

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° 208

TOME XVIII

AVRIL 1907

BERTHELOT

La science chimique a été particulièrement éprouvée depuis le commencement de cette année. Après la mort de Moissan, de Mendéléeff, il nous faut déplorer aujourd'hui la disparition du grand Berthelot.

Né à Paris en 1827, Berthelot fut successivement professeur à l'Ecole supérieure de pharmacie et au Collège de France.

L'œuvre de Berthelot est immense. On lui doit un grand nombre de mémoires scientifiques, au moins 700, et une série d'ouvrages de haute importance philosophique et littéraire.

Ce n'est pas à la hâte, et dans le peu de place dont nous disposons aujourd'hui, que l'œuvre de Berthelot peut être analysée, même superficiellement (1).

Qu'il nous suffise de rappeler que Berthelot attachait son nom à la thermochimie. Ce sujet fut développé dans des mémoires originaux publiés dans les tomes X, XII et XIII des *Annales de physique et de chimie*. Quelles que soient les critiques actuelles, il n'en reste pas moins vrai que la thermochimie a rendu de grands services.

(1) Nous comblerons cette lacune dans le prochain numéro par un article dû à la plume autorisée de M. Tassilly qui fut préparateur de Berthelot au collège de France.

Ce qui assure à Berthelot une gloire incontestée, ce sont ses belles recherches sur la synthèse organique. Dès 1854, après le dédoublement des corps gras opéré par Chevreul, Berthelot en faisait la synthèse par combinaison de la glycérine avec les acides gras. C'était, du même coup, la reproduction artificielle des principes immédiats des corps vivants et l'établissement de la notion de l'alcool polyatomique.

De l'ensemble des travaux de Berthelot, la chimie organique s'est transformée.

Sa belle synthèse du benzène, en partant de l'acétylène, réunissait de la manière la plus heureuse la série grasse à la série aromatique.

Berthelot était le plus illustre représentant de la science chimique. Il était à la fois chimiste, philosophe et lettré. Les ouvrages qu'il a publiés, en particulier : *Les origines de l'Alchimie* (1885) et *Science et Philosophie* (1886) montrent toute son érudition exceptionnelle.

CH. COFFIGNIER.

SUR LES DIFFÉRENTS PROCÉDÉS DE PRÉPARATION DE L'URANIUM MÉTALLIQUE PUR OU A L'ÉTAT DE FONTE

I. — Etat naturel de l'uranium

On rencontre l'uranium dans un assez grand nombre de contrées, mais le peu de richesse de la plu-

part de ses minerais ont été cause que, jusqu'à l'heure actuelle, les procédés d'extraction de ce métal ont été rendus très difficiles et par suite très onéreux. Cependant, au cours de récentes explorations géologiques, on a rencontré des minerais d'uranium assez riches sur lesquels nous reviendrons plus loin et qui permettent d'espérer que la préparation de ce métal par voie chimique ou électrochimique sera rendue d'ici peu pratiquement réalisable.

Les principaux minéraux des terres rares qui contiennent de l'uranium sont les suivants : la *samaraskite*, niobate d'uranium, de fer et d'yttrium que l'on rencontre dans l'Oural et la Caroline du Nord ; le *pyrochlore*, niobate de calcium, renfermant une très faible quantité d'uranium associée à d'autres métaux et se rencontrant surtout dans les syénites éleolitiques ; la *fergusonite*, niobotantalate complexe que l'on rencontre en Suède et dans le Groëland ; l'*euxénite*, titanoniobate d'uranium, de cérium et d'yttrium ; l'*yttriotantalite*, tantalate complexe renfermant de l'uranium en faible quantité ; enfin l'*orangite*, silicate de thorium uranifère voisin de la *thorite*.

Ces différents composés naturels ne peuvent pas être considérés comme des minerais d'uranium à cause de l'infime proportion de ce métal contenue dans leur masse, mais il n'en est pas de même des minéraux qui suivent et dont la plupart peuvent être traités chimiquement pour la préparation de ce corps.

Parmi les oxydes, nous signalerons d'abord la *pechblende*, uranate d'oxydure d'uranium, qui est le plus abondant des minerais d'uranium ; elle renferme, à côté de ce métal, un grand nombre d'éléments et se présente le plus souvent sous forme de masses mamelonnées grisâtres ou verdâtres, difficilement fusibles ; son principal gisement est à Joachimsthal, en Bohême, mais on la rencontre également en quelques points de la Saxe, de la Hongrie, de la Turquie, ainsi que dans le Canada et le Colorado. L'*uranochalcite* est un sulfate triple d'uranyle, de calcium et de cuivre et la *medjidite*, un sulfate double d'uranyle et de calcium que l'on rencontre à Joachimsthal et à Andrinople en amas jaune foncé, transparents et à cassure vitreuse.

Parmi les phosphates, nous signalerons l'*uranite*, phosphate double d'uranyle et de calcium, souvent appelée *autunite* parce qu'on la rencontre aussi près d'Autun, où elle forme des cristaux tabulaires ou des lamelles minces jaune-citron, d'éclat nacré, facilement fusibles au chalumeau. La *chalcolite* ou *torbernite* est un phosphate double d'uranyle et de cuivre

que l'on rencontre principalement en Bohême, dans la Cornouailles et aussi en France, dans le Puy-de-Dôme ; elle fond avec facilité et donne avec la soude, sur le charbon, un globule de cuivre.

Comme autres minéraux intéressants renfermant de l'uranium en quantité appréciable, nous pouvons citer l'*uranosphérinite*, uranate double de bismuth à structure rayonnée, de couleur rougeâtre et surtout la *carnotite*, vanadate double d'uranium et de potassium, découverte en 1895 par Poulot, dans le Colorado et étudié pour la première fois par Friedel en 1899. Elle se présente généralement sous forme de masses jaunâtres ou légèrement colorées en vert, et formées d'une matière semi-pulvérulente mélangée de sable quartzueux. On la rencontre également au Brésil et au Chili.

