

REVUE DE CHIMIE INDUSTRIELLE

Produits Chimiques. — Couleurs. — Teinture. — Métallurgie. — Distillerie. —
Pyrotechnie. — Engrais. — Combustibles. — Electro-Chimie.

PREMIERE PARTIE

Mémoires et articles originaux — Traductions — Revues bibliographiques

N° 204

TOME XVII

DECEMBRE 1906

La fabrication du nitrate de Thorium

Par L. PIERRON

Un des besoins les plus développé dans les règnes végétaux et animaux, et tout spécialement chez l'homme, est celui de la lumière; instinctivement particuliers et foules recherchent les voies les mieux éclairées. Nous voyons journellement les magasins modernes faire une véritable orgie de lumière dans le but d'attirer les clients, et tels endroits considérés jadis comme bien éclairés nous semblent maintenant presque obscurs.

Quoique très employés encore les premiers produits ayant servi à l'éclairage (huiles, pétroles, bougies diverses, etc.) ont dû pour de multiples raisons de commodité, d'intensité et de prix, céder le pas aux deux grands agents de la lumière artificielle : l'électricité et le gaz de houille, à côté desquels se placent toutefois, mais avec une importance moindre, l'éclairage au gaz d'eau, au gaz naturel, à l'acétylène, à l'air carburé et à l'alcool.

Il y a une quinzaine d'années la lutte entre le gaz de houille et l'électricité semblait, selon toutes prévisions, devoir se terminer à l'avantage de cette dernière quand l'apparition du manchon à incandescence Auer, à base de terres rares, vint opérer une véritable résolution dans l'éclairage et faire à nou-

veau pencher la balance en faveur du premier pour un bon nombre d'applications. Les jeunes générations se demanderont probablement même comment on pouvait faire jadis sans ce manchon auquel les détracteurs du début voulaient reprocher la fragilité et la teinte quelque peu blafarde.

La préparation du manchon à incandescence est fort simple, il suffit de tremper un tissu destructible, véritable petit bonnet de coton, à mailles espacées, dans une solution de nitrates de thorium et cérium. Après séchage le tissu est brûlé, laissant un squelette d'oxydes de thorium et de cérium qui se consolide et acquiert une forme convenable sous l'action d'un bec Bunsen à grand débit ou d'un chalumeau.

La fabrication du nitrate de thorium, principal constituant du « fluide » dans lequel se fait l'imprégnation du manchon, présente de sérieuses difficultés techniques, car il doit être obtenu d'abord à l'état de pureté après quoi il est additionné de nitrate de cérium en proportion convenable (1 0/0 CeO, avec 99 0/0 Tho²).

Les terres rares sur lesquelles l'attention du Dr Auer von Welsbach s'était portée en 1880, comprennent : le Thorium, le Cérium, le Lanthane, le Didyme, l'Yttrium, l'Ytterbium, le Gadolinium etc., dont plusieurs ont été reconnues comme des mélanges et dont un grand nombre sont encore, à l'heure actuelle, très incomplètement connues.

Auer qui notamment réussit à scinder le *Didyme* en *Néodyme* et *Praséodyme* ayant été frappé de l'incandescence produite par les divers *oxydes rares*, notamment l'*erbine* (*oxyde d'erbium*) quand ils sont fortement chauffés, entama une série de recherches (1) qui, malgré l'intérêt palpitant qu'elles présentent, seraient un peu longues à passer en revue d'une façon complète, mais l'amènèrent à créer l'incandescence par le gaz telle que nous la connaissons.

Passer du domaine du laboratoire dans celui de l'usine, créer de véritables méthodes industrielles de préparation est souvent chose difficile, aussi a-t-il fallu pour Auer et ses co-intéressés d'abord, ensuite pour les concurrents qui survinrent plus tard, de pénibles et coûteuses recherches avant d'y arriver.

Nous constaterons tout d'abord que la première fabrique de Thorium ayant existé a été établie à *Atzgersdorf* près de Vienne et que grâce au concours apporté au Dr Auer par le Dr *Haitinger* la question de préparation des terres rares fut mise au point d'une façon véritablement pratique au point de vue chimique.

Malheureusement, les manchons à incandescence du début n'augmentaient la puissance éclairante du gaz que d'une façon insuffisante, et n'eurent qu'un médiocre succès, la période de découragement des capitalistes arriva et avec elle celle des difficultés, presque même des procès (1); la fabrique d'*Atzgersdorf* fut arrêtée et rachetée par Auer qui toujours avec le même énergie continua les recherches.

Il avait été frappé par ce fait singulier que l'oxyde de thorium excitait d'abord le pouvoir émissif des terres rares auxquelles on l'additionnait mais que l'intensité lumineuse allait en décroissant avec le temps et au bout de 50 ou 60 heures était la même dans les manchons avec ou sans thorium. Des recherches sur ce composé lui montrèrent que, plus le thorium était pur, moins les manchons fabriqués avec lui éclairaient, il entreprit donc une étude méthodique des eaux mères séparées du thorium dans les opérations de purification, et arriva à découvrir l'influence extraordinaire du cérium dont l'addition dans une proportion minime (1 0/0) au thorium lui communiquait ces remarquables qualités émissives. La question était résolue et au commencement de 1890 les nouveaux manchons étaient lancés dans le public où le succès fut tel que la fabrique d'*Atzgersdorf* malgré ses efforts fut longtemps sans arriver à

livrer les quantités de sels éclairants qui lui étaient demandés.

L'ère de prospérité qui s'ouvrit pour la nouvelle industrie amena naturellement la concurrence et, savants d'une part, industriels d'autre part s'attachèrent à l'étude des nouveaux produits. Signalons parmi les premiers *Brauner*, *Jones*, *Muthmann*, *Rochlich*, *Haitinger*, *Meyer*, *Bohm*, en Autriche et en Allemagne; *Demarçay*, *Etard*, *Wyroubof*, *Verneuil* en France. On se rappelle encore l'admiration qui en 1900 salua l'exposition de sels de Cérium, Lanthane, Néodyme, Praséodyme, Samarium, Gadolinium, etc., préparés par MM. *Chenal* et *Douillet* qui présentaient, à l'état de beaux cristaux, des kilogrammes de produits, jusque là ignorés ou existant seulement sous forme de minuscules échantillons dans quelques laboratoires.

En ce qui concerne notre industrie il faut toutefois constater que des difficultés d'ordre économique ont diminué et même suspendu la production française pendant plusieurs années. A ce moment les *liquides éclairants* étaient fournis par l'étranger, et c'est seulement depuis un an environ qu'il a été établi en France une usine possédant à la fois des moyens techniques et économiques donnant tout lieu d'espérer qu'elle traversera victorieusement la phase difficile actuelle, conséquence de la lutte commerciale engagée entre le syndicat des producteurs de thorium et ses adversaires.

Nous allons passer successivement en revue :

1° Matières premières employées pour la préparation des sels de thorium.

2° Principales méthodes de séparation du thorium des autres terres rares.

3° Qualités et prix de revient de l'oxyde de thorium.

et reviendrons un peu plus tard sur la situation générale économique du marché du thorium.

1. Matières premières employées dans la fabrication du nitrate de Thorium

Ainsi que l'indique la désignation « *terres rares* » on connaissait bien peu de minerai, contenant ces éléments, et le thorium en particulier, lorsque prit naissance l'éclairage par incandescence avec le manchon Auer.

Après la création de la première fabrique de thorium à *Atzgersdorf*, et en présence de la vogue de ses produits, d'autres concurrents s'établirent et les minerais contenant du thorium furent l'objet de demandes considérables.

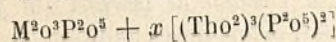
(1) Voir à ce sujet « l'historique de l'invention de l'incandescence par le gaz » du Dr Auer von Welsbach (*Journal für Gasbeleuchtung und Wasserversorgung* 1901 p. 661).

L'Orangite et la Thorite, silicates hydratés de thorium, dont le premier tient jusque 60 0/0 de thorium et qui provenaient de Norvège étaient riches, faciles à traiter mais ne se trouvaient qu'en gisements discontinus et peu importants, en forme de poches, aussi tout en les cherchant de tous côtés dut-on se rabattre sur d'autres minéraux contenant le thorium, associé à de fortes quantités d'autres terres rares. A cette époque selon l'expression pittoresque de C. Richard Bohm (1) il y eut dans la péninsule scandinave une véritable fièvre de thorium analogue à la fièvre de l'or des pionniers, hommes, femmes, enfants, parlaient de thorium et cherchaient du thorium. On arriva à payer 500 marks le kilog de thorite, plus de 600 marks le kilog d'orangite et jusque 30 marks le kilog de monazite, mais ces prix ne furent pas de longue durée.

Pour le Thorium il se passa ce qui arrive fréquemment pour d'autres produits, la demande étant bien supérieure à l'offre les prix montèrent, mais en même temps des recherches s'effectuaient dans toutes les parties du monde pour se procurer une matière aussi précieuse et on arriva à en trouver dans les contrées les plus diverses en Australie, dans l'Oural, au Brésil, dans l'Amérique du Nord, dans la Caroline du Nord et du Sud, au Transvaal (et récemment à Ceylan), amenant par répercussion une diminution considérable dans le prix de l'unité de Thorium contenue par tonne de minerai, et également un abaissement du prix de vente du nitrate de thorium.

A l'heure actuelle la matière première presque uniquement employée par la fabrication du thorium est le sable monazité, mélange des minéraux suivants (2) :

a) Monazite proprement dite en grains jaune miel (Phosphate de terres rares)



contenant le thorium en faibles proportions.

b) Des grains rouges rubis transparents constituant une variété de Grenats (Silicate de fer, alumine, magnésie et manganèse).

c) Des grains noirs plus ou moins foncées : fers titanés.

d) minéraux contenant du tantale et du zirconium.

e) Sable ordinaire quartz et feldspath.

Voici d'après M. Séquard les résultats d'analyses

(1) Die Thorium industrie. Chem. Ind. 1906, n° 47 p. 451.

(2) D'après L. Séquard, communication au Congrès international de chimie appliquée en 1900

effectuées sur un sable monazité de la Caroline du Nord qui coûtait 1250 francs la tonne en 1895 et sur la monazite pure extraite de ce sable :

		Sable monazité	Monazite
Perte au rouge		nulle	0,15
Silice	SiO ²	3,85	0,70
Acide phosphorique	P ² O ⁵	21,40	25,93
Oxyde d'étain	SnO ²	0,15	"
Alumine	Al ² O ³	1,32	"
Chaux	CaO	0,83	0,77
Magnésie	MgO	0,11	0,08
Oxyde de fer	Fe ² O ³	4,75	0,46
Oxyde d'urane	U ³ O ⁴	traces	"
Oxyde de manganèse	MnO	traces	"
Acide tantalique	TaO ²	7,80	"
Acide titanique	TiO ²	4,46	0,30
Oxyde de zirconium	Zr ² O ³	0,98	"
Oxydes yttriques	Yt ² O ³	4,10	0,58
Oxydes Ce, La Di, etc	Me ² O ³	48,25	62,34
Oxyde de thorium	ThO ²	4,62	6,52
Résidu		1,54	0,48
		104,16	98,31

On possède de nombreuses analyses des sables monazité du Brésil, mais en général les sables de cette provenance livrés en Europe à l'industrie du Thorium contiennent 5 à 6 0/0 au plus d'oxyde de Thorium ThO² et 50 à 60 0/0 de terres cériques (dont moitié environ de cérium).

Le sable monazité du Brésil tel qu'il est extrait contient, selon les endroits, depuis de simples traces jusqu'à 1 ou 2 0/0 d'oxyde de thorium, on est donc obligé de lui faire subir des lavages et préparations mécaniques pour l'amener à cette teneur commerciale ordinaire de 5 0/0 environ.

Les méthodes de séparation magnétique existaient, il y a un an encore, seulement dans la Caroline où la Welsbach Company, de New-York et la National Light Thorium Company avaient installé la machine Humboldt, mais un système analogue a été introduit depuis, par une firme parisienne, au Brésil également.

La consommation mondiale de sables monazités est estimée à 2.000 tonnes et d'après Dieseldorffs (1), importateur de sables monazités à Hambourg, il en aurait été exporté en 1903 : 2.000 tonnes du Brésil, 400 à 500 tonnes des Etats-Unis ; il existe donc une différence assez sensible entre la quantité de sables monazités envoyée et celle utilisée, montrant qu'il se

(1) Chemiker Zeitung, 1904, p. 737.

créé un stock pour des raisons que nous examinerons ultérieurement.

II. — Principales méthodes de séparation du thorium des autres terres rares

Attaque du minerai

Le sable monazité finement pulvérisé est attaqué dans des chaudières de fonte par le double de son poids d'acide sulfurique concentré. Selon les usines on fait des opérations variant entre 50 et 250 kg. (en Amérique, on traiterait parait-il jusqu'à 1.000 kg. à la fois). On agite le mélange pour faciliter l'attaque qui dure généralement de 4 à 6 heures pour les opérations moyennes, à la fin de l'opération la masse se met à fumer et s'épaissit. Après refroidissement on traite par l'eau froide dans laquelle entrent en dissolution l'acide phosphorique, l'acide titanique et les divers sulfates formés.

La méthode anciennement employée de fusion avec la soude semble généralement abandonnée. Celle de *Muthmann Hofer* et *Weiss* qui consiste à faire un mélange avec du charbon et fondre au four électrique pour former les carbures n'a pas encore reçu la sanction industrielle.

Obtention du thorium brut

La première opération consiste à éliminer la majeure partie des corps étrangers au thorium. D'après *C. Richard Bohm* (1) qui fait autorité en la matière, la presque totalité des fabriques de thorium a adopté la méthode suivante : la solution aqueuse provenant de l'attaque des sables monazités comme il est indiqué plus haut, est soumise à une précipitation fractionnée au moyen de la soude ou de la magnésie. Les phosphates des premières fractions sont dissous dans un acide et on précipite les oxalates par addition d'acide oxalique en solution chaude dans la solution fortement acide. On lave d'une façon très complète les oxalates pour éliminer l'acide phosphorique, après quoi on les fait digérer à chaud avec une solution de soude. L'oxyde de thorium en est précipité à l'état déjà plus satisfaisant par un alcali caustique ou un acide.

Méthodes diverses de purification du thorium brut

L'oxyde obtenu ainsi contient environ 90 0/0 d'oxyde de thorium et doit être amené à l'état pur. Ce résultat peut être atteint par diverses méthodes.

(1) *Die Chemische Industrie*, 1906, n° 17, p. 457.

Méthode par les sulfates

Elle est basée sur ce que le sulfate de thorium qui est soluble dans l'eau à 0 se reprécipite déjà à 6° tandis que le sulfate de Lanthane s'en sépare à 35°, celui de Didyme à 60° et celui de Cérium encore plus haut.

Bunsen avait utilisé un traitement consistant à faire bouillir la solution des sulfates de manière à obtenir en forme de bouillie les sulfates dits cotonneux, à les séparer, redissoudre et reprécipiter, mais ayant reconnu qu'il n'obtenait pas une pureté convenable il combina cette méthode avec celle des oxalates et des hyposulfites.

Nilson a préconisé un procédé, dont l'application industrielle a donné de sérieux résultats basée sur ce que le sulfate de thorium anhydre, qui nécessite 20 parties d'eau à 0 pour se dissoudre, se reprécipite à l'état de sel cristallisé quand la température de la solution atteint 20° laissant les autres sulfates en solution. Naturellement pour faire une seconde purification il est nécessaire de déshydrater le sel obtenu, de le redissoudre à 0 et amener la dissolution à 20°.

Enfin *Clève* et *Witt* préparent l'hydrate de thorium en traitant le sulfate de thorium par l'ammoniaque, le dissolvent dans l'acide chlorhydrique et précipitent dans la solution le sulfate de thorium par addition d'acide sulfurique.

Méthode à l'oxalate d'ammoniaque

Elle est basée sur ce que l'oxalate de thorium se dissout facilement dans l'oxalate d'ammoniaque en formant un sel double, alors que les oxalates de Cérium et Didyme restent insolubles dans la solution d'oxalate d'ammoniaque et que l'oxalate de Lanthane soluble à chaud se reprécipite à froid, chose qui n'arrive pas à l'oxalate de thorium qui y reste en solution à froid, même après addition d'eau, et peut par suite être séparé.

Méthode à l'hyposulfite de soude

Lorsqu'on ajoute à une solution chlorhydrique étendue et bouillante des sels rares, de l'hyposulfite de soude, il se précipite, mais non d'une manière complète, un hyposulfite basique de thorium alors que les autres restent dissous. Cette méthode a reçu des applications pratiques.

Méthode à l'acétate

L'acétate de thorium est une combinaison lourde et peu soluble alors que ceux des autres terres sont

plus légers et plus solubles. Pour utiliser ces propriétés on traite le carbonate de thorium par l'acide acétique concentré, ce qui donne naissance à un précipité en poudre, peu soluble dans l'acide ; par évaporation on peut enlever l'acide acétique et obtenir l'acétate de thorium.

G. Urbain (1) a décrit également un procédé consistant à profiter de la solubilité du sulfate de thorium et de sulfates doubles de potasse dans l'acétate d'ammoniaque.

Méthode par les chromates

Quand on traite une solution neutre diluée de terres rares par le chromate de potasse il s'effectue une précipitation. Muthmann et Baur (2) ont utilisé pour séparer le thorium la propriété que le *chromate de thorium* est plus insoluble que les autres chromates et se précipite le premier.

