et Soda Fabrik* absorbe une grosse part de son chlore électrolytique pour la préparation de l'acide monochloracétique servant de point de départ à la préparation de l'indigo synthétique.

Pour le chlore, la nécessité de créer de nouveaux modes d'utilisation est tout à fait pressante, si l'on envisage le progrès d'électrolyse industrielle. Le chlore issu à l'anode est, en effet, presque généralement incorporé à du chlorure de chaux, et près de deux tonnes de ce produit apparaissent pour une tonne de soude caustique. Le rapport de production entre produit et sous-produit est, ici, inverse du rapport de consommation, car les besoins en alcali du marché sont très supérieurs aux besoins en chlore. C'est en cela que réside l'obstacle au développement de l'électrolyse qui ne peut accroître sa production cathodique sans s'encombrer de chlorure de chaux dont le prix est avil.

Aussi s'est-on orienté vers la production de l'acide chlorhydrique, notamment en Amérique, et une méthode nouvelle vaut d'être signalée à cet égard : elle consiste à injecter, sur du charbon porté au rouge, un mélange de chlore et de vapeur d'eau



on obtient ainsi de l'acide chlorhydrique, de l'hydrogène, de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone. Dépouillé de son acide chlorhydrique, le gaz est de nouveau combustible (1). Le

simple mélange du chlore avec l'hydrogène en présence de substances de contact, comme le noir animal, permet d'obtenir le gaz chlorhydrique très pur. On a déjà proposé de réunir ces quantités d'acides par cette méthode.

D'autres voies d'utilisation moins importantes ont été déjà signalées au cours de ce Rapport : désétamage, production de tétrachlorure de carbone, préparation du brome ou de l'iode, etc. M. Baker a signalé récemment l'utilisation du chlore pour le traitement de certains minerais. On ne saurait trop appeler l'attention des chercheurs sur ce problème d'utilisation du chlore à la solution duquel est lié l'avenir de la caustification électrolytique.

Signalons encore, en terminant ce chapitre, des procédés d'une importance beaucoup moindre, mais d'un réel intérêt, et qui ont surtout été étudiés par nos confrères italiens (1) ; ils conduisent, par réduction cathodique, aux dérivés, au minimum, des sels de vanadium, molybdène et titane. En partant des dérivés oxygénés du vanadium tétravalent, on obtient des sels correspondant au vanadium trivalent, puis bivalent, suivant le degré d'avancement de la réduction et le métal constituant la cathode. Pour le titane et le molybdène, la réduction s'arrête aux sels du métal trivalent. On peut les appeler au secours d'une réaction dans certaines industries et, en particulier, dans l'industrie organique. Il paraît même probable que grâce à l'utilisation des agents catalytiques, l'électrochimie des produits organiques entrera dans la voie des applications industrielles (2).

## LE RÉGLAGE DES GROUPES ÉLECTROGÈNES

A l'Exposition de Marseille, M. J.-L. ROUTIN exposait, dans un stand commun avec la maison Neyret-Brenier, de Grenoble, un régulateur électromécanique donnant une vitesse de manœuvre du vanage proportionnelle à l'écart qu'il s'agit de corriger. Ce régulateur électro-mécanique était actionné à distance au moyen d'un servomoteur électrique.

Le réglage automatique des groupes électrogènes présentant un intérêt industriel de premier ordre, par suite du développement considérable pris ces dernières années par les distributions d'énergie électrique, nous allons présenter à nos lecteurs la description de l'ingénieux système, imaginé et mis au point par M. J.-L. Routin, en nous servant de l'exposé qui en a été fait, par son auteur lui-même, au Congrès d'électricité de Marseille. N. D. L. R.

Dans le cas, le plus général, où il s'agit de groupes électrogènes fournissant des courants alternatifs, le réglage doit porter à la fois sur la vitesse et sur la tension. On dispose à cet effet de deux moyens distincts : on peut agir sur l'excitation du générateur et sur l'admission du fluide moteur. Il était assez naturel que le premier moyen, d'ordre purement électrique, retint l'attention des électriciens et que le second, d'ordre purement mécanique, fut employé par les mécaniciens. On a été ainsi conduit à distinguer le réglage électrique du réglage mécanique.

Mais cette distinction paraît avoir été trop complète, et il semble bien qu'on ait fini par voir deux problèmes différents là où il n'y a, en réalité, que deux faces différentes d'un même problème : on ne saurait en effet considérer la vitesse et la tension comme deux grandeurs indépendantes, et il est indispensable de prendre en considération leurs réactions mutuelle. Or cette question n'a jamais été envisagée. Il y avait donc là une lacune à combler.

Quand on a visité un certain nombre de stations centrales, on est en droit de s'étonner de ne rencontrer qu'à

(1) PICCINI, *Z. f. anorg. Chemie*, 1896 à 1899 — CHILISOLI, *Z. f. Electrochimie*, t. XII, 1906, p. 146 — RUTTER, *Ibid.*, t. XII, 1906, p. 230.

(2) Voir par exemple, D. R. P. 672754, 190 ; Meister, Lucius et Brüning, D. R. P. 461 337, 1902 ; LANG et VANS, *Zeitschrift für Electrochemie*, 1906, p. 85.