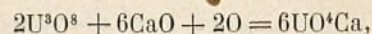
II. — Procédés chimiques d'extraction de l'uranium

Le principal objectif du traitement chimique des minerais d'uranium, outre le traitement préliminaire purement mécanique, est de donner naissance à de l'oxyde vert d'uranium U^3O_8 ou à de l'azotate d'uranyle, $(AzO^3)_2VO^3 + 6H^2O$, ou encore à des uranates alcalins.

C'est Péligot qui a préparé pour la première fois l'uranium à l'état métallique, en 1884, en réduisant l'oxyde de ce métal par le potassium dans un creuset de platine. En 1886, Zimmermann l'a obtenu en réduisant le chlorure d'uranium par le sodium ; mais les globules isolées que l'on prépare de cette façon sont peu nombreux, et dans les deux cas, le métal contient des impuretés, soit du platine, soit du fer, du sodium et de l'azote.

Ces méthodes de laboratoire ont été remplacées à Joachimsthal par un procédé qui y était utilisé, paraît-il, tout dernièrement et qui servait à la préparation simultanée de l'oxyde vert d'uranium et de l'acide vanadique.

a) Pour cela, le minerai de *pechblende*, additionné de chaux, était grillé sur la sole d'un four à reverbère chauffé à flamme oxydante ; l'uranium passe de cette façon à l'état d'uranate neutre, d'après l'équation :



le vanadium, le tungstène et le molybdène de la roche passant également à l'état de sels de calcium.

La masse, une fois calcinée, refroidie et pulvérisée, est traitée par l'acide sulfurique étendu ; de cette façon, l'uranium, le vanadium, le tungstène et le molybdène passent dans la solution que l'on filtre

sur une toile d'amiante, le liquide étant alors additionné de perchlorure de fer. En neutralisant ensuite par du carbonate de soude, on obtient un vanadate insoluble de peroxyde de fer concentré, l'uranium restant dans la solution à l'état non précipité.

Pour séparer la liqueur demeurée liquide et le précipité, on évapore à sec la solution et on la reprend par un mélange d'eau et d'alcool qui ne dissout que l'uranium, tandis que les phosphates et sulfates alcalino-terreux restent dans le bain sous forme de précipité insoluble.

C'est alors que, dans la nouvelle solution, on précipite, cette fois, l'uranium à l'état d'*uranate d'ammonium* en l'additionnant d'ammoniaque. Le précipité volumineux et jaunâtre qui se rassemble à chaud à l'état de poudre est filtré et on le lave avec de l'eau additionnée d'une certaine quantité de chlorure d'ammonium ; quant au résidu, on le traite dans le but d'en extraire l'acide vanadique à l'aide de procédés sur lesquels nous n'avons pas à insister ici.

b) Lorsque la pechblende ne renferme que peu d'acide vanadique, on la traite d'une façon un peu plus directe et pour cela, on commence par broyer le minerai, contenant environ 4 0/0 d'uranium, dans des concasseurs mécaniques, un pulvérisateur à boulets achevant de le réduire en poudre fine. Cette dernière est introduite par charge de 175 kilogs environ dans un four que l'on chauffe progressivement à la flamme oxydante, de manière à chasser d'abord le soufre et l'arsenic, l'uranium étant transformé, de ce fait, en un mélange d'oxyde olive U^3O^8 et de sesquioxyde UO^3 .

Après refroidissement du four, on ajoute à la masse grillée environ 20 0/0 de son poids d'un mélange à parties égales de carbonate et de nitrate de sodium ; puis on chauffe à nouveau jusqu'à la température du rouge et l'on maintient cette température pendant deux heures, l'attaque étant rendue homogène et complète à l'aide d'un brassage convenablement effectué. Après pulvérisation de la masse, on effectue un lavage à l'eau chaude, les vanadate, molybdate, tungstate, arséniate, silicate et phosphate de sodium étant ainsi éliminés et l'uranate de sodium restant dans le résidu ainsi que quelques oxydes métalliques.

Le résidu est délayé dans de l'acide sulfurique monohydraté, mélangé de 5 0/0 d'acide nitrique, et, après une attaque de deux ou trois heures, on dilue avec de l'eau pure et on laisse se déposer la silice,

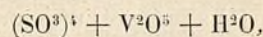
ainsi qu'une partie de l'oxyde de fer et presque tout le sulfate de calcium.

L'uranium, dès lors obtenu à l'état de sulfate d'uranyle, est séparé des métaux qui l'avaient accompagné jusque-là à l'aide de carbonate de sodium en excès qui le transforme en *carbonate double d'uranyle et de soude*. La solution jaune paille que l'on obtient sert à la préparation des uranates jaune clair et jaune orange, le premier de ces composés étant préparé à l'aide d'acide sulfurique et le second à l'aide de soude caustique.

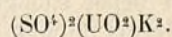
Quant à l'oxyde d'uranium, on le prépare en faisant bouillir l'uranate de sodium avec du chlorure d'ammonium, en solution concentrée : il se forme du chlorure de sodium et de l'uranate d'ammonium, lequel, une fois calciné, donne l'oxyde d'uranium.