Méthode à l'eau oxygénée

Wyrouboff et Verneuil (3) qui ont préconisé cette méthode traitaient les oxalates par le carbonate d'ammoniaque obtenaient un thorium contenant 7 0/0 de terres étrangères. Après dissolution dans l'acide nitrique et diluant jusqu'à une teneur à 2 0/0 ils précipitaient par addition d'eau oxygénée et chauffage à 60°. Ce précipité de thorium qui contenait 0,4 0/0 de cérium était redissous et soumis à une seconde précipitation.

Obtention du nitrate de thorium

Le précipité de thorium obtenu par l'une ou l'autre des méthodes indiquées peut renfermer les *acides sulfurique, phosphorique, de la chaux* ou des *alcalis*.

Pour les éliminer on prépare les hydrates que l'on lave à fond, puis on les dissout dans l'acide chlorhydrique et par addition d'acide oxalique on forme l'oxalate qui, lavé à son tour, est décomposé à chaud par une solution de soude. Après lavage de l'hydrate récolté on redissout et précipite par l'ammoniaque.

L'hydrate de thorium lavé est dissous dans l'acide nitrique pur, et le nitrate obtenu évaporé au bain-marie jusqu'à une teneur en oxyde de 49 0/0.

III. — Qualités et prix de revient du nitrate de thorium

Le *nitrate de thorium* obtenu par évaporation doit être blanc et sa solution ne donner aucune coloration par l'hydrogène sulfuré ; sa solution dans les carbonates alcalins doit être complète, ne pas se colorer par le sulfhydrate d'ammoniaque, mais se précipiter, même en solution diluée, par l'ammoniaque.

Au spectroscope sa solution ne doit pas présenter de bandes d'absorption, qui dénoteraient l'existence de didyme ou de terres yttriques, mais Etard a montré que la méthode la plus exacte d'examen consistait dans la préparation du manchon qui doit être un peu lumineux (2 à 4 bougies) et avoir une teinte rose violacée. Une teinte bleuâtre ou blanche dénoterait la présence de terres étrangères et notamment de cérium.

Ajoutons cependant que d'après C. Richard Böhm (1) de minimes quantités de *fer* ou *didyme* (*néodyme* et *praseodyme*) n'ont qu'une influence extrêmement faible sur la valeur du nitrate de thorium mais que, par contre, une proportion de 0,3 0/0 de *terres yttriques* abaisserait la puissance lumineuse du thorium dans la proportion de 30 0/0 (2).

Prix de revient du nitrate de thorium

Nous aurons encore recours à l'expérience de cet auteur à ce sujet (3). Ainsi qu'il le fait remarquer, si on laisse de côté la valeur du sable monazité, les plus coûteux de produits chimiques en usage sont d'abord l'acide oxalique, puis l'acide acétique et son sel ammoniacal. Les acides et alcalis employés en quantités notables sont très bon marché, quand aux produits chimiquement purs les quantités nécessaires étant minimales n'exercent qu'une très faible influence sur le prix de revient.

Selon M. Böhm pour traiter une tonne de sables monazités à 5 0/0 il faut compter en produits chimiques et salaires 800 à 900 marks. Le prix de cette tonne revenant, d'après la convention établie avec Gordon et de Freytag à 575 francs et la quantité de nitrate de thorium obtenue, dans une fabrique de thorium travaillant bien, étant de 80 kg. le prix de revient en est donc de 17 à 19 marks (au-dessous

(1) *Chemische Industrie*, 1906, n° 19, p. 488.

(1) *Bulletin de la société chimique*, 1896, vol. 15, pp. 347 et 349.

(2) *Berichte der. deutsch. chem. gesell.*, 1900, vol. 33, p. 1756.

(3) *Comptes rendus*, 1898, vol. 127, p. 412.

(2) Muthmann, Baur (*Ber. d. Deutsch. Chem. ges.*, 1900, vol. 33, p. 2028) et Drossbach (*Zsch. f. angew. Chemie*, 1901, vol. 26, p. 655).

(3) C. Richard Böhm, *Chemische Industrie*, 1906, n° 19, p. 490.

même dans certaines usines travaillant très bien). Le coût d'installation d'une fabrique ayant une puissance moyenne de production de 100 kg. nitrate de thorium par jour serait de 60.000 à 100.000 marks.

Le prix de vente qui atteignait en 1894 2.000 marks le kg. descendit à 300 marks le kg. à fin 1905. Après un minimum, atteint en 1899, de 30 marks le kg. il était remonté peu à peu jusqu'à 53 marks lorsqu'il y a quelques mois s'est produite subitement une chute de prix à 27 marks, montrant l'influence des conditions économiques particulières à cette industrie, conditions sur lesquelles nous aurons à revenir dans un prochain article.

L. PIERRON.

L'OUTREMER

Historique

Il y a moins de cent ans on ne connaissait que l'outremer artificiel, extrait du *lapis-lazuli*, pierre dure, d'une jolie couleur bleue, qui se rencontrait en Perse, en Sibérie, en Chine et dans la République Argentine. Pendant fort longtemps on a cru que la couleur bleue du lapis-lazuli était due à la présence du cuivre. C'est Margraff qui, le premier, en 1758, montra qu'il n'en existait pas. Il crut, mais à tort, que la coloration était due à la présence du fer. Le lapis-lazuli est, en effet, un silicate d'alumine et de soude, renfermant un peu de sulfure de fer et du calcium. Les auteurs anciens signalent l'emploi de l'outremer naturel dans la peinture artistique mais donnent très peu de renseignements sur cette couleur. Wattin écrit (1) « je ne donne point ici la manière de le faire, on la trouvera assez bien décrite dans la chimie de Spielman, nous y renvoyons », Tingry (2), qui a consacré tout un volume à l'étude des couleurs, est plus explicite. Deux méthodes étaient employées, celle de Kunckel et celle de Newmann. Kunckel conseillait de porter les morceaux choisis au rouge et de les étonner ensuite dans du vinaigre. On réduisait en poudre fine et on ajoutait à cette poudre son poids d'un mélange à parties égales de cire et de colophane. La matière fondue, versée dans l'eau froide, était abandonnée au repos pendant 8 jours. La pâte obtenue, pétrie deux fois dans l'eau

chaude, donnait une eau colorée en bleu. Par décantation, on obtenait deux outremer, le premier de nuance plus foncée. En prolongeant ces traitements on pouvait obtenir diverses qualités. Il est curieux de constater que ce même principe est encore suivi dans la fabrication de l'outremer artificiel.

Quant à Newmann, il opérait ainsi : il réduisait les plus beaux morceaux en poudre fine, les arrosait d'huile de lin et préparait le mélange suivant :

Cire jaune	244
Poix résine	244
Colophane	244
Huile de lin	15
Essence de térébenthine	61
Mastic	61

4 parties de ce mélange et 1 partie de lapis broyé à l'huile étaient mises en digestion à chaud, pendant 1 mois. La pâte obtenue était traitée par pétrissage à l'eau chaude comme dans la méthode de Kunckel.

Le rendement en bleu (2 à 3 0/0 du lapis traité) explique le prix très élevé de la couleur obtenue qui était cotée jusqu'à 2.000 francs la livre.

Clément-Désormes, le premier, donna la composition du bleu ainsi obtenu :

Silice	35,8
Alumine	34,8
Soude	23,1
Soufre	3,1
Carbonate de chaux	3,2

Pendant fort longtemps, on avait cherché en vain une couleur analogue à l'outremer naturel quand, presque simultanément, Kuhlmann à Lille et Tassaert à Chauny, remarquèrent la formation d'une couleur bleue semblable dans les fours à soude.

En 1824, la société d'encouragement pour l'industrie nationale créa un prix de 6.000 fr., à décerner à l'auteur d'un procédé de fabrication industriel de l'outremer artificiel. J. B. Guimet, né à Voiron en 1795, obtenait ce prix en 1828. Marié à la fille du peintre Bidault, il dut à celle-ci l'orientation de ses recherches. Dès 1827, d'après M. Mulsant, bibliothécaire de la ville de Lyon, la fabrication était déjà trouvée. Ingres, le premier, employa l'outremer artificiel de Guimet pour peindre la draperie d'une des principales figures de l'apothéose d'Homère. En 1831, Guimet fondait à Fleurieu-sur-Saône la première fabrique d'outremer, fabrique qui tient encore une place considérable en France. Malgré les distinctions de toutes sortes accordées à Guimet, les allemands, dès 1855, commencent à contester à Guimet le mérite de sa découverte, pour l'attribuer à un

(1) *Art du peintre doreur et vernisseur*, p. 32, édition de 1773.

(2) *Traité théorique et pratique sur l'art de faire et d'appliquer les vernis*, p. 32.

des leurs, Gmelin, de Tubingen, qui avait préparé un produit de laboratoire impur, en 1828. C'est d'abord Star, rapporteur à l'exposition de 1855, puis Lichtenberg, dans un ouvrage allemand, publié en 1867, et Büchner, dans un périodique allemand (1), où Guimet est traité de plagiaire. A cette polémique, M. E. Guimet, fils de l'inventeur, répondit en faisant autographier les cahiers d'expériences de son père, montrant que J. B. Guimet fabriquait industriellement dès le mois d'octobre 1826. M. Loir, professeur à la faculté de Lyon, a publié un mémoire où il montre, à l'aide de documents authentiques, que :

1° En 1824, la société d'encouragement reconnaît la possibilité de faire l'outremer de toutes pièces, et propose un prix de 6.000 fr. pour la découverte du procédé ;

2° En juillet 1826, J. B. Guimet obtient de l'outremer artificiel ;

3° En octobre 1828, Guimet obtient industriellement, et par une seule cuite, de l'outremer artificiel qu'il livre aux artistes ;

4° En 1827 seulement Gmelin reconnaît la possibilité de faire de l'outremer de toutes pièces (fait reconnu 3 ans avant) ;

5° En 1828, Gmelin prépare de l'outremer artificiel obtenu 2 ans avant par Guimet ;

6° L'outremer de Gmelin était un produit de laboratoire, impur, contenant des matières grises, fabriqué à l'aide d'opérations coûteuses et délicates.

Tous ces faits montrent, d'une manière indiscutable, que la priorité appartient à Guimet.

Aujourd'hui, il y a en France, 4 fabriques de bleu d'outremer :

Guimet à Fleurieu sur-Saône ; Deschamps frères à Vieux-Jean-d'Heur ; Richter à Lille ; Robelin à Dijon. L'Allemagne est un grand pays producteur ; il existe encore des usines en Belgique, en Hollande et en Russie.

En 1869, les importations françaises (187.492 kilos) dépassaient les exportations (160.794 kilos) ; mais, depuis cette époque, le contraire se produit :

	Importations.	Exportations.
1876. . . .	266.564 kilos.	637.848 kilos.
1890. . . .	517.491 »	564.059 »
1900. . . .	159.800 »	986.791 »
1905. . . .	135.100 »	1.726.200 »

L'industrie du bleu d'outremer constitue donc une importante industrie française.

(1) *Chemiker Zeitung*, 12 avril 1878.

Fabrication

Les procédés préconisés pour la fabrication de l'outremer son fort nombreux et décrits avec détails dans tous les traités spéciaux. Nous y renvoyons le lecteur et nous nous contenterons de donner ici des renseignements généraux sur la fabrication, telle qu'elle se pratique actuellement, en rappelant seulement la méthode employée par Guimet, dès les débuts de la fabrication.

Procédé indirect

Ce procédé, complètement abandonné maintenant, demandait deux calcinations. Voici la formule du mélange de J. B. Guimet :

Argile	37
Sulfate de soude . .	15
Carbonate de soude .	22
Soufre	18
Charbon de bois . .	8

Le mélange, réduit en poudre, était calciné dans des creusets, pendant 6 heures environ. Le produit obtenu était un outremer vert. On le chauffait avec de la fleur de soufre, dans des baquets en fer. Le soufre prenait feu et l'outremer vert devenait bleu. Il était alors broyé à l'eau et la masse abandonnée au repos. La couleur était d'autant plus claire que la poudre déposée était plus fine. L'outremer ainsi obtenu, dit *outremer au sulfate*, avait une nuance pâle tirant sur le vert.

D'après M. Halphen (1), on emploierait encore ce procédé dans certaines fabriques allemandes.

Procédé direct.

Procédé caractérisé par une seule calcination, donnant des outremer plus riches et plus intenses. On opère dans des mouffles ou dans des creusets. Les 2 façons de procéder conduisent à des résultats identiques, mais il est des techniciens tout à fait acquis au procédé des mouffles et d'autres au procédé des creusets.

Les matières premières sont toujours la silice (sous forme de quartz pulvérisé ou de kieselgur), le kaolin, le carbonate de soude, le soufre et la colophane.

Les proportions de ces diverses matières sont variables avec les usines et avec la nature des bleus que l'on désire obtenir. Certaines formules indiquent encore l'emploi du charbon et du sulfate de soude. Voici quelques exemples de mélanges :

(1) *Couleurs et vernis*, p. 154.

	1	2	3	4	5
Kaolin. . .	37	37	31,7	24,66	31
Carbonate de soude . .	22	37	28	29,55	28
Sulfate de soude . .	15	0	0	0	0
Soufre. . .	18	22	34,3	32,91	35
Charbon . .	8	4	6	0	3
Colophane . .	0	4	0	4,22	3
	100	100	100		100
Silice . . .	quantité variable :			8,66	
				100	

Nous allons indiquer la marche de l'opération en employant la charge (4).

Le mélange est réduit en poudre impalpable à l'aide de broyeurs ; on le place dans des mouffles ou dans des creusets en terre réfractaire. Dans les usines importantes, les creusets sont faits dans l'usine et la fabrication en est extrêmement soignée ; nous avons vu, en Belgique, une installation tout à fait remarquable. Les creusets sont recouverts de tuiles puis placés dans un four maçonné en ménageant une petite ouverture pour observer la température et prendre des échantillons. Le four est chauffé lentement ; on met de 9 à 10 heures pour l'amener au rouge sombre et on s'y maintient 24 heures. On porte ensuite au rouge clair jusqu'à la fin de l'opération. Les prises d'échantillons sont mises sur une tuile recouverte d'une autre tuile et également sur cette dernière. La partie entre les 2 tuiles doit être vert bleu et la partie extérieure bleu intense.

La mesure de la température d'un four est une opération difficile : toutes les montres fondent presque en même temps, tous les pyromètres sont abîmés, en raison des dégagements d'acide sulfureux qui se produisent. Jusqu'à ces derniers temps on en était donc réduit à l'expérience de l'ouvrier conduisant le four. Il faut avouer, d'ailleurs, que cette expérience faisait rarement défaut. La lunette pyrométrique de M. Fery est venue rendre un grand service en permettant de mesurer très exactement les températures. L'appareil industriel (fig. 1) se compose d'une lunette à objectif AA'. Sur 2 disques en laiton C et D sont fixées 2 lames étroites et minces

de constantan et de fer, formant couple, et reliées aux bornes *b* et *b'*.

Le pignon P permet la mise au point. Un écran métallique en forme de croix C permet de ne laisser à découvert que la soudure du couple. Le diaphragme E, disposé à distance invariable, rend indépendant du tirage l'angle *a* du cône des rayons tombant sur la soudure. Voici comment on emploie cette lunette. Les 2 bornes *b* et *b'* sont réunies à un galvanomètre G (fig. 2). La suspension du galvanomètre est terminée par 2 boutons : le plus gros, l'inférieur, sert à ramener l'aiguille au zéro ; le premier est destiné à la faire monter ou descendre. La lunette est dirigée vers la partie ouverte T du four dont on veut déterminer la température. A l'aide du tirage de l'oculaire O on met au point la croix formant couple. C'est le pignon P qui permet de mettre au point l'ouverture du four. A ce moment, en inclinant la tête à droite et à gauche, l'image du four ne doit pas se déplacer par rapport à la croix. Cette condition obtenue, il suffit de lire au galvanomètre la température du four. L'appareil courant donne toute l'échelle (10 cm.) de 800 à 1.500°. On trouve des lunettes pour températures plus élevées (partant, par exemple, de 1.200° pour aller à 2.500°).

M. Fery a également construit un télescope pyrométrique, en remplaçant l'objectif de la lunette par un miroir concave. La sensibilité du télescope pyrométrique, gradué de 500 à 1.400°, est sensiblement dix fois plus grande que celle de la lunette.

Quand une prise d'échantillon a donné de bons résultats, on pousse encore la cuisson lentement pendant une heure ; on coupe alors toutes les communications avec l'extérieur, en lutant avec de l'argile le registre et les portes du foyer.

Toute la conduite d'un four demande une grande pratique. On ne peut pas donner de chiffre précis sur la durée exacte de l'opération, les proportions d'air à faire circuler. Le tout est très variable et dépend de beaucoup de facteurs, particulièrement de l'état atmosphérique. L'habileté manuelle de l'ouvrier joue donc un grand rôle.

Quand le four est refroidi, les mouffles ou les creusets sont vidés, les parties non calcinées sont séparées au couteau. La masse qui reste est concassée et mise sur des filtres où elle subit un premier lavage qui permet d'éliminer facilement tout le sulfate de soude en excès. On broie ensuite au moulin en présence d'une grande quantité d'eau. La masse fluide obtenue est portée plusieurs fois à l'ébullition, (1/4 d'heure environ) pendant que des agitateurs

(1-2) Ch. Lauth, « L'Outremer », *Moniteur scientifique*, 1881, p. 949.