Si l'on part de la *carnotite* au lieu de se servir de la pechblende, le procédé employé est à peu près le même, les composés ayant des caractères chimiques comparables au point de la marche à suivre pour l'obtention de l'uranium.

c) Dans le procédé Gin, on fond la carnotite dans un four à reverbère en présence de bisulfate de potassium et, après une attaque complète du minerai par le sel, on coule le liquide en plaques que l'on soumet, après pulvérisation et refroidissement, à un lavage méthodique à l'eau bouillante ; il se forme un sulfate double de potassium et d'acide vanadique, répondant à la formule :



ainsi que du sulfate double d'uranyle et de potassium répondant à la suivante :

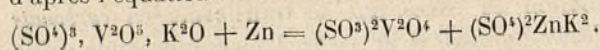


En concentrant la liqueur et en laissant refroidir, on peut arriver facilement à une séparation méthodique des sulfates doubles uranopotassique et vanadipotassique qui sont peu solubles dans l'eau, et des sulfates d'aluminium, de fer, de potassium qui sont plus solubles et restent dans l'eau mère.

Cependant, pour éviter les pertes, on pousse la concentration assez loin, de manière que le précipité uranovanadique puisse entraîner une partie des sels solubles. Du reste, cette première séparation n'a d'autre but que d'isoler les sels utiles du sulfate acide de potassium en excès et de réduire ensuite la consommation de zinc employé pour la réduction du sel vanadique.

La masse cristallisée obtenue par refroidissement étant reprise par l'eau bouillante, on précipite par l'hydrogène sulfuré les traces de plomb qui restent,

de même que le cuivre et l'arsenic et l'on filtre de nouveau à chaud. Dans la solution filtrée, on ajoute la quantité de zinc nécessaire pour ramener le sulfate d'acide vanadique à l'état de sulfate de tétr oxyde, d'après l'équation :



On étend suffisamment la liqueur contenant l'uranium et le vanadium et l'on y ajoute du carbonate d'ammoniaque et de l'ammoniaque jusqu'à neutralisation complète; il se forme un précipité d'hypovanadate d'ammoniaque et l'uranium reste en dissolution à l'état de carbonate double d'uranyle et d'ammoniaque. En chauffant cette liqueur à l'ébullition, ce dernier sel se dissocie et il se forme un dépôt d'hydrate de sesquioxyde d'uranium que l'on recueille et dont on chasse l'eau et les traces d'ammoniaque par une calcination soigneusement conduite. Le précipité restant est ensuite traité pour en extraire le vanadium à l'état de métavanadate.

En somme, le procédé Gin paraît applicable aux minerais du Colorado, constitués en majeure partie par de la carnotite et aussi, avec quelques modifications de détails, aux sables alluvionnaires de cette même région, qui contiennent de l'uranium et du vanadium.

III. — Préparation de l'uranium par voie électrochimique

a) M. Moissan (1) a préparé l'uranium par électrolyse en décomposant à l'aide du courant le chlorure double d'uranium et de sodium fondu. Ce sel donne au pôle négatif un dépôt spongieux, renfermant souvent de petits cristaux de métal. Avec une différence de potentiel aux bornes de 8 à 10 volts, la marche de l'opération s'effectue très régulièrement, si l'intensité du courant est voisine de 50 ampères, le bain étant maintenu en fusion par l'action calorifique du courant lui-même.

L'opération s'effectue au moyen d'électrodes en charbon pur et le chlorure est placé dans un vase cylindrique en porcelaine; ce dernier est clos au

(1) Au moment de donner ce travail à l'impression, nous apprenons la mort presque subite de ce vénéré savant. C'est avec une véritable tristesse que nous avons été mis au courant de cette douloureuse nouvelle. La Science française, la Science mondiale tout entière perd en M. Moissan une de ses plus illustres gloires, un de ces hommes de génie dont le dévouement et le savoir égalaient la bonté. Le grande bienveillance avec laquelle il a toujours accueilli nos travaux pour les illuminer de ses sages conseils nous fait un devoir d'adresser ici à son nom et à ceux qui le pleurent l'expression de notre perpétuelle admiration et de nos immortels regrets.

J. E.

moyen d'une plaque de même substance, donnant passage aux deux électrodes et à un tube de verre recourbé à angle droit, à l'aide duquel on amène, au-dessous de la masse fondue, un courant d'hydrogène bien sec et exempt d'azote.

Lorsque le refroidissement est complet, le contenu du creuset est repris par de l'eau glacée, puis lavé rapidement à l'alcool. L'uranium restant est cristallisé, certaines parties voisines de l'électrode se présentant même en cristaux assez nets et pouvant atteindre un millimètre de côté.

Si l'on substitue à l'une des électrodes de charbon, une électrode de fer, on peut obtenir par ce procédé des alliages d'uranium et de fer, pouvant se limer avec facilité et possédant un grain très fin.

M. Moissan a également préparé l'uranium au four électrique en soumettant à la chaleur de l'arc un mélange composé d'oxyde vert et de charbon de sucre cristallisé, dans des proportions correspondant à 500 grammes d'oxyde d'uranium pour 50 grammes de charbon de sucre.

On place dans un creuset de charbon 500 grammes environ de ce mélange, et l'on chauffe pendant huit minutes avec un courant de 800 ampères sous 45 volts; on obtient ainsi un lingot fondu pesant 350 grammes. Si la chauffe a été convenablement conduite, on obtient dans ces conditions un métal ne contenant que très peu de carbone et parfois même aucune trace de cette substance. Si l'on chauffe trop longtemps, on obtient une fonte, puis un carbure défini.

L'analyse de l'uranium ainsi préparé au four Moissan conduit aux résultats suivants :

	1	2	3
Uranium . . .	99,121	99,106	98,024
Carbone . . .	0,168	0,601	1,356
Scories . . .	0,187	0,204	0,303

b) On doit à M. Gin deux procédés récents de préparation électrothermique de l'uranium dont l'un s'applique au traitement de la pechblende et l'autre au traitement de la carnotite.

Dans le premier procédé, la pechblende, réduite en poudre, est grillée à flamme oxydante sur la sole d'un four à reverbère. On arrête le grillage quand il ne se dégage plus d'acide sulfureux; on se débarrasse ainsi du soufre et de la presque totalité de l'arsenic, tandis que l'uranium passe à l'état de sesquioxyde. Le résidu du grillage est ensuite additionné de charbon et soumis à l'action du courant électrique dans un four à deux foyers.

La quantité de carbone primitivement introduite doit être insuffisante pour réduire tous les oxydes métalliques; le plomb, le fer, le cuivre, le nickel, le cobalt sont ainsi mis en liberté et il se forme une scorie contenant la silice et des oxydes inférieurs d'uranium, de vanadium, de tungstène et de molybdène.

On coule ces métaux et l'on ajoute alors du charbon à la scorie en quantité suffisante cette fois pour réduire tous les oxydes et transformer les métaux en carbures correspondants. On arrive ainsi à un mélange de carbures d'uranium, de vanadium, de tungstène et de molybdène, qui, une fois refroidi brusquement, se transforme rapidement en matière pulvérulente.

On traite ce mélange par l'eau à la température de 60° C environ: le carbure d'uranium, qui forme la presque totalité de la masse, se décompose au contact de l'eau en donnant un hydrate d'oxyde d'uranium de couleur verte; on sépare ce précipité par lévigation, on le sèche et on le calcine: il peut alors servir à la préparation électrique de l'uranium pur et de ses alliages ou à la fabrication des composés uranés employés dans l'industrie, tels que l'azotate d'urane et les uranates alcalins.

Pour le traitement de la carnotite, on opère également au four électrique à deux foyers, ce minéral entrant en fusion assez facilement, dans ces conditions, sous forme d'un liquide rougeâtre. Si l'on traite ainsi un mélange de carnotite et de charbon, il y a formation de carbure d'uranium, de carbure de vanadium et d'oxyde de potassium. Ce dernier est volatilisé en fumées blanches caustiques, tandis que le vanadium et l'uranium, transformés en un carbure de composition très complexe, sont traités comme suit.

Le carbure obtenu précédemment est concassé, puis traité par l'eau à 60° C, qui attaque le carbure d'uranium et laisse intact le carbure de vanadium. On obtient un résidu pesant et un précipité d'oxyde d'uranium hydraté qui est d'abord vert puis qui devient noir ou grisâtre. On sépare par l'évigation le précipité du résidu de l'attaque et l'on dessèche l'oxyde d'uranium.

Quant au carbure de vanadium restant, on l'oxyde au rouge sombre à l'aide de nitrate de potassium, pour le transformer en vanadate de potassium dont il est dès lors facile d'extraire l'acide vanadique.

Lorsque la carnotite renferme une proportion notable de silice, l'opération se complique un peu, car il y a formation de siliciures qui entravent la sépara-

tion des deux métaux. Il faut alors isoler la silice par voie chimique, ce qui s'effectue facilement au moyen du bisulfate de potassium.

IV. — Propriétés de l'uranium métallique. Carbure d'uranium.

L'uranium pur est un métal dont les propriétés le rapprochent du fer. Lorsqu'il a été convenablement fondu, il possède une teinte blanc-bleuâtre, moins accentuée cependant que le fer; il se lime, se carbure, se trempe et s'oxyde comme lui, bien qu'il se combine plus facilement à l'oxygène que ce dernier métal. L'oxygène sec n'agit pas sur lui à la température ordinaire, mais il l'enflamme à la température de 170°. La limaille d'uranium vivement détachée prend feu spontanément et brûle avec de vives étincelles.

La densité de l'uranium est comprise entre 18,4 et 18,7; son point de fusion est sans doute supérieur à 1900°, c'est-à-dire de 300° supérieur à celui du fer.

En poudre fine, il décompose lentement l'eau à froid. Le soufre se combine à lui à 500° et l'azote vers 1000° en produisant un azoture de couleur jaune; son affinité pour ce dernier élément est si grande que, lorsque dans sa préparation, on ne prend pas de nombreuses précautions pour éviter l'action de ce gaz, il en renferme toujours une plus ou moins grande proportion.

L'uranium préparé par électrolyse et à l'état pulvérisé est facilement attaqué par la plupart des corps simples; l'uranium fondu est moins actif et s'enflamme dans le fluor en donnant un fluorure de couleur verte. Le chlore l'attaque avec incandescence vers 180°; le brome agit de même à 210° et l'iode à 260°. Bien exempt de fer, il n'exerce aucune action magnétique sur la boussole.

L'uranium donne des alliages avec le platine, l'aluminium, le fer, le chrome, le nickel, le cobalt, le manganèse, et il s'unit facilement au carbone pour donner naissance à un carbure défini et à des fontes plus ou moins carburées.

Enfin, nous devons signaler la propriété suivante, signalée en 1896 par M. Becquerel: l'uranium métallique, de même que ses sels, émet des radiations d'une nature spéciale, capables de décharger les corps électrisés, de rendre l'air conducteur et de produire des impressions photographiques sur une plaque sensible, sans qu'il soit possible de se rendre compte d'une façon exacte de la véritable cause de cette émission constante d'énergie.

Le carbure d'uranium, de formule C^3U^2 , a été pré-

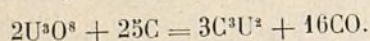
paré par Moissan en chauffant au four électrique un mélange d'oxyde vert et de charbon de sucre. En chauffant le tout dans un creuset de charbon pendant quelques minutes (500 grammes d'oxyde par 60 grammes de charbon), on trouve, comme résidu, dans le creuset, un carbure d'uranium liquide qu'on recueille après refroidissement.