(3) Halphen, *Couleurs et vernis*, p. 166.

(4) Charge employée dans une usine française.

(5) Ch. Lauth, « L'Outremer », *Moniteur scientifique*, 1881, p. 949.

mécaniques remuent énergiquement. Quand la matière a été bien lavée, elle se prend, après repos et soutirage de l'eau, en une masse compacte. La portion inférieure, de mauvaise qualité, est séparée. La partie supérieure est broyée dans des moulins et

la poudre est amenée dans une grande cuve remplie d'eau. Après un repos de 4 heures, les particules les plus grossières sont tombées au fond de la cuve. On soutire alors le liquide qui est passé dans une série de cuves où il reste au repos pendant des temps de

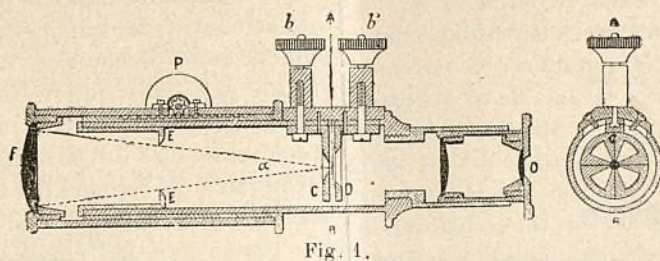


Fig. 1.

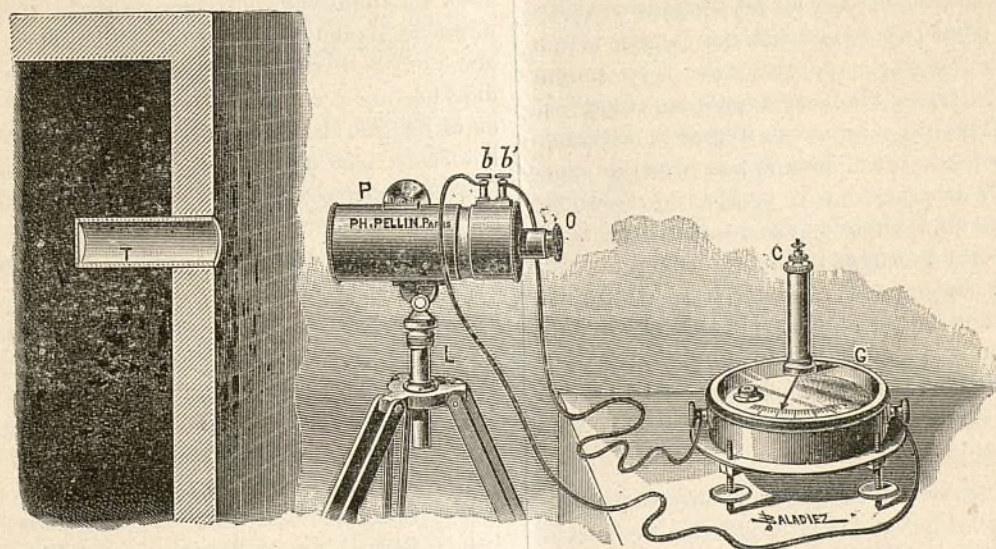


Fig. 2.

plus en plus longs : en effet, l'outremer qui se dépose est d'autant plus fin qu'il a mis plus de temps à gagner le fond des cuves. Dans la dernière cuve, la formation du dépôt demande 3 semaines. C'est par ce moyen que s'obtiennent les différentes qualités. L'eau retirée de la dernière cuve mettrait environ six mois pour déposer son outremer. Industriellement ce laps de temps est inadmissible ; pour le diminuer, on ajoute une faible quantité d'eau de chaux qui active la précipitation et permet de recueillir la dernière portion d'outremer par filtration. Mais l'outremer ainsi obtenu manque d'intensité de nuance : c'est une qualité de bleu tout à fait inférieure.

Les différentes qualités obtenues comme il vient d'être dit sont séchées à l'étuve et tamisées aux tamis très fins. Les belles qualités présentent un toucher onctueux.

Pendant les différentes phases de la cuisson il se produit une série de colorations qui se succèdent dans

l'ordre suivant : brun, vert, bleu, violet, rose et blanc. D'après E. Guimet ces diverses colorations sont le résultat d'oxydations successives. Quand le four est suffisamment chaud, et qu'il sort des creusets des flammes bleues dues à la combustion du soufre, la masse est brune ; la combustion du soufre terminée, si l'on retire les creusets du four, ils contiennent une matière verte. Si l'on continue à chauffer au-dessus de 700° , il y a production de bleu. Enfin, si l'on pousse davantage la température en laissant entrer l'air en excès, la matière passe successivement au violet, au rose et au blanc.

L'outremer blanc chauffé au rouge avec des quantités variables de charbon permet de refaire le cycle contraire : rose, violet, bleu, vert, brun.

D'après Wunder (1), plus le mélange est riche en silice, plus la réaction est lente, mais plus le bleu est

(1) *Bull. Soc. Chim.*, 1891, t. II, p. 537. — Fabrication de la couleur d'outremer.

foncé. Cet auteur rapporte que, dans des fours tenant 2.500 à 5.000 kilos de charge (5 à 6 m. de long sur 3 à 4 m. de large) on a dû chauffer jusqu'à 3 semaines. Wunder a préparé un bleu pur en employant un kaolin riche en silice, du carbonate de chaux et du soufre, avec un peu de résine. Il prétend que la transformation de l'outremer vert en outremer bleu est due à l'action de l'acide sulfureux. L'outremer brut commercial tient, avant lavage, de 20 à 24 0/0 de sulfate de soude.

On prétend, en général, qu'il n'existe pas de différence dans la proportion des éléments constituant l'outremer vert et l'outremer bleu. On admet que le passage du vert au bleu est dû à l'action de l'oxygène. Dans l'outremer rose, les proportions de soufre et de soude n'ont pas changé; mais les eaux de lavage montrent qu'une partie de l'alumine a été rendue soluble. L'outremer rose est donc plus chargé en silice et c'est pourquoi on avait attribué la coloration rose à cet excès de silice. Mais si l'on prend de l'outremer rose, débarrassé par lavage de l'alumine soluble, et qu'on le chauffe avec du charbon, on le transforme en un outremer bleu, également à excès de silice. La couleur rose est donc le résultat d'une oxydation et on suppose que l'acide sulfurique, dont la production suit celle de l'acide sulfureux, attaque la masse en donnant naissance à du sulfate d'alumine. On peut, en somme, résumer ainsi le rôle de chacun des constituants :

Rôle de l'oxygène. — L'oxygène joue un rôle primordial : c'est à lui qu'est due la production de la couleur. Sans oxygène, les sulfures ne peuvent former d'outremer.

Rôle du soufre. — Les variations dans les quantités de soufre employées conduisent à des variations de nuance : avec peu de soufre, le bleu obtenu est très clair; avec beaucoup de soufre, il devient foncé.

Rôle de la soude. — La proportion de soude contenue dans les différents bleus est constante : 20 0/0 environ.

Rôle de la silice. — La proportion est également constante : 37 à 38 0/0 environ. Son rôle n'a jamais été bien défini.

Rôle de l'alumine. — De la quantité d'alumine contenue dans le mélange primitif dépend également la nuance du bleu obtenu.

La soude et la silice sont donc en quantité sensiblement constantes dans l'outremer, la quantité de soufre peut varier du simple au double, celle de l'alumine dans les proportions de 1 à 6.

Propriétés.

Si, au point de vue industriel : l'outremer est nettement connu comme couleur bleue (ou verte) il est loin d'en être de même au point de vue chimique. Ce ne sont pourtant pas les publications sur ce sujet qui manquent. Mais la question est complexe. Il est difficile de se procurer ce corps pur, d'une part, et, d'autre part, ainsi que M. Guignet l'a montré (1), il est facile, par traitement au sulfure de carbone, d'enlever de 1 à 3 0/0 de soufre à l'état de liberté. Le même fait a été reconnu par Heumann (2) qui a fait constater que l'outremer était très hygroscopique et que l'eau n'était pas chassée complètement même à 100°. En chauffant l'outremer dans un courant d'air desséché, dans un tube à combustion, avec une couche d'oxyde de cuivre, Heumann a recueilli de l'eau dans un tube à chlorure de calcium. A 140°, au bout de 14 heures, la perte était de 2.33 0/0. D'ailleurs, l'outremer bleu n'est qu'un individu dans toute une famille d'outremers, les uns colorés, les autres incolores. M. Th. Morel (3) a montré qu'en remplaçant le soufre par le silicium ou le tellure on obtenait une série d'outremers colorés :

Outremers au S	Outremers au Se	Outremers au Te
Brun	Brun	»
Vert	»	Jaune
Bleu	Rouge pourpre	Vert
Violet	»	»
Rose	Rosé	Gris
Blanc	Blanc	Blanc

Les outremers vert, bleu, violet et rose ont été fabriqués industriellement et M. E. Guimet a préparé des outremers à la chaux, à la lithine et à la potasse qui sont incolores. A côté de la théorie de fabrication qui a été exposée plus haut, il convient d'en rappeler une tout à fait différente qui a été développée par Unger (4). Unger, dès 1874, avait déjà obtenu un outremer vert en chauffant jusqu'à l'ébullition de l'outremer ordinaire avec une solution d'azotate d'argent. D'après Unger, l'outremer artificiel n'est pas un produit défini : c'est un mélange contenant 44 0/0 d'une matière colorante à laquelle il donne la composition suivante : $Al^2 Si^2 S^4 Az^2 O^6$.

(1) Répertoire de chimie appliquée, 1861, p. 427.

(2) Moniteur scientifique, 1880. « Sur quelques outremers » p. 511.

(3) Ch. Lauth. « L'outremer », Moniteur scientifique, 1881, p. 949.

(4) « Sur l'outremer », Journal de pharmacie et de chimie, 1875, 4^e série, t. XXI.

Il indique comme meilleur mélange : $\text{Al}^2\text{O}^3 + \text{SiO}^2 + 4\text{S}^2\text{O}^3\text{Na}^2 + 4\text{Co}^2\text{Na}^2$. Par l'action de la chaleur il se formerait Na^2S , So^2Na^2 , Co^2 est un composé complexe oxosulfure : $\text{Al}^2\text{SiS}^4\text{O}^6$ que l'oxygène transformerait en $\text{Al}^2\text{SiS}^4\text{O}^{10}$ que l'auteur appelle *outremerogène*. Sous l'influence de la vapeur de soufre et de l'azote de l'air il se formerait $\text{Al}^2\text{SiS}^4\text{Az}^2\text{O}^6$. Mais, tout en donnant cette formule, l'auteur reconnaît lui-même avoir toujours trouvé du sodium. Unger attribue à l'azote un rôle essentiel.

Büchner (1) déclare, au contraire, avoir obtenu un outremer exempt d'azote et contenant du sodium. Pour lui, la silice est indispensable.

Sizilaski (2) a préparé des outremer de zinc, d'argent et de plomb qu'il a pu convertir en outremer verts. Il a analysé 3 outremer verts et a trouvé :

Si	Al	Na	S	O (par différence)
17.43	16.57	19.18	7.49	39.33
17.62	16.30	18.66	7.17	40.25
17.19	16.57	18.58	7.05	40.62

De la constance des rapports atomiques dans les outremer analysés l'auteur conclut que l'outremer vert est une combinaison définie. M. de Forcrand (3) a obtenu des outremer organiques. Il chauffe de l'outremer d'argent avec l'iodure d'un radical alcoolique, en tube scellé à 180° , pendant 60 heures, en ouvrant le tube de 10 heures en 10 heures. Il lave le produit de la réaction à l'alcool, à l'hyposulfite et à l'eau, traite par l'éther et fractionne. Tout l'argent est éliminé à l'état d'iodure d'argent; il reste une poudre gris clair qui, chauffée, se décompose en donnant du sulfure d'éthyle, si on a employé de l'iodure d'éthyle. En chauffant avec le chlorure de sodium, le mélange permet de reformer de l'outremer bleu.

On a encore préparé un outremer d'argent (4) correspondant à la composition suivante (moyenne de 3 analyses).

Argent	47.97
Aluminium . . .	9.10
Silice	10.09
Soufre total . . .	4.75
Sodium	1.07
Eau	2.61
Résidu argileux .	0.81

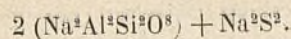
(1) « Sur l'outremer ». *Journal de pharmacie et de chimie*, 1875, 4^e série, t. XXI.

(2) *Bul. Soc. Chim.*, 1890, t. I, p. 317.

(3) « Sur la formation des outremer organiques ». *Journal de pharmacie et de chimie*, 4^e série, t. XXIX, 1879.

(4) *Moniteur scientifique*, 1880, p. 511 à 523.

Dans cette même étude, on admet que l'outremer bleu est un silicate combiné à Na^2S^2 :



Malgré les nombreux travaux publiés sur la question, la constitution de l'outremer n'est donc pas encore établie d'une façon absolue.

Analyse

Nous renvoyons à l'article spécial paru ici-même (1).

Usages

L'outremer artificiel ayant toujours baissé de prix ses applications ont été constamment en augmentant. Le prix moyen de l'outremer, en 1826, était de 600 fr. le kgr. ; en 1872 il était déjà tombé à 2 fr. 20 et il a encore beaucoup diminué depuis. L'impression, la peinture, l'azurage des papiers, la fabrication des papiers peints consomment beaucoup d'outremer. Pour l'azurage du linge on emploie généralement le *bleu en boules*. On mélange une qualité ordinaire d'outremer à une substance agglutinante; on coupe la masse en carrés que l'on transforme en boules par agitation continue dans des tonneaux ou dans des appareils analogues à ceux utilisés dans la fabrication des dragées. Signalons encore l'usage de l'outremer dans la fabrication des encres d'imprimerie.

CH. COFFIGNIER.

REVUE DES PÉRIODIQUES FRANÇAIS & ÉTRANGERS

La fabrication du coke en Chine (*Revue minéralurgique*, octobre 1906, p. 148).

Description du four à coke employé en Chine, ainsi que de la méthode de fabrication. Deux semaines sont nécessaires pour la fabrication, deux jours pour le refroidissement. A chaque charge, 22 tonnes 5 de charbon lavé fournissent 10 tonnes de coke et une tonne de cendres. L'analyse de ce coke a donné :

Hydrocarbures	0,060
Soufre	0,469
Humidité	0,480
Cendres	15,215
Carbone (par différence).	83,776
	100,000

Les bénéfices que donne l'exploitation sont, paraît-il, très élevés. CH. C.

(1) *Revue de chimie industrielle*, avril 1906.

Phénylforme (*Journal de Pharmacie et de Chimie*, novembre 1906, p. 464).

C'est un antiseptique, moins actif que l'iodoforme, poudre amorphe, jaune clair, soluble en partie dans l'alcool et les alcalis. On l'obtient en chauffant sous pression à 90°, du phénol, une lessive de potasse à 45° B. et du formol.

CH. C.

Procédé de préparation de la céruse (*Bulletin de la Société industrielle du Nord de la France*, n° 135, p. 159).

Description par M. Boulez, du procédé Bischof. Le plomb est successivement transformé en litharge, sous-oxyde de plomb et hydrocarbonate de formule définie. Toute l'opération se fait dans des appareils clos ; la fabrication est complète en 48 heures.

CH. C.

Application du diamidophénol en liqueur acide au développement des projections sur plaques au chlorure d'argent à émulsion lavée, par M. G. BALAGNY (*Bulletin de la Société française de photographie*, octobre 1906, p. 390).

L'auteur prépare d'abord une solution de sulfite bisulfite :

Eau	125 cm ³
Sulfite de soude anhydre	20 gr.

après dissolution, ajouter :

Bisulfite de soude liquide du commerce	75 cm ³
--	--------------------

Le bain se compose de :

Eau	175 cm ³
Diamidophénol	0 gr. 5
Liqueur bisulfite	8 à 10 cm ³
Bromure d'ammonium à 10 0/0	10 cm ³
Bisulfite liquide du commerce	5 cm ³

Après développement on passe à l'eau et on fixe avec :

Eau	1 litre
Hyposulfite de soude	250 gr.
Bisulfite de soude liquide	20 cm ³

CH. C.

Le débit de la bière et l'hygiène, par M. A. FERNBACH (*Annales de la Brasserie et de la Distillerie*, novembre 1906, p. 484).

Note présentée au 4^e Congrès international d'hygiène alimentaire. Le débitant, ignorant des soins à donner à la bière, les altérations sont à craindre. L'auteur examine les meilleurs moyens à employer pour débiter convenablement la bière. Considérant les conditions défectueuses dans lesquelles se fait, en général, ce débit, il émet le vœu qu'il soit créé un service d'inspection et de surveillance des débits, conformément à des instructions précises. Le Congrès a adopté ce vœu à l'unanimité.

CH. C.

Le filtre à gaz dans l'industrie chimique, par M. TH. MEYER (*Bull. Soc. Chim.*, t. XXXVI, novembre 1906, p. 1199).

Principes pour la construction d'un bon filtre à gaz ; pour un appareil permettant de filtrer 1 m³ par minute, la hauteur doit être de 50 à 100 cc., la section 1/2 à 2 m. q. Couche filtrante en couches minces, de grosseur allant de 20 à 40 mm., 10 à 20 mm., puis 5 à 10 mm. et enfin 3 à 5 mm. Matières dures (quartz, lave de volvic, etc.) disposées dans une construction garnie de plomb à l'intérieur.

CH. C.

Mastic pour les tuyauteries d'acides (*Oesterreichische Chem. Zeit.*, 1^{er} octobre 1906).

On fait souvent usage pour les tuyauteries conduisant les acides et notamment celles en grès, de mastics divers sans que ceux qui en font usage soient d'accord sur leurs propriétés et même leur composition. En particulier, le mélange d'asbeste et silicate de soude qui est fréquemment employé pour les conduites par lesquels passent les acides chauds est très recommandé par certains et déclaré inemployable par d'autres. Le *Techn. Mitt. d. bayer. Gew. Mus.* explique cette anomalie apparente par l'influence de proportions diverses des composants. Le ciment d'asbeste doit se composer de 1 partie asbeste et 2 parties silicate de soude et le mélange être soigneusement effectué pour assurer une homogénéité parfaite. On doit l'utiliser de suite et non lui laisser faire prise au préalable.

Quand il y a un excès d'asbeste, le mastic est poreux, si c'est le silicate qui prédomine, il n'a plus la même résistance aux acides ; la défectuosité est physique dans le premier cas et chimique dans le second. Au contraire, lorsqu'il est bien préparé, il tient sur le grès, la porcelaine, partout où il y a présence d'acides même à chaud.

Lorsqu'il n'y a pas besoin d'aussi grande résistance, on peut employer le mastic argile goudron ou le mastic argile huile de lin.

Le premier est un mélange de goudron et d'argile lavée ou de goudron et le second est formé d'huile de lin et d'argile finement lavée. Tous deux ne sont pas durs et applicables surtout pour les conduites de grès à travers lesquelles passent des gaz froids.

L. P.

Plumes en tantale (*Oesterreichische Chem. Zeit.*, 1^{er} octobre 1906).

On a beaucoup cherché à obtenir des plumes ayant une composition chimique meilleure que celle des classiques plumes d'acier. La firme Siemens et Halske vient d'étudier entre autres applications du tantale celle des plumes à écrire. Ces plumes doivent être beaucoup moins attaquables par les agents chimiques, sensiblement plus dures et plus élastiques que celles d'acier et quasi indestructibles. Elles sont plus élastiques que celles en or et grâce à ces

qualités, peuvent se substituer aux plumes actuelles si le tantale peut être obtenu à un prix abordable.

L. P.

Convention pour interdire l'emploi du phosphore blanc (*Oesterreichische Chem. Zeit.*, 1^{er} octobre 1906).

Le 26 septembre a eu lieu à Berne, entre l'Italie, l'Allemagne, le Danemark, la France, le Luxembourg, les Pays-Bas et la Suisse, une convention par laquelle ces Etats s'engagent à interdire l'emploi du phosphore blanc (jaune) pour la fabrication des allumettes. L'Autriche-Hongrie n'a pas adhéré à la convention. Parmi les Etats signataires la Hollande, l'Allemagne, le Danemark et la Suisse avaient déjà formulé cette interdiction de sorte que la convention n'aura aucune influence sur leur industrie. En France, la fabrication des allumettes est un monopole d'Etat, ce qui a certainement joué un rôle pour son adhésion à la convention. En ce qui concerne l'Autriche-Hongrie, il faut tenir compte que la Suède, la Norvège et le Japon, ses principaux concurrents à l'exportation pour cette industrie, n'ont pas signé la convention. Le représentant de l'industrie des allumettes en Autriche-Hongrie a montré que l'interdiction de l'emploi du phosphore jaune rendrait impossible l'exportation dans les Balkans, l'Egypte, la Perse et les Indes du moment où le Japon ne formulerait pas une interdiction semblable.

L. P.

La préparation de rubans pour machines à écrire (*Neueste Erfindungen und Erfahrungen Jahrg.*, XXXIII, Heft 20).

La couleur est mise dans un récipient au-dessus duquel sont disposés deux cylindres de caoutchouc, le récipient peut être chauffé au gaz ou de toute autre manière convenable. Le ruban est plongé dans la couleur puis après imprégnation passe entre les deux cylindres de manière à exprimer l'excédent de couleur. Il est séché à l'air puis mis en place.

Les couleurs employées sont presque exclusivement des dérivés de la houille sauf dans le cas du noir pour lequel on emploie du noir de fumée.

Voici trois méthodes de préparation :

1^o 10 parties en poids de couleur d'aniline soluble dans l'eau (par exemple bleu lumière, noir B, vert brillant ou diamant, ponceau, violet méthyle, etc.) sont mélangées avec 40 parties de glycérine à 28° B et broyées intimement ensemble. La dissolution peut s'opérer en plaçant une capsule contenant le mélange au bain-marie et chauffant à 50°. Si par refroidissement il y avait précipitation de couleur, on ajouterait un peu d'eau de manière à la redissoudre.

2^o Le mélange se compose de :

5	parties en poids de savon transparent,
20	— glycérine ;
60	— eau ;
120	— alcool à 94 0/0.

Couleur, quantité convenable.

L'eau et la glycérine sont mélangées d'abord et chauffées, puis on y ajoute le savon qui se dissout facilement. On ajoute ensuite une solution de couleur dans l'alcool ;

3^o On prend 80 parties en poids de couleur d'aniline soluble dans la graisse et de nuance convenable ;

43 parties oléine ;

500 parties huile de ricin.

La couleur est dissoute dans l'huile en chauffant et la solution obtenue mélangée à l'huile de ricin.

L. P.

Influence des résines sur le blanchiment des vernis à l'alcool (*The oil and Colour trades Journal*, n° 416).

Les vernis à l'alcool consistent généralement en une solution alcoolique de résine teintée avec des couleurs d'aniline, mais parmi ces dernières, seule l'acide picrique et la nigrosine sont solides à la lumière, les autres se décolorent plus ou moins rapidement sous action. Namias a observé que les vernis contenant 20 0/0 de sandaraque ou 2 0/0 de térébenthine de Venise et colorés avec l'auramine, la cérasine, le bleu Victoria, le vert brillant, la safranine ou la rhodamine sont tout à fait décolorés après deux jours d'exposition en couche mince sur une feuille de tôle au soleil. Des recherches ultérieures ont montré que l'action de la lumière est singulièrement facilitée par la présence de la résine élémi ou du mastic, un peu moins avec la sandaraque, la gomme dammar, la colophane et encore moins avec le shellac et la myrhe. Cette action des résines est probablement physique et chimique tout à la fois, la décoloration étant retardée quand on recouvre le vernis d'une mince feuille de verre. Probablement sous l'influence de l'air et de la lumière, les résines dégagent de l'ozone qui exerce l'action décolorante quoiqu'une altération semblable ait lieu dans l'obscurité quand l'air y est admis. Les différentes couleurs blanchissent plus ou moins vite mais l'effet de chaque résine semble être le même pour toutes. On n'a pu découvrir de relations entre la vitesse de décoloration et l'absorption spectrale des différentes couleurs (*Seinfensieder Zeitung-Augsburg*).

L. P.

Quelques agents conservateurs dans les matières alimentaires pour animaux (*The oil and colourmans Journal*, 13 septembre 1906).

D'après un rapport du docteur A. E. Harris, officier de santé à Islington on rencontrerait : l'alun, l'alcool, l'acétate d'ammoniaque, l'acide borique et ses dérivés, les sels de cuivre, la créosone, les fluorures, l'acide formique, l'aldéhyde formique, l'eau oxygénée, l'acide pyroligneux, la saccharine, l'acide salicylique, le sel, le salpêtre, le carbonate de soude, le sucre, les sulfites de soude et de chaux et même l'acide sulfurique.

L. P.

L'exportation du platine russe (*Oesterreichische Chemiker Zeitung*, 1^{er} septembre 1906).

Une commission nommée par le ministre du commerce russe est chargée d'examiner les trois questions suivantes :

1^o Faut-il interdire complètement l'exportation du platine ;

2^o La création d'une taxe d'exportation ;

3^o L'établissement d'une raffinerie de platine brut appartenant au gouvernement.

La production annuelle du platine en Russie est encore 360 pouds (6.000 kgs). Le prix du platine a considérablement augmenté dans les 6 ou 7 dernières années, il est passé de 8.000 à 17.000 roubles le pouds.

Le platine brut contient 84 0/0 de platine pur environ ; le reste est formé de métaux du même groupe : iridium, palladium, osmium, etc., pour lesquels la demande augmente également dans de grandes proportions. L. P.

Déshydratation des alcools et en particulier de l'alcool éthylique (*Elektrochemische Werks. G. m. b. H. Bitterfeld D. R. P.*, 175.780).

L'alcool aqueux est chauffé une ou plusieurs fois avec du calcium métallique sous forme de copeaux, puis ensuite distillé.

Ce procédé convient à la production d'alcools absolus et tout particulièrement à la préparation d'alcool éthylique complètement anhydre.

Par exemple, si l'on part d'alcool éthylique commercial à 94-96 0/0, il suffit de le chauffer quelques heures avec 5 0/0 de calcium pour obtenir, par distillation, de l'alcool à 99-99,5 0/0. Si l'on veut de l'alcool à 100 0/0, il suffit de redistiller sur du calcium (environ 2 0/0).

J. D.

Action des sulfures sur les nitroprussiates, par J. VIRGILI (*Ztschr. anal. Chem.*, 1906, 45, 409).

Par l'action d'une dissolution d'un sulfure sur un nitroprussiate soluble, on obtient une substance colorée en bleu.

Cette dernière est une combinaison moléculaire, un produit d'addition du sulfure soluble et du nitroprussiate.

Comme on le sait, les nitroprussiates donnent une réaction caractéristique avec les sulfures, mais pas avec l'hydrogène sulfuré, pour que la réaction ait lieu, il faut saturer par un alcali.

Cette réaction n'est donc pas caractéristique de l'ion SH ou S — S, mais est un réactif de la molécule sulfure non ionisée.

Les colorations jaune-rougeâtres, rouges et violettes obtenues par l'action des nitroprussiates solubles sur les sulfures solubles peuvent s'expliquer par de simples considérations physiques.

Il se forme simultanément deux substances : une bleue résultant de l'action du nitroprussiate sur le sulfure et une

jaune provenant de l'action des alcalis ou des alcalino-terreux sur le nitroprussiate normal.

J. D.

Communication sur l'emploi de la chaux azotée (synthétique) comme engrais, W. v. KNIERIM (*Rigasche Ind. Ztg.*, 1905, 12, 204).

D'après les recherches de Wagner, Gerlach et d'autres, il est démontré que la chaux azotée est un excellent engrais pour l'avoine, l'orge, la betterave à sucre, etc.

On obtient de moins bons résultats dans les prairies humides à sol sableux, ceci probablement parce que l'acide humique agit sur la chaux sodée en donnant de la cyanamide et de la dicyanamide qui sont nuisibles aux plantes. Ensuite l'ammoniaque formée doit se transformer en acide nitrique par l'action de bactéries, lesquelles ne se développent pas bien dans les terrains marécageux.

Aussi on doit surtout employer la chaux azotée comme engrais de surface ce qui occasionne des pertes par évaporation d'une partie de l'ammoniaque formée.

Les recherches nous ont montré qu'il est nécessaire de laisser écouler 8 à 14 jours entre la fumure à la chaux azotée et les semailles ; dans ces conditions, la faculté de germination des plantes n'est pas altérée.

D'après les expériences effectuées en 1903 à la station de recherches du Polytechnicum de Riga, on a enfoui la poudre de chaux azotée à une profondeur de 3 à 5 pouces et on a fait les semailles seulement 10 jours après ; les récoltes obtenues furent les suivantes :

	Grain	Paille
Avoine, sans fumure . . .	278 livres	952 livres
Avoine, cendres de déphosphoration et kainite . . .	283 »	1.255 »
Avoine, cendres, kainite et nitrate du Chili . . .	421 »	2.144 »
Avoine, cendres, kainite et chaux azotée . . .	457 »	2.311 »

D'après ces résultats, la chaux azotée est un excellent engrais, son emploi dépendra de son prix et il semble que ce produit jouera un très grand rôle en agriculture, plus grand même que celui de l'acide nitrique synthétique, car ce dernier a toujours eu l'inconvénient d'être accompagné d'acide nitreux et les nitrites sont des poisons pour les plantes.

J. D.



DEUXIÈME PARTIE

BREVETS D'INVENTION DE L'INDUSTRIE CHIMIQUE ⁽¹⁾

364.068. — Appareil pour la récupération des graisses contenues dans les eaux grasses.

GESELLSCHAFT FÜR ABWASSERKLÄRUNG

La présente invention est relative à un appareil qui constitue un nouveau perfectionnement de l'appareil formant l'objet du brevet français n° 312.786 du 17 juillet 1901 et relatif à la récupération des graisses contenues dans les eaux résiduelles grasses, eaux de vaisselle, etc.

La présente invention remédie à deux inconvénients. D'une part, elle empêche les particules de graisse d'être entraînées dans le trop-plein et de s'échapper avec les eaux, inconvénient qui se produit plus spécialement lorsqu'il s'agit de retenir de grandes quantités d'eaux, ou lorsque les eaux pénètrent ou circulent en courant violent dans l'appareil. D'autre part, l'appareil perfectionné permet aussi de récupérer les particules de graisse qui sont contenues dans les matières d'un poids spécifique plus lourd et sont entraînées par celles-ci au fond de l'appareil. Malgré que la teneur en graisse de ces matières lourdes descendant au fond soit relativement importante, ces particules de graisse sont cependant combinées mécaniquement avec les matières lourdes d'une manière intime telle que leur séparation de ces dernières n'est pas très aisée.

L'appareil qui permet d'obtenir les résultats mentionnés et qui forme l'objet de la présente invention est représenté en deux formes d'exécution dans le dessin annexé ; les fig. 1 et 2 montrent respectivement ces formes d'exécution en deux coupes verticales.

Pour éviter que des particules de graisse puissent arriver dans la gouttière de trop-plein, on a disposé, en avant de la gouttière, des organes intermédiaires qui sont établis de façon que les particules de graisse

qui pourraient être entraînées se séparent dans les organes en question et soient récupérées, tandis que seules les eaux exemptes de graisse s'écoulent de l'appareil.

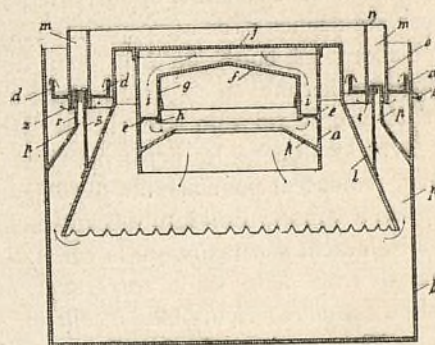
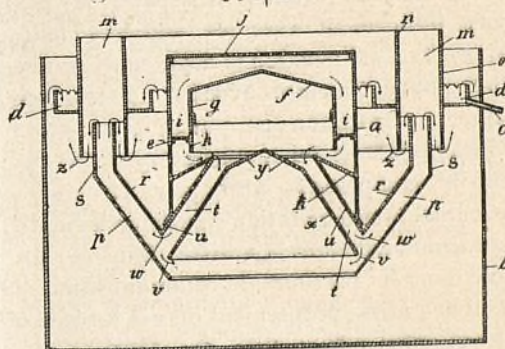


FIG. 1.



Dans la fig. 1, *a* et *b* sont les récipients communiquants ; *a* est ouvert en bas, tandis que *b* est pourvu d'un fond. Le capteur de graisse proprement dit *a* est pourvu, de la manière connue, d'un corps intérieur *h* réservant entre lui et le capteur un canal annulaire *i* par lequel les eaux grasses sont amenées à l'appareil. En outre, le réservoir *a* est muni, sur tout le pourtour de sa paroi interne, d'un plan incliné *k*, de sorte que les eaux arrivant par le couvercle tamisé *j*, le canal annulaire *i* et le tamis *e* disposé dans ce dernier, dans le capteur de graisse *a*, suivant le sens indiqué par les flèches, sont forcées par le plan incliné *k*, de monter sous le chapeau *fg*

(1) La publication in-extenso des Brevets d'invention n'engage que l'inventeur, et la rédaction de la *Revue de Chimie industrielle* entend rester dégagée de la valeur scientifique et de la rédaction des brevets.

du corps intérieur *h*, pour y déposer la quantité principale de leur teneur en graisse.

Entre les réservoirs *a* et *b* est encore interposé le réservoir *l*, sans fond et évasé en cloche, qui a pour but de présenter de nouveau aux eaux passant de *a* en *b* un rebord de communication, à sa partie inférieure. Ce rebord est pourvu, de préférence, d'entailles formant des dentelures. La gouttière de trop plein *d*, dont les bords supérieurs sont également dentelés de préférence, est divisée par un canal annulaire *m* formé par les deux cloisons concentriques *n* et *o*. Dans l'ouverture inférieure de ce canal débouche un second canal *p* présentant une section en entonnoir, qui oblige les eaux, s'élevant de la partie inférieure évasée de la cloche *l*, de suivre le parcours indiqué par les flèches *z*, de sorte que les eaux franchissent d'abord les bords de trop plein des cloisons *r s* formant le canal ou conduit *p*, séparent dans le canal *m* la graisse qui a pu être encore entraînée, et, après avoir contourné les bords inférieurs de la cloison *n, o*, remontent pour arriver par la gouttière de trop plein *d* dans la tubulure d'écoulement *c*. Il n'est pas absolument nécessaire que le canal *m* divise la gouttière de trop plein en la traversant, mais il peut aussi être situé extérieurement à celle-ci.