Ce carbure se présente sous forme de fragments assez denses, d'une couleur rappelant celle du bismuth. Si on le pulvérise dans un mortier d'agate sans précaution, il s'enflamme et la combustion se continue d'elle-même. Il brûle de même avec éclat dans l'oxygène et la vapeur de soufre.

Attaqué par l'iode, le carbure d'uranium fournit une masse agglomérée peu volatile, soluble dans l'eau, à laquelle il communique une teinte verdâtre. L'hydrogène sulfuré fournit à la température de 600° environ un sulfure d'uranium. A 300°, le carbure d'uranium devient incandescent dans le bioxyde d'azote et laisse un résidu noir de composition assez complexe. Enfin, ce carbure décompose l'eau en donnant naissance à de l'hydrogène, du méthane, de l'éthylène et à différents hydrocarbures polymérisés solides.

Outre la méthode de laboratoire précédemment indiquée pour la préparation du carbure d'uranium, on peut encore la réaliser facilement dans le four électrique à deux foyers de M. Gin.

Pour cela, on soumet à l'action calorifique du courant, un mélange composé de 80 parties d'oxyde vert d'uranium et de 20 parties de carbone. Ces proportions comportent un excès de carbone, la réaction s'effectuant d'après la formule :



On doit introduire cet excès de carbone dans l'appareil, car l'ébullition de la masse liquide amène au contact de l'air la formation de globules de métal qui sont oxydés et dont la réduction doit s'opérer à nouveau. La densité de courant la plus convenable varie entre 120 et 130 ampères par centimètre carré.

Le carbure d'uranium liquide se rassemble à la partie inférieure de la masse en fusion, mais il est difficile de le couler à l'air libre, comme on le fait généralement pour le carbure de calcium ; en effet, le carbure d'uranium brûlant à l'air, il se forme un mélange d'oxyde salin et d'azoture d'uranium dans lequel la proportion d'azoture est d'autant plus considérable que la température est plus élevée.

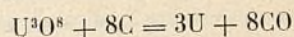
On peut néanmoins couler à l'air en plaçant la

poche très près de l'orifice de coulée et en déposant dans cette poche une certaine quantité de borate de soude qui fond rapidement et forme à la surface du bain une couche protectrice qui arrête l'attaque du métal par les gaz de l'atmosphère, c'est-à-dire l'oxygène et l'azote principalement.

V. — Fonte d'uranium

La fonte d'uranium peu carburée peut de même être préparée au four électrique, à l'aide du procédé Gin, de deux manières différentes, soit en réduisant méthodiquement l'oxyde vert, soit en affinant convenablement le carbure d'uranium ou certaines fontes à forte proportion de carbone.

Premier procédé. — L'opération s'effectue dans le même appareil que précédemment, mais en employant une proportion moindre de carbone, de manière à le rapprocher le plus possible de l'équation suivante :



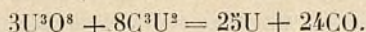
Pratiquement, il faut avoir soin de mettre un excès d'uranium dans le mélange afin que le bain de métal se trouve constamment en contact avec une scorie oxydante. On emploie pour cela 10 parties d'oxyde vert pour 1 de carbone ; la densité de courant la plus convenable est de 125 ampères par centimètre carré de section droite des électrodes.

Malheureusement, il n'est pas possible, par ce procédé, d'obtenir de l'uranium non carburé ; mais la proportion de carbone peut ne pas être supérieure à 0,3 0/0, si l'opération a été convenablement conduite.

Deuxième procédé. — L'affinage du carbure ou des fontes carburées peut très bien s'effectuer dans un four canal ; mais, pour réussir, l'opération doit être conduite avec certaines précautions minutieuses : on ne peut pas songer à introduire le métal dans le four à l'état fondu ni à l'état pulvérisé, car il brûle trop facilement au contact de l'air. Il faut donc se contenter de concasser le carbure avec des maillets de bois dur, garnis de tête en bronze, et l'on remplit ensuite le canal du four avec les fragments que l'on tasse au moyen d'un pilon en bois. On les recouvre ensuite d'oxyde vert en poudre, mélangé de borate de soude et on fait passer le courant.

Le métal entre en fusion peu à peu, après une période de régime très irrégulière, pendant laquelle il se produit, entre les fragments métalliques, une série d'arcs qui se déplacent le long du canal. Dès qu'il s'est formé un bain de métal dans tout le canal,

le régime régulier s'établit et tout le métal entre en fusion en s'affinant au contact de l'oxyde, d'après la réaction :



Lorsque l'affinage est terminé, on laisse tomber dans le canal, à espaces de temps régulier, des blocs de magnésie lestés qui sectionnent l'uranium en lingots d'une longueur déterminée et qui, d'après l'inventeur, empêchent que la contraction du métal pendant le refroidissement, en s'exerçant sur toute la longueur du canal, ne provoque un arrachement des matériaux réfractaires dont le coefficient de dilatation est très différent. On laisse ensuite refroidir le tout et l'on fait couler l'uranium.

Malgré cela, l'affinage dans le four à canal présente encore certaines difficultés qui seraient probablement levées par une étude pratique plus approfondie. L'uranium n'a du reste pas encore reçu d'applications bien importantes ; cependant, la maison Krupp, d'Essen, l'aurait, paraît-il, employé pour la fabrication des aciers de blindage ; la marine française l'a de même essayé pour d'autres applications. Sa principale qualité, dans les alliages qu'il forme avec l'acier, serait de donner à celui-ci une grande dureté en élevant en même temps la température de revenu.

JEAN ESCARD,
Ingénieur.