La disposition représentée fig. 2 comporte en outre, des moyens destinés à séparer la graisse mélangée intimement avec les matières lourdes. Ainsi que cela a été mentionné déjà, cette graisse est combinée assez intimement avec les matières lourdes pour que sa séparation ne puisse pas s'effectuer sans difficulté. Mais on a constaté que la séparation de ces composants gras peut être obtenue, si l'on soumet à une agitation énergique les matières en suspension contenant la graisse. Dans ce but, on interpose dans le parcours de communication entre le capteur de graisse proprement dit *a* et le réservoir *b* à fond qui entoure le capteur, des résistances destinées à empêcher que les matières lourdes ne puissent pas descendre uniquement en vertu de leur pesanteur spécifique, par exemple dans le sens vertical, au fond du réservoir *b* fermé en bas, comme cela serait le cas par exemple dans la disposition représentée fig. 1, mais les matières lourdes sont d'une part chassées, sous l'action de l'arrivée de l'eau, à travers les canaux formés par les résistances et, d'autre part, les frottements que subissent ces matières lourdes sur les faces de contact des résistances, déterminent une séparation de la graisse qui peut être recueillie en partie dans le capteur *a* même et, en partie, dans le canal *m* dont il a été question

plus haut. Les matières lourdes en suspension subissent donc, par suite de cette nouvelle disposition, un tourbillonnement ou agitation énergique et elles sont ainsi débarrassées mécaniquement des particules de graisse encore adhérentes.

Dans la disposition représentée fig. 2 en coupe verticale, *a* et *b* sont également des récipients communiquant entre eux de la façon décrite dans le brevet français n° 312.786 du 17 juillet 1901 ; le récipient *b* possède un fond, tandis que le récipient *a* est établi avec le corps intérieur *h* à couvercle *fg*, de telle façon qu'il subsiste entre le récipient *a* et ce corps intérieur *h* un canal annulaire *i* qui est muni d'un tamis *e* et par lequel les eaux arrivent à l'appareil. Le réservoir *a* présente aussi, sur tout le pourtour de sa paroi interne, le plan incliné *k*, qui oblige les eaux, arrivant dans le capteur *a*, dans le sens indiqué par les flèches, par le couvercle tamisé *j*, le canal annulaire *i* et le tamis *e* disposé dans ce dernier, de s'élever sous le couvercle *fg* du corps intérieur *h* pour y séparer la majeure partie de leur teneur en graisse.

En outre, la gouttière *d* adaptée au tuyau d'écoulement *c* est divisée, exactement comme cela est le cas dans la fig. 1, par le canal annulaire *m* formé par les cloisons concentriques *n* et *o*. Dans l'ouverture inférieure de ce canal débouche également un second canal *p* formé par les cloisons *r s* et dans lequel les eaux s'élèvent dans le sens des flèches *w*, pour se rendre dans le sens des flèches, par dessus les bords de trop plein de ce canal *p* et après avoir contourné les bords inférieurs du canal *m*, dans la gouttière de trop plein *d*.

Au-dessous du corps intérieur *h* est disposé un canal *t* en forme d'entonnoir. Ce canal est formé par les cloisons en entonnoir *u* et *x*, et ces dernières cloisons *x* se terminent en un chapeau conique *y*. Ce canal en entonnoir *t* débouche en bas dans le canal *p*, de telle façon que les eaux qui s'écoulent du corps intérieur *h*, s'élèvent dans le sens des flèches dans le canal *p*, tandis qu'en même temps, les matières lourdes descendent dans le sens des flèches *v* en contournant le bord inférieur de la cloison intérieure *x* et tombent sur le fond du réservoir *b*.

Par suite de la réduction de section résultant de la formation du canal *t*, les matières lourdes qui tombent par le canal *t* subissent, sous l'effet de la pression du liquide, un frottement intense entre elles et sur les cloisons *x* et *u* du canal *t*, ce qui a pour effet de détacher les particules de graisses renfermées mécaniquement dans les matières lourdes ; ces particules de graisses montent alors en partie, contrairement

au sens du courant par suite de leur poids spécifique plus faible, sous le chapeau *fg* du corps intérieur *h*, tandis que l'autre partie de ces particules de graisse arrive par le canal *p* dans le canal *m* où elles sont séparées. Les matières lourdes débarrassées de la graisse, suivent, au contraire, le parcours indiqué par les flèches *v* et se déposent au fond du réservoir *b*.

364.461 — Explosif et son emploi,

Par M. WILHELM VENIER.

La présente invention a pour objet un explosif et son mode de préparation. Cet explosif ne permet pas seulement la préparation d'une composition métallique extraordinairement explosive, mais présente aussi une sécurité complète contre des explosions accidentelles, sans produire de vapeurs malsaines, comme il arrive dans la préparation du fulminate de mercure.

Cet explosif convient aux mélanges entrant dans la préparation de compositions fulminantes pour capsules, qui peuvent être enflammées par un courant électrique extraordinairement faible; ces mélanges forment un autre objet de la présente invention, qui a trait également aux capsules elles-mêmes, ainsi qu'à leur fabrication pour l'emploi pratique.

Ces capsules permettent néanmoins (ce qui fait également l'objet de l'invention) d'établir des appareils pouvant utiliser des compositions fulminantes, qui sont allumées par un courant électrique très faible dérivé d'une source compacte d'électricité.

En ce qui concerne l'explosif lui-même, on le prépare en faisant passer de l'acétylène (C^2H^2) ou de l'éthylène gazeux dans une solution ammoniacale d'un sel métallique approprié, du nitrate de mercure par exemple ($Hg [AzO^3]^2$). On obtient avec l'acétylène une combinaison blanche éminemment explosive à l'état sec. Cette combinaison est beaucoup plus explosive que le fulminate de mercure, tout en possédant une température d'explosion plus élevée et en étant bien moins sensible que lui au frottement et au choc. On l'emploie aussi bien pure qu'à l'état de mélanges pour le remplissage des amorces pour cartouches de mine.

Voici, à titre d'exemple, le mélange qui conviendrait :

- 4 parties de chlorate de potasse (ClO^3K).
- 2 parties de la combinaison de mercure obtenue de la manière susmentionnée ;
- 1 partie de soufre.

On peut broyer ensemble à l'état humide ces parties constitutives, absolument sans danger.

La combinaison susnommée de sel de mercure convient néanmoins particulièrement à la préparation d'une composition fulminante pour amorces électriques, composition qui puisse être explosée par un courant électrique excessivement faible. Il s'ensuit que l'on peut, en employant cette composition fulminante, agencer sous une forme sommaire le dispositif nécessaire à l'allumage. La présente composition fulminante se différencie avantageusement des combinaisons analogues connues (argent détonant de Berthollet, chlorure et iodure d'azote, par exemple) par une absence complète de danger.

Des essais ont montré que l'acétylure de mercure susnommé, obtenu sous forme de poudre blanche amorphe en faisant passer de l'acétylène dans la solution ammoniacale de nitrate de mercure, peut faire explosion sous l'action de l'étincelle électrique la plus faible. Mais cette explosion ne se produit que localement, c'est-à-dire que la combinaison étendue sur une surface n'explose que juste là où vient frapper l'étincelle électrique, tandis que la combinaison environnante est projetée au dehors sans faire explosion. Mais comme cette combinaison conserve cette inflammabilité par l'étincelle électrique à l'état de mélange avec d'autres matières (plus sensibles), lorsqu'elle y est mêlée à l'état de fine division, elle permet de préparer une masse fulminante dont la totalité explose sous l'action de l'étincelle électrique.

On peut indiquer, à titre d'exemple le mélange suivant :

- 60 parties de fulminate de mercure ;
- 60 parties de chlorate de potasse (ClO^3K) ou d'un autre oxydant ;
- 5 parties d'aluminium en poudre ;
- 20 parties d'un mélange de parties égales d'acétylène, d'argent et de picrate de potassium, ou bien, à la place de ce mélange, 20 parties de l'acétylure de mercure susnommé.

On peut employer avec avantage cette composition fulminante pour les amorces fulminantes de cartouches, pour explosion de mine, allumage de lampes-éclair, etc.

364.981 — Procédé et appareil pour la fabrication de nitro-cellulose

Par MM. JAMES MILN THOMSON et WILLIAM THOMAS THOMSON

La présente invention a trait aux procédés et aux

appareils employés pour la fabrication de la nitro-cellulose.

Elle a pour objet d'effectuer la nitration et d'enlever, de la matière nitrifiée, les acides de nitration, une fois l'opération terminée, sans l'aide d'organes mécaniques en mouvement, et d'une façon plus commode et plus économique que jusqu'ici.

L'invention consiste à traiter la cellulose par les acides nitrificateurs dans un appareil dans lequel l'acide est déplacé directement de la cellulose nitrée au ou aux récipients de nitrification, et passe dans un ou plusieurs seconds récipients où il est renforcé, le ou les seconds récipients étant alors employés, à leur tour, pour la nitration. Les récipients ont une profondeur suffisante pour permettre le déplacement de l'acide, de l'un à l'autre, au moyen d'une couche de liquide superposée, l'acide étant déplacé d'un récipient quelconque à la fin de la nitration de la cellulose contenue dans ce récipient.

Dans le dessin ci-joint.

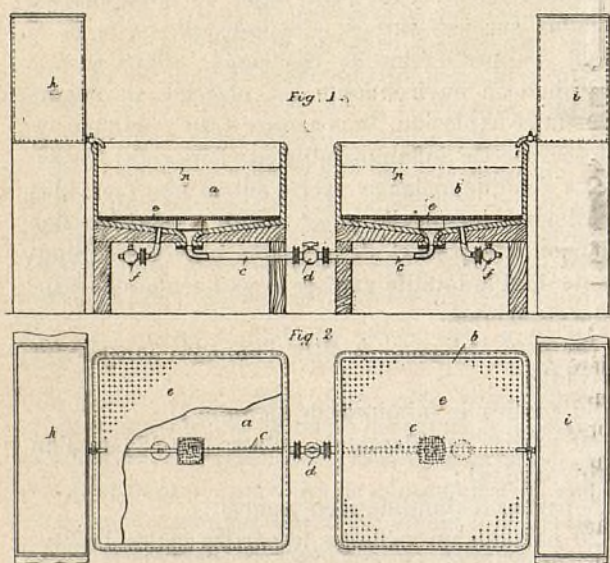


Fig. 1 est une élévation en coupe et

Fig. 2, un plan d'un appareil propre à la mise en pratique de l'invention.

Dans cette disposition, il est fait usage, comme récipients de nitration, de deux bacs rectangulaires *a, b*, doublés de plomb, ou en faïence, qui sont placés côte à côte et sont reliés par un tuyau *c*, pénétrant par en dessous dans les bacs et pourvus d'un robinet *d*. Chaque bac est muni d'un faux fond perforé *e*, destiné à empêcher l'engorgement de l'orifice de sortie, ainsi que d'un robinet *f*. Les bacs ont une profondeur suffisante pour tenir assez d'eau pour dépla-

cer complètement l'acide employé dans une même charge, l'acide passant, par le tube *c*, au réservoir *b* lorsqu'on verse soigneusement, sur la surface de l'acide contenu dans le bac *a*, et *vice versa*, de l'eau fournie par les réservoirs *h, i*.

Le fonctionnement de l'appareil est le suivant :

On introduit dans le bac *a* une charge d'acides nitrificateurs, mélangés, qui s'élève par exemple jusqu'au niveau *n*, puis on jette et on pousse sous la surface des acides, à la façon usuelle, de la cellulose sèche. On coule ensuite avec soin, sur le dessus du liquide, une mince couche d'un liquide approprié, de préférence de l'acide sulfurique, pour empêcher les fumées, et on laisse le tout au repos jusqu'à ce que la nitration soit complètement terminée. On verse alors soigneusement de l'eau par-dessus les acides et on ouvre le robinet *d*, ce qui permet à ces acides de passer graduellement dans le bac *b*, l'eau ajoutée en quantité suffisante donnant une pression hydrostatique par laquelle l'acide est refoulé dans le bac *b*. On ramène l'acide ainsi déplacé à la force originelle, et on traite ensuite une autre quantité de cellulose dans le bac *b*. Entre temps, la cellulose nitrifiée dans le réservoir *a* y est épurée et enlevée, ou bien on l'enlève et on effectue le lavage ultérieur dans d'autres récipients. On vide alors le bac *a* par le robinet *f*, et on y ramène l'acide qui se trouve alors dans le bac *b*, lorsque la nitration de la cellulose dans ce dernier a été effectuée. Si on le désire, on peut, dans l'appareil susdécrit, prévoir, dans chaque bac, des auges perforées spéciales par lesquelles la couche d'acide sulfurique peut être versée sur la surface des acides nitrificateurs ; la couche d'acide sulfurique a pour but d'empêcher les fumées pendant la nitration et elle n'est pas essentielle, encore bien qu'il soit préférable de faire usage, dans ce but, d'une couche de quelque liquide convenable.

On peut, si on le désire, employer les acides mélangés, provenant de la nitration dans l'un des bacs, pour la première phase de nitrification dans l'autre bac et terminer la nitration en remplaçant cet acide plus faible par de l'acide plus fort et en déplaçant ensuite l'acide fort par de l'eau, comme cela a été décrit ci-dessus. Si on le désire, au lieu de deux bacs, comme ceux susdécrits, on peut faire usage de plusieurs bacs consécutifs, ou bien on peut employer une série de bacs communiquant chacun avec l'un des bacs d'une autre série, les deux séries servant, alternativement, de récipients de nitration.

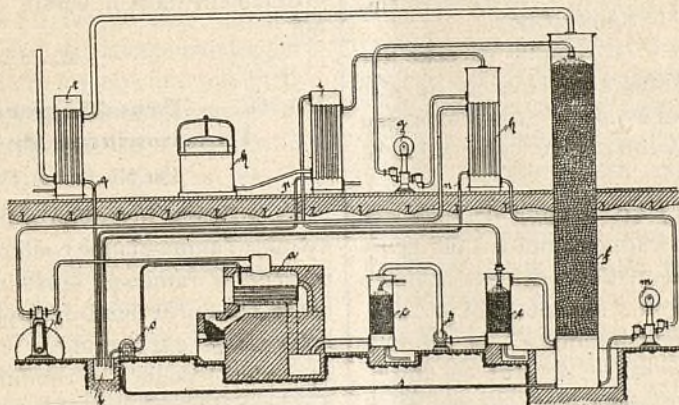
365.606. — Procédé de fabrication de l'acide carbonique

Par M. GUSTAV ADOLF SCHUTZ

Dans la fabrication de l'acide carbonique par le procédé au coke, on opérait souvent jusqu'à présent de la façon suivante :

Les gaz de la combustion chargés d'acide carbonique et provenant d'un chauffage au coke étaient d'abord lavés puis conduits dans un tour d'absorption dans laquelle ruisselait un liquide destiné à fixer chimiquement l'acide carbonique contenu dans les gaz de la combustion. Le liquide une fois saturé d'acide carbonique dans la tour d'absorption passait ensuite dans une chaudière spéciale, dans laquelle l'acide carbonique absorbé par le liquide était remis en liberté ; de sorte que le liquide pouvait servir à

absorber de nouveau l'acide carbonique provenant des gaz de la combustion. Pendant que l'acide carbonique était remis en liberté dans la chaudière, il se formait en même temps de la vapeur d'eau. Ceci posé, pour utiliser la chaleur et la pression de ce mélange d'acide carbonique et de vapeur d'eau, on a employé ce mélange pour produire le travail dans les machines à vapeur. Mais l'huile destinée au graissage des cylindres et des tiroirs se mélangeait dans de fortes proportions à l'acide carbonique dont la purification exigeait de grands frais. De plus, le liquide alcalin bouillant sous pression détériorait les parois de la chaudière. On a donc dû renoncer à utiliser la pression du mélange d'acide carbonique et de vapeur d'eau, et il fallait produire dans une chaudière à vapeur spéciale la vapeur d'eau nécessaire au fonctionnement de la machine à vapeur.



L'installation d'un nouveau foyer exigeait donc une augmentation de combustible et de main-d'œuvre. Il fallait de plus arrêter de temps en temps le fonctionnement de la chaudière à vapeur, pour enlever les incrustations, parce que l'on employait pour l'alimentation de la chaudière que de l'eau de puits ordinaire, sans quoi il aurait fallu pour purifier cette eau faire une installation coûteuse.

En outre, une partie importante de l'eau contenue dans le liquide alcalin s'évaporait et devait être remplacée par de l'eau de puits, parce qu'on ne disposait pas d'une quantité suffisante d'eau distillée.

Les substances dissoutes dans l'eau de puits altéraient peu à peu le liquide alcalin qui finissait par devenir inutilisable.

Le but de l'invention est d'éviter l'installation d'un second foyer et de produire automatiquement et à peu de frais de l'eau pure de condensation destinée à alimenter la chaudière et à étendre la solution alcaline.

Le premier point s'obtient en maçonnant la chaudière dans le foyer et en utilisant les gaz de la combustion pour l'absorption, tandis que la bouillotte contenant la solution alcaline est chauffée par la vapeur d'échauffement de la machine à vapeur.

Le second point s'obtient en chauffant d'abord dans une tour de saturation les gaz de la combustion purifiés et refroidis, de sorte que leur température et leur état hygrométrique sont supérieurs à ceux de la solution alcaline au moment de leur entrée dans la tour d'absorption, où ces gaz se refroidissent et abandonnent une partie de leur humidité à la solution alcaline, dont l'évaporation se trouve ainsi compensée.

On obtient de plus de l'eau de condensation en condensant la vapeur d'échappement de la machine à vapeur et en condensant l'humidité contenue dans les résidus gazeux et dans l'acide carbonique purifié, de sorte qu'on dispose d'un excès d'eau de condensation en dehors de celle qui suffit pour alimenter la chaudière à vapeur et pour étendre la solution alcaline.

line. Cette dernière se dépose d'elle-même dans un vase de condensation placé sur le parcours de la tuyauterie de l'échappement, de sorte que la vapeur qui se condense est absolument pure. On économise ainsi les appareils fort coûteux destinés à séparer l'huile, et les pertes de chaleur occasionnées par l'emploi de ces appareils.

L'installation qui fait l'objet de l'invention est représentée schématiquement sur le dessin :

La chaudière à vapeur *a* qui est alimentée par une pompe *o* et qui est chauffée par un foyer chargé de coke engendre de la vapeur d'eau destinée au fonctionnement de la machine à vapeur *b*. Les gaz provenant de la combustion sont aspirés au moyen d'un aspirateur *d* par la tour de lavage *c* puis sont refoulés dans la tour de saturation *e*, dans la tour d'absorption *f* et dans le réfrigérateur *r*. La tour *c* est remplie de coke sur lequel coule de l'eau froide, qui refroidit et purifie les produits de la combustion.

La tour de saturation *e* est remplie de coke sur lequel coule de l'eau chauffée à 90° environ; de cette façon, les gaz de la combustion se trouvent à peu près ramenés à la température de 90° et se saturent d'humidité.

La tour d'absorption *f* est remplie de coke sur lequel coule la solution alcaline chauffée à 50° environ. Il s'ensuit que la température des gaz chauffés à 90° s'abaisse à 50° environ et abandonnent par conséquent une partie de leur humidité à la solution alcaline. Cette dernière se sature de plus en absorbant l'acide carbonique contenu dans les gaz de la combustion. La partie inférieure de la tour d'absorption *f* a reçu la forme d'un bassin dans lequel se dépose la solution saturée qui est ensuite aspirée par la pompe *m* puis refoulée dans la bouillotte *h*.

Cette bouillotte est chauffée par la vapeur d'échappement de la machine *b*, de sorte que la solution alcaline s'échauffe et met en liberté l'acide carbonique, qui passe ensuite dans le réfrigérateur d'acide carbonique *i* puis dans le gazomètre *k*.

L'acide carbonique contenu dans le réfrigérateur *i* est refroidi par de l'eau. L'eau de condensation provenant de la réfrigération de l'acide carbonique passe dans le bassin d'alimentation d'eau *l* en traversant la tuyauterie *p*. De même l'eau condensée dans la bouillotte *h* traverse la tuyauterie *n* pour se rendre dans le bassin d'alimentation *l*.

Les gaz chauffés à 50° provenant de la tour d'absorption *f* sont refroidis par de l'eau dans le réfrigérateur *r*. L'eau de condensation provenant de la réfrigération des gaz de la combustion traverse la

tuyauterie *q* pour se rendre dans le bassin d'alimentation *l*.

L'excès de l'eau de condensation destinée à l'alimentation de la chaudière passe par le tuyau *s* pour se rendre dans le bassin de la tour d'absorption *f*.

La solution alcaline débarrassée de ses gaz est aspirée par la pompe *g* dans un long tuyau où elle se refroidit, puis est refoulée dans la partie supérieure de la tour d'absorption *f*.

Un seul foyer et une seule chaudière suffisent donc pour produire tout l'acide carbonique nécessaire à l'absorption toute la chaleur et la vapeur nécessaires pour le fonctionnement de la machine et pour le chauffage de la solution alcaline.

Les cylindres de vapeur et les tiroirs de la machine sont enduits par la solution alcaline que l'on prend directement dans le bassin ou dans un autre appareil.

365.769. — Procédé permettant d'extraire l'ammoniaque de l'eau de gaz.

Par M. AUGUST FILLUNGER.

La présente invention a trait à un procédé pour extraire l'ammoniaque contenue dans l'eau du gaz et consiste à ramener, après refroidissement convenable, l'eau provenant de l'appareil distillatoire dans le laveur de gaz (scrubber [colonne à coke] ou son équivalent) pour être conduite à nouveau, chargée d'ammoniaque fraîche, dans l'appareil de distillation et être ramenée après dégagement de l'ammoniaque nouvellement reçue, dans le scrubber, et ainsi de suite, suivant un cycle continu.

Il faut observer que, dans ce cycle, la teneur en sels ammoniacaux fixes n'augmente pas dans les eaux d'écoulement, de sorte qu'il n'y a pas besoin d'une addition de chaux, addition nécessaire pour la décomposition des sels ammoniacaux fixes. Cette observation fait supposer que les gaz de fours à coke ne contiennent pas de sels ammoniacaux fixes et que ceux-ci commencent au contraire à ne se former par transformation que lors du lavage des gaz à l'eau ordinaire sous l'influence des sels dissous dans l'eau. Si donc l'on n'amène pas d'eau fraîche dans les appareils de lavage, il ne peut y avoir d'augmentation en sels ammoniacaux fixes. En fait, une expérience de contrôle, dans laquelle des gaz de fours à coke furent lavés avec de l'eau distillée, a également prouvé qu'il n'existait pas de sels ammoniacaux.

Les eaux d'écoulement provenant des appareils de

distillation peuvent servir à la circulation pendant des mois sans être enrichies en sels ammoniacaux fixes.

Si, dans ce procédé, l'on emploie, comme d'habitude, pour faire dégager l'ammoniaque contenue dans l'eau du gaz, de la vapeur à une température correspondant à la tension, la quantité de l'eau d'évacuation est augmentée par l'eau contenue dans cette vapeur et par celle provenant de la condensation de celle-ci. La quantité d'eau, augmentant constamment, rendrait nécessaire de laisser écouler une partie de l'eau d'évacuation contenant exclusivement de l'ammoniaque combinée, ce qui produirait naturellement une perte en ammoniaque, ou bien l'on devrait, pour éviter cet inconvénient, distiller avec de la chaux une partie de l'eau venant des appareils à gaz, ce qui serait également désavantageux.

L'invention a trait à un moyen pour empêcher une augmentation de l'eau de lavage par les particules d'eau contenues dans les vapeurs habituelles, ainsi que la dilution de l'eau ammoniacale produite par la condensation. Le but de l'invention peut être atteint de deux manières, suivant que l'on veut employer de la vapeur ordinaire, ou surchauffée, ou sèche. Dans ce dernier cas, c'est-à-dire avec emploi de vapeur surchauffée ou sèche, l'augmentation de l'eau de lavage est empêchée parce que ces vapeurs ne contiennent aucune particule d'eau et que la température plus élevée permet d'obtenir un effet calorifique, plus grand, ce qui rend possible une consommation de vapeur moindre et donne également une quantité moindre d'eau de condensation. Dans ce cas, on peut faire la distillation de l'eau ammoniacale dans les appareils à colonnes usuels à chauffage direct.

Si les circonstances nécessitent que la vapeur soit employée à une température correspondant à sa tension, le but de l'invention peut être atteint, en traitant l'eau ammoniacale dans des appareils à colonnes à chauffage indirect, l'emploi de vapeur surchauffée ou sèche étant, naturellement, également possible, mais plus coûteux.

On met le procédé à exécution en distillant, sans addition de chaux, l'eau du gaz dans un appareil distillatoire d'un genre quelconque, par exemple dans un appareil à colonnes, l'ammoniaque libre se dégageant, tandis que l'eau d'évacuation sortant de l'appareil ne contient que de faibles quantités (0,05 0/0 environ) d'ammoniaque combinée sous forme de sels. Cette eau d'évacuation est pompée sur une tour de refroidissement ou un bâtiment de gra-

duation et est refroidie à la température atmosphérique ou à quelques degrés au-dessous, pour être ensuite, sans autre opération, employée à ruisseler dans le scrubber. Il n'y a pas de pertes dans l'ammoniaque contenu dans l'eau d'évacuation, car cette ammoniaque se trouve exclusivement sous forme non volatile.

L'eau du gaz sortant des scrubbers et enrichie à nouveau est ramenée dans les appareils de distillation pour y être débarrassée de l'ammoniaque libre reçue dans les scrubbers, après quoi elle est employée à nouveau, pour être enrichie, à ruisseler à travers les scrubbers et ainsi de suite, de sorte que c'est une seule et même quantité d'eau du gaz, qui circule continuellement et l'addition de nouvelle eau de lavage paraît superflue. Cette circonstance fait que le présent procédé convient particulièrement aux installations qui manquent d'eau. Comme, en outre, toute l'eau de sortie venant des appareils de distillation est en circulation, la quantité d'ammoniaque qui était jusqu'ici perdue avec l'eau de sortie, que l'on évacuait, est retenue, ou, en d'autres termes, on évite la perte en ammoniaque existant dans les procédés usités jusqu'ici.

Un autre avantage consiste dans l'absence de lait de chaux, dont l'emploi, abstraction faite des frais considérables occasionnés pour se le procurer, offre une série d'inconvénients, en tant que le lait de chaux pompé dans les appareils de distillation occasionne la formation de dépôts solides, rend nécessaire, après une durée de fonctionnement relativement courte, un nettoyage complet des appareils avec suspension temporaire du fonctionnement et nécessite, en outre, pendant la marche, une consommation de vapeur élevée. Comme, de plus, lors de la distillation avec la chaux, l'eau dite d'évacuation sortant de l'appareil doit être amenée dans les bassins de clarification pour y laisser déposer les boues, avant de pouvoir quitter l'installation, ces bassins de clarification doivent être naturellement déblayés de temps en temps et il faut enlever les masses de boue accumulées, ce qui occasionne une élévation notable des frais d'exploitation.

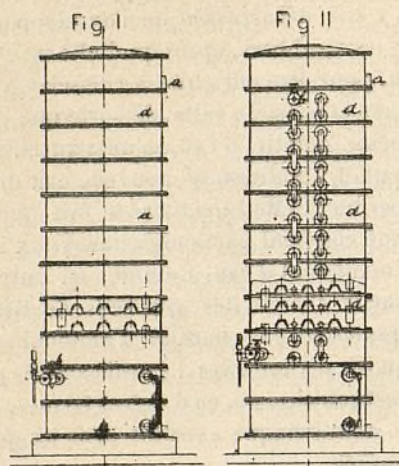
Enfin il semble que l'on évite ainsi les difficultés et même les demandes d'indemnités qu'a eu à supporter jusqu'ici le fabricant pour les eaux d'évacuation clarifiées sortant de l'installation.

Le dessin ci-joint représente, à titre d'exemple, deux formes d'exécution d'appareils employés pour la mise en pratique du présent procédé et :

Fig. 1 représente, en plan et en coupe transver-

sale, un appareil à colonnes à chauffage direct proposé pour l'emploi de vapeur surchauffée, sèche ;

Fig. 2 représente, en plan et en coupe transversale, un appareil à colonnes à chauffage indirect, dans lequel on a en vue l'emploi de vapeur ordinaire, sans toutefois exclure la vapeur surchauffée et sèche, et pouvant également être chauffée directement, en outre du chauffage indirect.



L'appareil à colonnes représenté figure 1 consiste en un certain nombre de cuvettes doubles *d*, dont chacune est pourvue de deux fonds munis d'un ou plusieurs chapeaux et de tubulures de trop-plein.

L'eau ammoniacale ou l'eau du gaz enrichie en ammoniacque est amenée en *a* à la partie supérieure de l'appareil, tandis que la vapeur directe surchauffée pénètre par le bas, en quantité réglable par la valve *b*, chauffe l'eau à la température nécessaire et entraîne avec elle le gaz ammoniacque dégagé.

L'appareil à colonnes représenté en figure 2 est à chauffage indirect. L'eau du gaz enrichie en ammoniacque est amenée en haut de l'appareil, en *a* ; la vapeur arrive par la valve *b* dans la partie supérieure de la colonne dans les serpentins *e* ou autres éléments de chauffage montés dans les cuvettes *d* ; la vapeur peut aussi passer par les chambres de chauffe venues de fonte avec les fonds des cuvettes, de cuvette en cuvette, et s'écoule ensuite, des cuvettes inférieures, vers un purgeur. L'eau ammoniacale est chauffée par la vapeur indirecte à la température que l'en veut. On peut introduire en *c* de la vapeur directe, qui sert purement et simplement à entraîner avec elle les vapeurs d'ammoniacque qui se dégagent ; on n'a donc besoin que de très faibles quantités de vapeur directe.

367.198. — Procédé pour la production de composés azotés,

Par M. OSCAR FREDRIK CARLSON.

On sait que l'azote est absorbé lorsqu'on le fait passer sur un carbure d'un métal alcalino-terreux, notamment sur du carbure de calcium. Le carbure de calcium est à cet effet chauffé à une température de 1.000 à 1.200° C. La température élevée à laquelle il faut porter le carbure de calcium pour que la réaction ait lieu et la difficulté d'établir un récipient convenable pour cet échauffement font que la production du carbure de calcium azoté est très coûteuse.

Aussi bien a-t-on cherché à obtenir la réaction à des températures plus basses par l'addition au carbure d'autres matières, et on s'est servi d'un procédé employant à cet effet une addition de chlorure de calcium ou d'un autre chlorure des métaux alcalins, des métaux alcalino-terreux ou d'autres métaux.

L'emploi du chlorure de calcium a donné de bons résultats techniques. Le carbure azoté ainsi formé a été avantageusement employé comme engrais artificiel. Mais on s'est aperçu que le chlorure de calcium, qui reste dans sa majeure partie inaltéré dans le carbure azoté, absorbe, lorsqu'il est emballé dans des sacs, l'humidité de l'air. Le carbure azoté peut ainsi devenir humide, ce qui ne permet plus de le répandre en poudre sur le sol et peut provoquer la crevaisson des sacs.

On évite tous ces inconvénients en ajoutant, au lieu de chlorure de calcium, du fluorure de calcium ou tout autre fluorure d'un métal alcalin ou alcalino-terreux ou plusieurs fluorures en mélange ; par ce moyen on obtient la réaction désirée à une température de fusion des fluorures, on y ajoute avantageusement du sulfate de calcium anhydrique (du plâtre cuit) ou un autre sulfate d'un métal alcalin ou alcalino-terreux.

Une addition de 5 à 30 parties de spath-fluor à 100 parties de carbure de calcium avec ou sans addition d'un des sulfates ci-dessus indiqués a donné d'excellents résultats.

367.917. — Nouveau procédé de décoloration des extraits tanniques,

Par M. LORENZO DUFOUR.

La présente invention a pour objet un nouveau procédé de décoloration des extraits tanniques consistant à traiter ces extraits par un mélange constitué par l'acide hypophosphoreux et phosphoreux ou

bien par un hypophosphite ou phosphite d'une base quelconque, avec de l'acide sulfureux, ou bien avec des sulfites, des bisulfites, des hypophosphites d'une base quelconque seuls ou avec l'addition de formaldéhyde.

Ayant remarqué qu'un mélange constitué d'un hypophosphite et d'un sulfite dans une solution acide, soit d'un mélange d'acide hypophosphoreux et phosphoreux avec l'acide sulfureux possédait des propriétés réduisantes et décolorantes remarquables, on a pensé d'appliquer cette propriété à la décoloration des extraits tanniques.

Il a de même été observé que l'addition de formaldéhyde à ce mélange augmentait de beaucoup les propriétés réduisantes et la stabilité et que l'échauffement de ce mélange jusqu'à un certain degré favorisait la réaction complète.

Les proportions du mélange qui ont paru les plus convenables sont : d'une partie d'hypophosphite et de quatre à cinq parties de sulfite ou de bisulfite, avec l'addition d'un acide quelconque en quantité nécessaire pour déplacer l'acide sulfureux et avec l'addition éventuelle de formaldéhyde que l'on veut décolorer.

Premier exemple : si à 1.000 kilogrammes d'extrait de quebracho à 25° Bé chauffés de façon à les rendre fluides on ajoute, en mélangeant bien, 3 kilogrammes d'hypophosphite de soude et 15 kilogrammes de bisulfite de soude, dissous dans une petite quantité d'eau, et si on y ajoute puis 5 kilogrammes d'acide sulfurique à 40° Bé, et si, après avoir bien mélangé, on chauffe le tout pendant quelques heures à 60°-80° on aura une très forte décoloration ;

Deuxième exemple : si à 1.000 kilogrammes d'extrait d'écorce de Mangrove à 25° Bé on ajoute, en mélangeant bien, 5 kilogrammes d'hypophosphite de soude et 20 kilogrammes de bisulfite de soude, dissous dans une petite quantité d'eau, et si, à ce mélange, on ajoute puis 7 kilogrammes d'acide sulfurique à 40° Bé et 5 kilogrammes de formaldéhyde, et si après que le tout a été bien mélangé et chauffé entre 85°-100°, pendant quelques heures, on aura une notable décoloration.