LES JAUNES DE CHROME

Historique

Les jaunes de chrome constituent les plus importantes couleurs minérales jaunes. La base des jaunes de chrome, couleurs ignorées des anciens, est le chromate de plomb. La découverte du chrome métal est due, comme on le sait, à Vauquelin et remonte à la fin du XVIII^e siècle. On attribue à Zuber, fabricant de papiers peints aux environs de Mulhouse, la première application, en 1818, du chromate de plomb comme couleur jaune. Peu après, aux usines Kœchlin, de Mulhouse, on employa cette même couleur pour la teinture des indiennes. Depuis cette époque les fabriques de couleurs de tous les pays ont fabriqué des jaunes de chrome, soit pour la vente directe, soit comme constituant de différents verts.

Fabrication

On prépare des jaunes de chrome depuis la nuance

jaune clair jusqu'à la nuance jaune orangé, tirant sur le rouge. Les premières nuances sont toujours constituées, pour les jaunes commercialement purs, par des mélanges de sulfate de plomb et de chromate de plomb. Les nuances orangées contiennent plus ou moins de chromate basique.

Les matières premières sont donc des sels de plomb et des chromates alcalins. Nous laisserons complètement de côté la fabrication de ces derniers que les fabricants de couleurs se procurent dans le commerce, ainsi, d'ailleurs, de plus en plus, que le nitrate de plomb, fabriqué pendant longtemps dans les fabriques de couleurs, au moment de l'emploi.

Dans beaucoup d'usines, on utilise le bichromate de potasse, qu'il est très facile de trouver dans de bonnes conditions de prix. Mais il y a certainement avantage à additionner ce sel de cristaux de soude, dans le but de former un mélange de chromates de potasse et de soude.

On trouvera des considérations générales sur la fabrication des jaunes de chrome dans une étude faite par C.-O. Weber (1). Nous laisserons de côté cet intéressant travail pour donner quelques renseignements complémentaires sur les procédés employés dans les usines pour obtenir les différentes nuances commerciales :

1. — Jaunes au nitrate de plomb

Dans les fabriques où le nitrate de plomb n'est pas acheté, on le prépare dans de grands tonneaux en bois, tournant autour d'un axe, et dans lesquels on charge le mélange suivant :

Litharge	32 kgr.
Acide azotique.	34 »
Eau	40 litres.

Ces quantités sont les mêmes à chacune des opérations suivantes, donnant les sept nuances commerciales.

D'un autre côté, on prépare un lait de chaux en ajoutant 30 litres d'eau à 10 kgr. de chaux vive.

Le bichromate de potasse est mis en dissolution dans la cuve supérieure ; la litharge étant entrée en solution on coule celle-ci dans la cuve inférieure.

Jaune de chrome n° 0

Bichromate de potasse. 5 kgr.

Solution étendue, à laquelle on ajoute 9 kgr. de sulfate de chaux. On coule le tout, à froid, dans la solu-

(1) Contribution à la fabrication des pigments chromés. *Moniteur scientifique*, 1891, p. 1179, d'après *Dingler's polytechnisches Journal*, t. CCLXXIX, p. 284.

tion de litharge en remuant énergiquement. La nuance obtenue est jaune très pâle.

Jaune de chrome n° 1

On opère de la même façon, en employant :

Bichromate de potasse . . .	8 kgr.
Sulfate de chaux	9 »

Jaune de chrome n° 2

On coule sur le nitrate de plomb 8 kgr. du lait de chaux préparé comme il a été indiqué ci-dessus. On laisse en contact trois heures, en remuant de temps à autre. On précipite à froid en ajoutant une solution contenant 11 kgr. de bichromate de potasse.

Jaune de chrome n° 3

On opère comme pour le jaune de chrome n° 2, mais en employant :

Bichromate de potasse. . .	12 kgr.
Lait de chaux	14 »

Jaune de chrome n° 4

On opère encore à froid, comme pour le jaune de chrome n° 3, et avec les proportions suivantes :

Bichromate de potasse . . .	9 kgr. 760.
Lait de chaux.	14 »

Jaune de chrome n° 5

A partir de cette nuance, qui tire nettement sur l'orangé rouge, on opère à chaud. On porte le lait de chaux à l'ébullition, on le coule dans le nitrate ; on laisse en contact trois heures et précipite finalement par une solution chaude de bichromate de potasse :

Bichromate de potasse. . .	6 kgr.
Lait de chaux	40 »

Jaune de chrome n° 6

Comme le n° 5, en employant :

Bichromate de potasse. . .	6 kgr.
Lait de chaux	48 »

La précipitation terminée, et la nuance désirée obtenue, on remplit immédiatement la cuve d'eau froide et on procède aux lavages.

Cette méthode donne des jaunes désignés dans les ateliers sous le nom de « chromes selon Spooner ».

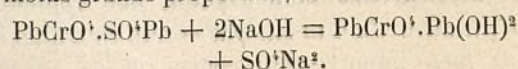
Après passage au filtre pressé, ils sont découpés en pains et portés au séchoir. Ces jaunes se vendent généralement en pains, difficiles à obtenir pour les nuances foncées.

Il convient de remarquer qu'il est très avantageux de modifier cette méthode. En effet, selon les nuances obtenues, les eaux contiennent, soit un excès de

plomb, soit un excès de bichromate. Dans les deux cas c'est une perte assez sérieuse. Pour les nuances claires, on supprimera avantageusement, au point de vue de la beauté du produit, le sulfate de chaux, et on ajoutera du sulfate de soude dans le but de former un précipité se rapprochant de la formule : $\text{PbCrO}_4 \cdot \text{SO}_4 \cdot \text{Pb}$. Il est également avantageux, comme il est dit plus haut, d'ajouter des cristaux de soude au bichromate.

En coulant le lait de chaux sur le nitrate, on obtient des jaunes présentant une série de points blancs ; il est préférable de couler le lait de chaux sur le précipité formé.

Enfin, on peut encore faire toute la série des jaunes foncés en partant des jaunes clairs et en les traitant par la soude dans le but de provoquer, dans une plus ou moins grande proportion, la réaction suivante :



Mais il est difficile de bien conduire industriellement cette réaction.

Jaunes à l'acétate de plomb

Cette méthode donne des jaunes dits *jaunes anglais*, d'un aspect beaucoup plus séduisant et d'un pouvoir couvrant supérieur. On peut faire la même série de nuances. Voici quelques exemples :

Jaune de chrome n° 1

On précipite à froid une solution d'acétate de plomb par une solution de bichromate de potasse :

Acétate de plomb.	32 kgr.
Bichromate de potasse . . .	4 »

et on ajoute 8 kgr. de sulfate de chaux et quelquefois 2 kgr. de céruse. Les eaux mères contiennent un grand excès d'acétate de plomb.

Jaune de chrome n° 2

Précipitation à froid :

Acétate de plomb.	32 kgr.
Bichromate de potasse . . .	6 »

Jaune de chrome n° 3

Précipitation à froid :

Acétate de plomb.	32 kgr.
Bichromate de potasse . . .	13 »

Les eaux-mères contiennent un excès de bichromate de potasse.

Jaune de chrome n° 4

Acétate de plomb.	32 kgr.
Bichromate de potasse . . .	5 »

On opère à l'ébullition que l'on maintient encore dix minutes après précipitation complète.

Ces jaunes sont dits dans le commerce *jaunes de chrome purs*. Mais il existe toute une série de produits à bas prix où la teneur en sels de plomb va constamment en diminuant. On désigne généralement les qualités par des lettres, et la charge habituellement employée est le sulfate de chaux. En partant des quantités données plus haut pour les jaunes au nitrate, voici comment peuvent être obtenues différentes qualités :

	Charge par opération	
B	25 kgr. de sulfate de chaux.	
C	45 » »	
D	110 » »	
E	300 » »	

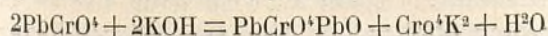
Propriétés

Les jaunes de chrome, les qualités commercialement pures, sont constitués, comme nous venons de le voir, par du chromate de plomb, contenant plus ou moins de sulfate de plomb, dans le cas des nuances claires, plus ou moins de chromate basique, dans le cas des nuances foncées. Ces qualités sont à grand pouvoir couvrant et leur résistance à la lumière est assez grande. Mais comme ils sont très sensibles aux émanations sulfureuses, qui les font noircir, les peintures aux jaunes de chrome perdent assez rapidement leur vivacité. De plus, ce sont des couleurs extrêmement vénéneuses.

Analyse

Les jaunes de chromes ne sont jamais des composés bien définis ; ils peuvent tenir des charges très différentes. Aussi l'analyse en est-elle longue et délicate. M. H. Ansel (1) a indiqué toute une méthode pour l'analyse complète des jaunes de chrome.

MM. Lachaud et Lapierre (2) ont indiqué un procédé rapide pour déterminer la richesse en chromate de plomb. Ils utilisent la réaction :



Les auteurs recommandent d'opérer dans un flacon à l'émeri, à froid. D'après l'équation ci-dessus, 1 gr. de chromate = 0.17337 de KOH. Ils préparent donc une solution contenant 17 gr. 337 de potasse par litre et une solution d'acide sulfurique la neutralisant. 2 gr. de chromate en poudre sont traités par 40 cc.

(1) *Moniteur Scientifique*, 1897, p. 56.

(2) *Bull. Soc. chim.*, 1891, t. II, p. 235.

de la solution de potasse, jusqu'à disparition des grains jaunes, on étend d'eau, décante, filtre et neutralise par l'acide sulfurique en présence de phtaléine du phénol.

Voici les résultats que nous avons obtenus, en employant cette méthode sur des jaunes de chrome commerciaux :

	cc. de SO_4H_2	cc. de KOH	CrO ₄ 0/0
Jaune de chrome supérieur n° 1.	24,3	15,7	78,50
» » n° 2.	24,8	18,2	91,00
» » n° 3.	22,3	17,7	88,50
» » n° 4.	25,4	14,6	73,00
Jaune de chrome fin n° 1.	34,2	5,8	29,00
» » n° 2.	34,5	5,5	27,50
» » n° 3.	35,7	4,3	21,50
» » n° 4.	35,5	4,5	22,50
Jaune de chrome demi-fin n° 2.	37,4	2,6	13,00
» » n° 4.	36,5	3,5	17,50

Cette méthode n'est susceptible que de donner des indications. En effet, le terme de la réaction qui se voit à la disparition de grains jaunes, n'est pas facilement saisissable dans un liquide jaune. De plus, la réaction ne paraît pas se faire d'une façon absolument complète. C'est ainsi qu'après deux attaques successives à la potasse, lavage et filtration, nous avons encore constaté la présence de grains jaunes dans l'insoluble.

Usages

Les jaunes de chrome se consomment en grande quantité dans la peinture en bâtiment et en carrosserie. Mais la carrosserie, ainsi que la décoration et la peinture artistique, n'emploient que les jaunes de chrome supérieurs ; tandis que dans le bâtiment on fait usage de toutes les qualités. Pourtant, certaines qualités ordinaires sont encore employées pour la peinture des voitures de commerce. Les jaunes de chrome se vendent en pains, en poudre, broyés à l'huile ou broyés à l'essence. L'industrie des papiers peints consomme également des jaunes de chrome.

CH. COFFIGNIER.

L'industrie du caoutchouc

AU PORTUGAL ET AUX COLONIES PORTUGAISES

PAR EUGÈNE ACKERMANN.