Tels que ces deux extraits, on pourra traiter tous les autres extraits pour le tannage ; il suffit à cet effet de varier la quantité du décolorant et le degré d'échauffement selon les propriétés particulières de l'extrait à décolorer.

367.199. — Procédé pour la fabrication de peroxyde d'hydrogène,

Par M. RICHARD WOLFFENSTEIN.

La préparation du peroxyde d'hydrogène en faisant agir de l'acide carbonique sur du peroxyde de baryum est décrit par Duprey (*Comptes rendus*, 55.736) et par Balard (*Comptes rendus*, 55.738).

D'après les indications de ces auteurs, on opère de manière qu'on introduit du peroxyde de baryum en petites quantités dans de l'eau, traversée par un courant rapide d'acide carbonique, de sorte que l'acide carbonique est toujours en excès par rapport au peroxyde de baryum. Les auteurs mentionnent eux-mêmes qu'en opérant ainsi on ne peut obtenir qu'une solution diluée de peroxyde d'hydrogène et que, pour obtenir des dissolutions plus concentrées, on doit séparer la dissolution par la filtration du carbonate de baryum qui s'est formé, et qu'on doit introduire des nouvelles quantités de peroxyde de baryum dans la dissolution filtrée contenant du peroxyde d'hydrogène.

En renouvelant ces travaux, les indications de Duprey ont été trouvées exactes. La décomposition est en réalité très imparfaite, de sorte que l'application industrielle du procédé devient impossible.

L'imperfection du procédé de Duprey s'explique probablement par le fait qu'après l'introduction d'une certaine quantité de peroxyde de baryum dans la dissolution aqueuse sursaturée d'acide carbonique, il s'y forme du bicarbonate soluble de baryum qui se transforme, à la rencontre de nouvelles quantités de peroxyde de baryum, en carbonate insoluble de baryum et que ce dernier se dépose solidement sur le peroxyde de baryum et l'enveloppe de manière telle qu'il devient inaccessible à l'action de nouvelles quantités d'acide carbonique.

Or, il a été constaté que la transformation de peroxyde de baryum en peroxyde d'hydrogène à l'aide d'acide carbonique, peut devenir une réaction presque quantitative si, au lieu de maintenir l'acide carbonique en excès, on opère avec un excès de peroxyde de baryum. Il se forme alors, comme il a été constaté, du percarbonate de baryum, une nouvelle combinaison relativement constante ; quand on opère ainsi, aucun dépôt étranger ne se forme sur le peroxyde de baryum et ne l'enveloppe ; tout le peroxyde de baryum se transforme au contraire en percarbonate de baryum. Sous l'action ultérieure de nouvelles quantités d'acide carbonique il se produit alors une décomposition ultérieure du percarbonate.

de baryum, qui s'était formé en carbonate de baryum et en peroxyde d'hydrogène, probablement avec la formation préalable de bipercarbonate de baryum soluble dans l'eau.

La transformation entière s'opère donc en plusieurs phases, qui sont même temporairement séparées d'une façon générale, de sorte qu'on peut suivre analytiquement les réactions. Extérieurement ce procédé diffère de celui de Duprey en ce qu'avec le nouveau mode de travail, on opère d'abord dans de la dissolution alcaline, tandis que suivant les indications de Duprey, la réaction acide de l'acide carbonique domine dès le commencement dans son procédé.

Le procédé pour obtenir le peroxyde d'hydrogène en passant par le percarbonate de baryum, consiste principalement en ce qu'on opère de manière que la dissolution reste d'abord alcaline et ne devient acide que lorsqu'on veut obtenir du peroxyde d'hydrogène par la décomposition du percarbonate de baryum. Il faut donc régler en conséquence la vitesse d'introduction de l'acide carbonique; il devient par exemple nécessaire d'introduire plus lentement l'acide carbonique quand on opère dans la dissolution très fortement étendue, parce que l'eau absorbe une certaine quantité d'acide carbonique et ferait ainsi arriver à la réaction acide du mélange, si l'introduction était trop accélérée.

Quand on opère au contraire dans de la dissolution concentrée, dans laquelle l'acide carbonique ne se trouve en présence que de l'oxyde de baryum ou du peroxyde de baryum à réaction basique, l'introduction peut se faire vite. L'introduction d'acide carbonique dans un mélange de peroxyde de baryum et d'eau, ne fait donc pas directement obtenir un résultat favorable, il est au contraire essentiel qu'on observe les conditions déjà indiquées.

367,316. — Procédé pour la fabrication d'acide formique concentré avec des formiates.

CHEMISCHE FABRIK GRUNAU LANDSHOFF.

Quand on décompose les formiates par des acides forts, une destruction partielle d'acide formique se produit; en chauffant par exemple du formiate de soude avec de l'acide sulfurique concentré on perd jusqu'à 45 p. 100 d'acide formique et en employant de l'acide phosphorique de 90 p. 100 on perd jusqu'à 33 p. 100 d'acide formique. Il est connu qu'on peut parer à cette décomposition en faisant agir l'acide

sulfurique sur un mélange d'acide formique et de formiate de soude.

Mais on arrive aussi au même résultat par l'emploi des sels acides d'acides forts. En employant par exemple du formiate de soude on opère de manière qu'on mélange intimement 100 parties de formiate de soude du commerce avec 200 parties de bisulfate de soude (90 p. 100) finement pulvérisé et qu'on chauffe le mélange dans une cornue qui est de préférence pourvue d'un agitateur. La distillation fait passer de l'acide formique et cela de suite à une concentration de 97 à 98 p. 100. La cornue retient une poudre friable de sulfate de soude anhydre; on peut par conséquent renoncer à l'emploi d'un agitateur, tandis qu'en appliquant le procédé ci-dessus mentionné sans l'emploi d'un agitateur on obtient un gâteau plus ou moins solide de sulfate. Un autre avantage du nouveau procédé consiste dans l'emploi du bisulfate de soude peu coûteux à la place de l'acide sulfurique très concentré ou d'acide sulfurique anhydre. Enfin on obtient la double quantité de sulfate.

367,449. — Procédé pour la solidification du pétrole ou d'autres huiles minérales et la transformation en savon de l'hydrocarbure solidifié.

Par M. VICTOR KUESS.

Pour solidifier le pétrole ou d'autres huiles minérales, il faut avant tout transformer le pétrole, hydrocarbure non oxydable, en un hydrocarbure oxydable.

En saponifiant un corps animal saponifiable et un corps végétal saponifiable, à parties égales en présence du pétrole, ce dernier est fortement attaqué et devient facile à transformer.

On peut admettre, à titre d'exemple, que l'on opère sur 100 litres de pétrole.

On prend 10 kilogrammes d'un corps animal saponifiable et 10 kilogrammes d'un corps végétal saponifiable, on fond l'ensemble et on verse dans les 100 litres de pétrole.

D'autre part on dissout à chaud 9 kilogrammes de potasse caustique commerciale dans 24 litres d'eau; on verse cette lessive dans le mélange précédent et on remue jusqu'à ce que la masse devienne assez compacte, puis on laisse reposer un ou deux jours.

On dissout à chaud, dans un peu d'eau, de l'acide borique du borate de soude (borax) ou tout autre dérivé du bore, à raison de 2 à 5 0/0 de la pâte à

traiter, et on fond la pâte sur un feu doux en versant préalablement dans le récipient la solution indiquée ci-dessus. On retire du feu et on verse dans des formes ou moules. La pâte est d'autant plus dure qu'on a mis une plus grande proportion d'acide borique ou d'autres dérivés du bore.

Si on veut obtenir du savon mousseux, on confectionne une lessive formée de soude et de potasse caustiques à parties égales marquant au pèse-lessive environ 48°B. On fait cuire la pâte dans cette lessive, en ajoutant de l'huile de coprah à raison de 5 0/0 de la pâte à traiter. On cuit le tout pendant 24 heures dans un bain-marie à pression à une température de 110 à 115°C. On retire la masse et on laisse refroidir. Le savon se forme à la partie supérieure en gardant environ 33 0/0 d'eau en tout et laissant déposer le surplus de l'eau dans laquelle se trouve l'excès de soude et de potasse caustiques.

- 376.124. Serpek. — Procédé de fabrication des composés azotés de l'aluminium.
 367.198. Carlson. — Procédé pour la production de composés azotés.
 367.199. Wolfenstein. — Procédé pour la fabrication de peroxyde d'hydrogène.
 367.224. Lozach. — Procédé pour préserver le bois contre le fendillage et la pourriture.
 367.316. Chemische Fabrik. — Procédé pour la fabrication de l'acide borique concentré avec des formates.
 367.376. Gaillard. — Appareil pour la concentration de l'acide sulfurique.
 367.502. Chemische Fabrik. — Procédé de fabrication des produits cyanogènes à partir des vinasses.
 367.399. Despaz. — Procédé pour donner au corps un pouvoir lumineux durable.
 367.431. Badische Anilin. — Production de colorants sulfurés teignant sur cuve.
 367.504. Farbenfabriken. — Production de nouvelles matières colorantes monoazoïques teignant sur mordant.
 367.320. Emery Pneumatic. — Produit propre au graissage.
 367.449. Kuiss. — Procédé pour la solidification du pétrole ou d'autres huiles minérales et la transformation en savon de l'hydrocarbure solidifié.
 367.472. Dessau. Composé formé de gommages de certaines sapotacées et son procédé de fabrication.
 367.350. Wolf. — Filtre à sable.

- 367.434. Funke. — Pressoir pour purifier les liquides et plus spécialement le lait.
 367.454. Kolhl. — Procédé de tannage rapide.
 367.524. Badische Anilin. — Production d'hydrosulfites stables.
 367.526. Badische Anilin. — Production d'un colorant bleu.
 367.537. Stern. — Procédé de fabrication de fusées.
 367.548. Dobbs. — Machine pour la formation de la poudre en grains polygonaux.
 367.648. Goldenberg. — Poudre sèche pour nettoyer les planchers parquets et tapis et absorber la poussière.
 367.556. Hulot. — Combinaison d'un support rugueux avec une pâte susceptible de devenir consistante tout en restant flexible.
 367.728. Chemische Fabrick. — Procédé de fabrication d'hydrate d'aluminium et d'aluminates.
 367.756. Rinnian. — Procédé pour la fabrication de combinaisons d'alumine.
 367.861. Bran. — Procédé pour séparer la gulcine de l'alumine et du fer par des acides et sels acides en particulier de l'acide carbonique et des bicarbonates alcalins.
 366.872. Farbenfabriken. — Procédé de préparation des acides dialcopolbarbituriques.
 367.709. Badische. — Fabrication de nouveaux produits de condensation.
 367.739. Badische. — Production de nouveaux colorants sulfurés teignant sur cuve.
 367.772. Kalle. — Procédé de préparation d'une matière colorante sulfuré rouge.
 367.853. Andersen. — Procédé et préparation pour enlever d'une surface quelconque les couleurs à l'huile ou la laque ou les couches analogues.
 367.740. Behr. — Fusée de jour ou de nuit pour signaux à longue distance.
 367.693. Ephram. — Procédé pour former des objets en caoutchouc.
 367.836. Ekert. — Procédé de préparation d'une composition destinée à servir comme matière de remplissage ou de garniture comme isolant.
 367.752. Rivière. — Procédé et appareil pour la rectification des glycérines brutes de toutes provenances et des lessives glycérineuses et le traitement des sous produits de distillerie.

Le directeur-gérant : Bernard TIGNOL

LAVAL. — IMPRIMERIE L. BARNÉOUD ET C^{ie}.

TABLE ALPHABÉTIQUE

- Acide acétique.** — Fabrication de l'acide acétique, 167.
Acétone. — Dosage de l'acétone, 185.
Acide azotique. — Préparation de l'acide azotique, 42.
Acide carbonique. — Appareil générateur d'acide carbonique, 22. — Emploi de l'acide carbonique liquide pour l'extraction des huiles, 42. — Fabrication de l'acide carbonique, 341.
Acide chlorhydrique. — Fabrication de l'acide chlorhydrique au moyen du chlorure de magnésium, 144.
Acides disulfoniques. — Préparation d'acides disulfoniques, 113.
Acide formique. — Fabrication de l'acide formique, 346.
Acides gras. — Préparation d'un mélange d'acides gras, 44. — Sur les acides gras de la lichitine, 102. — Production de produits de substitution moniodés d'acides gras supérieurs, 196.
Acide iodhydrique. — Préparation rapide des solutions d'acide iodhydrique, 134.
Acide monopersulfurique. — Acide monopersulfurique de Caro, 135.
Acide oxalique. — Fabrication des oxalates et de l'acide oxalique, 197.
Acide sulfurique. — Chambre pour la fabrication de l'acide sulfurique, 20. — Procédé de fabrication de l'acide sulfurique, 61. — Concentration de l'acide sulfurique, 115. — L'industrie belge de l'acide sulfurique, 173. — Dosage de l'acide sulfurique par la benzidine, 264. — Epuration de l'acide sulfurique, 276.
Acide tartrique. — Dosage de l'acide tartrique, 36.
Air. — Fabrication de combinaisons azotées de l'air, 87. — Liquéfaction de l'air, 115. — Liquéfaction de l'air et obtention de l'oxygène, 137.
Air confiné. — Purification de l'air confiné, 276.
Albâtre. — Déshydratation de l'albâtre, 238.
Albumine. — Albumine de sang, 211.
Alcool. — Dénaturation de l'alcool, 160.
Alcool éthylique. — Préparation synthétique de l'alcool éthylique, 141. — Déshydratation de l'alcool éthylique, 334.
Alcool méthylique. — Détermination de l'alcool méthylique, 15.
Aldéhydes-hydrosulfites. — Préparation des aldéhydes-hydrosulfites, 164.
Alliages métalliques. — La production d'étincelles par alliages métalliques, 80.
Alliages pyrophoriques. — Alliages pyrophoriques, 186.
Alumine. — Extraction de l'alumine dans la bauxite, 143.
Aluminium. — Alliage d'aluminium, 80.
Amidon. — Préparation d'un amidon, 139.
Ammoniaque. — Perfectionnements dans la production synthétique de l'ammoniaque, 52. — Sur le dosage de l'ammoniaque dans les eaux par le réactif de Nessler, 238. — Extraction de l'ammoniaque, 342.
Antipyrine. — Dosage de l'antipyrine, 15.
Appareils catalytiques. — Appareils catalytiques, 190.
Arsenic. — Sur la présence de l'arsenic dans les glycerines dites pures, 78.
Azote. — L'exploitation de l'azote de l'air, 135.
Azote atmosphérique. — L'azote atmosphérique, 42.
Bauxite. — Traitement des mélanges de bauxite et de sulfate alcalin en vue de leur transformation en alumine et en composés alcalins sulfureux, 269.
Benzines chlorées. — Les benzines chlorées comme dissolvants des résines, 80.
Beurre de karité. — Note sur le beurre de karité, 185.
Bicarbonates. — Fabrication des bicarbonates alcalins, 247.
Bière. — Débit de la bière et l'hygiène, 334.
Bisulfure de carbone. — Obtention du bisulfure de carbone, 24.
Bitume. — Bitume synthétique, 220.
Bleu de méthylène. — Emploi du bleu de méthylène, 136.
Bleu d'outremer. — Sur le bleu d'outremer, 78, 97.
Bleu de Prusse. — Le bleu de Prusse, 147.
Bois. — Procédé pour calfeutrer le bois pour l'imprégner ou le teindre, 89. — Procédé d'imprégnation du bois, 113. — Appareil mobile pour la distillation du bois, 161. — Imprégnation du bois, 166. — Durcissement du bois, 169.

- Brome.** — La production du brome en 1904, 214.
- Bromoforme.** — Préparation électrolytique du bromoforme, 237.
- Bromure de potassium.** — Analyse du bromure de potassium pharmaceutique, 159.
- Cadmium.** — Sur le dosage du cadmium, 160.
- Camphre.** — Le camphre synthétique industriel, 199, 253. — Fabrication du camphre à partir de l'isobornéol, 289.
- Caoutchouc.** — Fabrication de solutions de caoutchouc aqueuses, 86. — Procédé de dévulcanisation du caoutchouc, 90. — Traitement des laits ou sucs laticifères de caoutchouc, 163. — Matière élastique analogue au caoutchouc et sa fabrication, 267. Production synthétique du caoutchouc, 291.
- Caoutchouc brut.** — Analyse du caoutchouc brut, 99.
- Carbonate de baryte.** — Fabrication du carbonate de baryte, 18.
- Carbonate de potasse.** — Fabrication du carbonate de potasse, 18.
- Carbonate de soude.** — Fabrication du carbonate de soude, 18.
- Carbure de calcium.** — Sur les usages du carbure de calcium et de l'acétylène, 135.
- Celluloïd.** — Traitement des déchets de celluloïd, 46. — Fabrication du celluloïd ininflammable, 217. — Fabrication d'une substance plastique ininflammable remplaçant le celluloïd, 243. — Fabrication des matières analogues au celluloïd, 253. — Fabrication de produits semblables au celluloïd, 290.
- Cellulose.** — Solutions de celluloses applicables à la fabrication de fils artificiels, 270. — Conversion de la cellulose de bois en sucre fermentescible, 281.
- Cérium.** — Sur la séparation du thorium et du cérium au moyen de sulfate de sodium, 44.
- Céruse.** — Préparation de la céruse, 334.
- Charbons artificiels.** — Préparation des charbons artificiels, 196.
- Chaux.** — Emploi de la chaux azotée, 334.
- Chimie.** — Impérialisme et individualisme en chimie, 158.
- Chimie appliquée.** — Le VI^e Congrès international de chimie appliquée, 207, 262.
- Chlorates alcalins.** — Fabrication électrolytique des chlorates alcalins, 107.
- Chlore.** — Traitement du chlore, 31. — Fabrication du chlore par électrolyse, 117. — Préparation de combinaisons du chlore, 191.
- Chloroforme.** — Préparation électrolytique du chloroforme, 237.
- Chloroacétanilides.** — Fabrication de chloroacétanilides, 320.
- Chlorure d'azotyle.** — Préparation du chlorure d'azotyle, 78.
- Chlorure de chaux.** — Sur la formation et la constitution du chlorure de chaux, 185.
- Chlorure de sodium.** — Sur le dosage du chlorure de sodium dans les jaunes d'œuf, 212. — Conservation des chlorures de sodium, 237.
- Ciment Portland.** — La fabrication moderne du ciment de Portland, 122, 225.
- Citral.** — Préparation du citral hydrolysé, 250.
- Cocaine.** — Sur le formiate de cocaïne, 78. — Nouvelle réaction de la cocaïne, 266.
- Coke.** — Fabrication du coke en Chine, 333.
- Colle.** — Une nouvelle colle liquide, 265.
- Colorants sulfureux.** — Procédé de fabrication de colorants sulfureux bruns, 84. — Production de colorants sulfureux allant du jaune à l'orange, 85.
- Combustibles liquides.** — Les combustibles liquides, 44.
- Composés azotés.** — Production de composés azotés, 334.
- Composés nitrés.** — Réduction des composés nitrés par les solutions alcalines stanneuses, 305.
- Construction chimique.** — Les éléments de la construction chimique, 212.
- Copal.** — Action des phénols et du naphthalène sur les copals, 265. — Extraction du copal, 321.
- Corps gras.** — Sur la rancidité des corps gras, 151.
- Couleurs.** — L'industrie des couleurs et des vernis en 1904, 133. — Industrie des couleurs et des vernis en 1905, 300.
- Crème de tartre.** — Extractions de la crème de tartre des mares de raisin, 29.
- Cuir.** — Imperméabilisation du cuir à dessus, 14. — Fabrication d'un produit pour l'imprégnation du cuir, 224.
- Cuir artificiel.** — Cuir artificiel et son procédé de fabrication, 195.
- Cuivre.** — Préparation électrolytique directe du cuivre pur, 87. — Sur l'emploi du cuivre comme excitateur dans l'appareil Marsh, 133. — Dosage iodométrique du cuivre, 265. — Mines de cuivre et les pyrites en Norvège en 1905, 306.
- Cyanogène.** — Production synthétique du cyanogène, 52.
- Cyanamide.** — Dosage de la cyanamide, 186.
- Dahomey.** — Production du sol du Dahomey, 296.
- Dextrine.** — Appareil d'humidification de la dextrine, 275.
- Diamidophénol.** — Application du diamidophénol en liqueur acide, 334.
- Eaux.** — De l'influence de la composition des eaux sur la saccharification, 103. — La stérilisation de l'eau, 136.
- Electricité.** — Les progrès de l'incandescence par l'électricité, 305.
- Empois.** — Influence des acides dans la liquéfaction des empois, 304.

- Emulsions aqueuses.** — Préparation des émulsions aqueuses consistantes, 222.
- Encre.** — Matière colorante pour encres d'imprimerie, 90.
- Engrais azotés.** — La fabrication, synthétique des engrais azotés, 9. — Les engrais azotés et leur synthèse, 65.
- Engrais chimiques.** — La consommation des engrais chimiques en Autriche-Hongrie, 103.
- Essence.** — Sur l'essence de rue, 212.
- Étain.** — Préparation de combinaisons de l'étain, 191.
- Ethers.** — Préparation des éthers de l'isobornéol au moyen du chlorhydrate, 287.
- Ether menthylsalicylique.** — Fabrication de l'éther menthylsalicylique, 111.
- Explosifs.** — Perfectionnements aux explosifs chloratés, 142. — Enveloppement des charges d'explosif, 240. — Fabrication d'explosifs à base de nitroglycérine, 245. — Fabrication d'explosifs de haute sûreté, 286.
- Explosif et son emploi,** 339.
- Exposition de Saint-Louis.** — Note sur l'exposition de Saint-Louis, 160.
- Extraits tannants.** — Décoloration des extraits tannants, 224.
- Extraits tanniques.** — Décoloration des extraits tanniques, 344.
- Farines.** — Blanchiment des farines, 185.
- Fer.** — Séparation du fer d'avec le manganèse, 238. — Emaillage du fer, 260.
- Fermentation.** — La fermentation, 237.
- Fluorure de bore.** — Sur un nouveau composé : le fluorure de bore, 103.
- Formaldéhyde.** — Sur la formaldéhyde et ses réactions, 136. — Production de formaldéhyde gazeuse, 314.
- Formiates.** — Mode de préparation des formiates, 220. — Fabrication des formiates, 321.
- Four.** — Four continu de fusion à induction, 316.
- Four électrique.** — Four électrique, 317. — Four de fusion électrique, 317.
- Gaz.** — Le gaz, 134. — La fabrication du gaz à l'eau carburé, 185. — Séparation des gaz composant un mélange gazeux, 194. — La température de la flamme, 265. — Epuration des gaz, 271. — Gaz rares des sources thermales, 304. — Les progrès de l'incandescence par le gaz, 305.
- Gisements.** — Gisements miniers à Bornéo, 306.
- Gomme Dammar.** — Gomme Dammar noire d'Assam, 160.
- Gomme arabique.** — La gomme arabique, 80.
- Graisses.** — Formules de graisse, 104. — Graisses extractives, 135. — Blanchiment des graisses, 315.
- Graisses contenues dans les eaux grasses,** 337.
- Graisses consistantes.** — Graisses consistantes à base de suint, 158.
- Graphite.** — Le graphite dans l'Iade, 211.
- Houille.** — Conférence sur la houille, 185.
- Huiles.** — Huiles proposées comme types pour la consommation, 16. — Extraction de l'huile contenue dans les matières oléagineuses, 17. — L'oxydation des huiles, 158. — Blanchiment des huiles, 315.
- Huile et cuir de crocodile.** — Huile et cuir de crocodile, 106.
- Huiles diverses.** — Epuration chimique d'huiles diverses, 50.
- Huiles essentielles.** — Revue des travaux récents sur les huiles essentielles, 132, 178, 204.
- Huile de fève chinoise.** — L'huile de fève chinoise, 106.
- Huiles de fusel.** — Production d'huiles de fusel et de ses composants, 284.
- Huile de graissage.** — Huile de graissage ne dégageant aucune odeur en brûlant, 279.
- Huile de maïs.** — Sur l'huile de maïs, 136.
- Huiles minérales.** — Exportations d'huiles minérales américaines, 79. — Préparation d'huiles minérales à émulsion facile, 309.
- Huiles d'olive.** — Caractérisation dans les savons des huiles d'olive extraites au sulfure de carbone, 78.
- Hydrates alcalins.** — Fabrication d'hydrates alcalins, 27.
- Hydrocarbures.** — Les hydrocarbures et la loi des proportions multiples, 102. — Fabrication d'hydrocarbures, 237. — Deshydrogénation partielle des hydrocarbures, 279.
- Hydrosulfites-formaldéhydes.** — Production d'hydrosulfites-formaldéhydes, 189.
- Hydruure de calcium.** — Fabrication de l'hydruure de calcium, 308.
- Hypochlorites alcalins.** — Préparation des hypochlorites alcalins, 49.
- Indicateur.** — Un nouvel indicateur, 136.
- Indigo.** — Préparation d'un indigo immédiatement soluble, 268.
- Industrie chimique.** — L'industrie chimique au Portugal, 201. — Filtre à gaz dans l'industrie chimique, 334.
- Ionone.** — Préparation d'ionone, 251.
- Isolants.** — Les isolants pour tuyauteries de vapeur, 305.
- Jus de diffusion.** — Sur l'acidité des jus de diffusion, 237.
- Karité.** — Traitement de certaines huiles notamment celle du karité, 249.
- Kératine.** — Procédé de traitement de la kératine, 217.
- Lait.** — Modifications chimiques se produisant dans le lait aigri, 42.
- Lait concentré.** — Sur la préparation du lait concentré, 211.
- Laque.** — Sur la laque du Japon, 78. — Production de laques, 84. — Fabrication d'une matière colorante appropriée à la préparation des laques, 241.

- Lécithine.** — Fabrication d'un produit contenant de la lécithine, 240.
- Levure.** — Action de l'aldéhyde formique sur diverses variétés de levure, 135.
- Liège.** — Liège artificiel, 246.
- Lithopone.** — Fabrication du lithopone stable à la lumière, 244.
- Mastic.** — Mastic pour tuyauteries d'acides, 334.
- Matacrésol.** — Sur les coumarines du matacrésol, 186.
- Matières alimentaires.** — Matières alimentaires pour animaux, 334.
- Matières colorantes.** — Analyse des matières colorantes, 16. — Matières colorantes dérivées de la quinoïdine, 78.
- Matières fermentescibles.** — Sur le dosage des matières fermentescibles contenues dans les grains, 159.
- Médicaments.** — Nouveaux médicaments, 159.
- Métanitroxylène.** — Nitration du métanitroxylène symétrique, 303.
- Métaux alcalins.** — Sur le point d'ébullition des métaux alcalins, 102.
- Méthode de réduction.** — Sur une méthode de réduction, 160.
- Minerais.** — Traitement des minerais complexes de zinc, 139. — Le prix des minerais rares, 213.
- Minium.** — Falsification du minium, 160.
- Monosilicate.** — Fabrication perfectionnée de monosilicate de sodium cristallisé, 320.
- Monoxyde de silicium.** — Production du monoxyde de silicium, 215.
- Moûts de raisins.** — Désulfitage au moyen de l'ozone des moûts de raisins, 193.
- Musc.** — Le principe odorant du musc naturel, 212.
- Nitrates.** — Recherches sur la réduction électrolytique des nitrates, 42. — Nitrates de l'air, 156.
- Nitrate d'ammoniaque.** — Fabrication de matières explosives au nitrate d'ammoniaque, 140.
- Nitrate de soude.** — L'entente des producteurs de nitrate de soude, 158. — Le nitrate de soude dans les conserves de viande, 159.
- Nitrate de thorium.** — Abaissement de prix du nitrate de thorium, 79. — Fabrication du nitrate de thorium, 323.
- Nitrite.** — Recherche sur la réduction électrolytique des nitrites, 42.
- Nitro.** — Sur un nouveau degré de réduction du groupe nitro, 265.
- Nitro-cellulose.** — Fabrication du nitro-cellulose, 339.
- Nitroglycérine.** — Fabrication de la nitroglycérine, 313.
- Outremer.** — Sur l'outremer, 102. — L'outremer, 328.
- Outremer borique.** — Sur l'outremer borique de Knap, 304.
- Oxydes d'antimoine.** — Fabrication des oxydes d'antimoine, 163.
- Oxygène.** — Fabrication de l'oxygène par l'air liquide, 5.
- Production d'oxygène par l'action d'un liquide, 43.
- Oxyliquit.** — L'oxyliquit, 213.
- Ozone.** — Générateur d'ozone, 21.
- Ozoniteur électrique.** — Ozoniteur électrique, 58.
- Peau.** — Gonflement de la peau, 43. — Teinture et sécrétage des peaux, 60.
- Peinture.** — Solidité des peintures aux intempéries et de l'efficacité de leur protection contre la rouille, 43.
- Peroxydes.** — Purification des peroxydes, 141. — Préparation des peroxydes, 165. — Fabrication de peroxydes riches de magnésium et de zinc, 252.
- Peroxyde d'hydrogène.** — Préparation électrolytique du peroxyde d'hydrogène, 110. — Fabrication du peroxyde d'hydrogène, 345.
- Peroxyde de plomb.** — Nouveau procédé sur la préparation du peroxyde de plomb, 212.
- Pétrole.** — L'odeur des pétroles, 160, 185, 211. — Teneur en soufre des pétroles commerciaux, 265. — La production mondiale du pétrole en 1903, 42. — Solidification du pétrole, 346.
- Pétrole brut.** — Production du pétrole brut à Bakou, 42.
- Phénylforme.** — Phénylforme, 334.
- Phosphates.** — Fabrication des phosphates bi-basiques, 168.
- Phosphore.** — Etude sur la préparation du phosphore, 13. — Remarques sur la préparation du phosphore, 14. — Convention pour interdire l'emploi du phosphore blanc, 334.
- Photographie.** — Sur une nouvelle méthode photographique, 103.
- Photographie des couleurs.** — Principes sur lesquels on peut fonder la photographie des couleurs, 266.
- Photographie interférentielle.** — Remarques générales sur la photographie interférentielle, 266.
- Photographie des rayons infra-rouges.** — Sur la photographie des rayons infra-rouges, 266.
- Platine.** — Sur l'attaque du platine par l'acide sulfurique, 237. — Exportation du platine russe, 334.
- Plumes.** — Plumes en tantale, 334.
- Produits chimiques.** — L'usine de produits chimiques d'Abono, 135.
- Produits résineux.** — Fabrication de produits résineux au moyen des huiles résineuses, 253.
- Propenal.** — Sur le propenal, 265.
- Protosal.** — Le protosal, 135.
- Pseudoionone.** — Préparation du pseudoionone hydrolysée, 251.
- Pyramidon.** — Dosage du pyramidon, 15.
- Radium.** — Surfaces à radium et leur procédé de préparation, 81. — Actions chimiques du radium, 238.
- Réaction Nessler.** — Réaction Nessler, son étude, sa valeur dans le dosage de l'ammoniaque des eaux, 305.

- Récipients étamés.** — Sur l'analyse des récipients étamés, 15.
- Résines exotiques.** — Les résines exotiques, 74. — Les résines exotiques, 93.
- Rouille.** — La formation de la rouille, 105.
- Ruban.** — Rubans pour machines à écrire, 334.
- Sable du Paprika.** — Sur la teneur en sable du Paprika, 16.
- Savons.** — Caractérisation dans les savons des huiles d'olives extraites au sulfure de carbone, 78.
- Savon (poudre).** — Poudre de savon au silicate de soude, 79. — Sur l'analyse des savons, 186. — Procédé de fabrication d'un savon sec à base de colophane et de soude, 216. — Huiles propres à la fabrication du savon, 306.
- Savon de toilette.** — Savon de toilette au riz, 79.
- Savon vert.** — Savon vert, 79.
- Scories.** — Sur la composition des scories Thomas, 152.
- Sel de cuivre.** — Les sels de cuivre dans l'eau, 158.
- Sels doubles.** — Fabrication de sels doubles de lactate d'antimoine, 112. — Procédé de fabrication d'un sel double de la théobromine-baryum facilement soluble, 218.
- Sels neutres.** — Sels neutres obtenus par la combinaison de l'orthoxyquinoline, 307.
- Soufre.** — Extraction du soufre des terres, 46. — Elimination du soufre, 237. — Fabrication de la fleur de soufre, 254.
- Suifs.** — Le titre des suifs, 15. — Le suif de poisson dans la fabrication du savon, 104.
- Statistique mondiale.** — Statistique mondiale de 1904, 42.
- Sucre.** — Dosage du sucre dans les urines pauvres en glucose, 237.
- Sulfate d'alumine.** — Séparation du sulfate d'alumine des silicates d'alumine, 267.
- Sulfate cuivrique.** — Dépuration du sulfate cuivrique, 187.
- Sulfate de potasse.** — Séparation du sulfate de potasse des silicates d'alumine, 267.
- Sulfate de zinc.** — Fabrication de sulfate de zinc, 27.
- Sulfite.** — Préparation de lessives de sulfite à haute teneur, 273.
- Sulfures.** — Action des sulfures sur les nitroprussiates, 334.
- Tannage.** — Tannage rapide, 347.
- Tannin.** — Dosage du tannin dans les matières tannantes, 265. — Emploi de la poudre de peau chromée dans l'analyse des tannins, 304.
- Tantale.** — Propriétés du tantale, 103.
- Température.** — Régulateur de température, 103.
- Terbium.** — Poids atomique du terbium, 185.
- Tétrachlorure de carbone.** — Le tétrachlorure de carbone comme dissolvant industriel des graisses, 43. — Appareil pour la fabrication du tétrachlorure de carbone, 55. — Sur le mélange du tétrachlorure de carbone à la benzine pour la rendre ininflammable, 105.
- Textile.** — Industrie des textiles en Italie, 156.
- Thermoléomètre.** — Le thermoléomètre, 38.
- Thionaphtène.** — Préparation de dérivés du thionaphtène, 314.
- Thorium.** — Séparation du thorium, 44.
- Truffe.** — Conserve de truffe teinte artificiellement, 103.
- Vapeur surchauffée.** — Emploi de la vapeur surchauffée, 194.
- Vernis.** — L'industrie des couleurs et des vernis en 1904, 32. — L'industrie des couleurs et des vernis en 1905, 300. — Blanchiment des vernis à l'alcool, 334.
- Viandes.** — Conservation des viandes par l'iode, 293.
- Vin.** — Vases vinaires et conservation du vin, 237. — Plâtrage et phosphatage des vins, 265.
- Zamphène.** — Le zamphène, 42.
- Zinc.** — Peinture à l'huile au blanc de zinc, 312.