Les trois provinces des colonies portugaises qui fournissent du caoutchouc sont celles d'Angola, de Mozambique et de la Guinée portugaise. La plus importante à ce point de vue est la première ; il se peut que la province de Mozambique ait un petit peu

d'avenir, mais quant à la Guinée portugaise tout porte à croire qu'elle ne s'améliore pas beaucoup au point de vue du caoutchouc. Le caoutchouc des colonies portugaises passe par Lisbonne, mais est en général réexporté plus loin. Pour l'instant la province de Mozambique fournit à peine 3 0/0 de la quantité totale.

Je parlerai un peu plus loin des conditions spéciales du commerce du caoutchouc portugais, mais je vais commencer par parler de l'analyse du produit.

La question des analyses du caoutchouc est bien loin d'être claire. Chaque chimiste a un peu ses méthodes à lui et toutes ces méthodes sont loin d'être comparables.

Il faut attacher une importance particulière à la détermination des résines (ou de ce que l'on appelle « résines », car au fond ces substances ne sont pas très connues).

Comme dans la pratique courante de la fabrication on n'élimine pas les résines, la teneur indique la pureté relative. Le degré de détérioration des caoutchoucs augmente avec leur teneur en résine (Ainsi qu'on va le voir plus loin, le produit de Mozambique renferme moins de 3 0/0 et celui du Para moins de 1,5 de substances résineuses).

On peut extraire les résines en faisant bouillir pendant 2 à 3 heures et dans un réfrigérateur per ascensum 10 gr. de caoutchouc avec de l'acétone. On a la résine par différence, en déterminant ce qui reste après le lavage. Mais avant d'être traité à l'acétone le caoutchouc doit être coupé, lavé et séché.

En ce qui concerne la perte au lavage, il importe de partir d'une quantité de 100 à 250 gr. de produit et de le travailler comme dans les usines, c'est-à-dire de le cylindrer.

La direction de la Société de géographie de Lisbonne a fait analyser cinq types divers de caoutchouc brut (dit « borracha » en portugais) des colonies portugaises de l'Afrique, mais non compris ceux de la Compagnie de Mozambique, employés et étudiés par la fabrique de caoutchouc de Lisbonne.

Les échantillons analysés provenaient de Benguella, de Damba et de Iacca dans la province d'Angola, de Mavias (dans le territoire de Nyassa) et il y avait également un échantillon de caoutchouc du Manihot Glaziovii du Galungo Alto.

Le pourcentage des cendres varie considérablement. Tandis qu'il était de 8,31 pour le caoutchouc de Benguella, de 3,09 pour le produit de Iacca et de 3,89 pour le produit du Manihot, il a été de 1,93 pour

le produit de Damba et de 1,13 pour celui de Mavias.

Le pourcentage des résines du caoutchouc de Damba était bien plus considérable que le pourcentage normale. Alors que le caoutchouc de Mozambique renferme souvent 2,25 et jamais plus de 3 0/0, que celui de Para en renferme moins de 1,5 0/0, quatre des échantillons de la Société de géographie renfermaient de 5 à 7 0/0 et celle de Damba contenait plus de 32 0/0 de résines. Il est vrai que le chimiste, qui a fait les essais, avait choisi les échantillons les plus mauvais.

J'ai visité la fabrique de caoutchouc de Lisbonne, rua do Assucar au Beato. Le chimiste et chef de fabrication exécute ses essais de façon très simple, seulement alors ils ne sont pas comparables avec ceux d'autres laboratoires. Il attache avec raison très peu d'importance à la détermination des cendres. D'ailleurs le produit employé par la fabrique est d'assez bonne qualité, il vient de la Compagnie du Mozambique qui avait été la première à s'intéresser à la fabrique de caoutchouc de Lisbonne.

Les essais de la fabrique de Lisbonne portent surtout sur les résines. Voici comment le chimiste procède ;

Il n'opère jamais sur le caoutchouc brut, mais sur le produit vulcanisé, très souvent sur un mélange composé de 1 kgr. de caoutchouc brut, 50 à 100 gr. de soufre, 1 kgr. d'oxyde de zinc et 1 kgr. d'oxyde de plomb. Il détermine la quantité de résine dans ce mélange brut et sait alors ce que contient le caoutchouc brut primitif. Cette méthode peut être fort bonne pour les besoins de la pratique, mais en théorie elle ne l'est pas. En pratique on n'enlève pas la résine, c'est très vrai, mais toutes les manipulations successives peuvent les modifier quelque peu.

A la fabrique en question on prend donc 4 gr. de caoutchouc vulcanisé râpé et on les chauffe pendant 3 à 5 heures avec une solution bouillante de 5 gr. de soude caustique dans 100 cm³ d'alcool et ceci dans dans un appareil à réfrigérateur par ascensum. On filtre ensuite, on ajoute 5 à 6 cm³ d'eau distillée, on évapore à 15-20 cm³, on dilue avec 150 cm³ d'eau ; puis l'on acidule légèrement avec de l'acide chlorhydrique et l'on chauffe pour rassembler le précipité. On laisse reposer une nuit au moins et on reçoit les parties résineuses sur un filtre.

La fabrique de caoutchouc de Lisbonne a un monopole de fabrication, mais non pas de vente, attendu que beaucoup d'articles manufacturés du caoutchouc viennent de l'étranger, tout en payant des droits

d'entrée que la fabrique portugaise ne trouve même pas suffisants (et cependant ils sont loin d'être insignifiants). La fabrique de Lisbonne occupe 45 ouvriers y compris 12 femmes ; les salaires des ouvriers varient entre 800 et 1.200 reis, mais ils sont payés à l'entreprise. Quand 3 ou 4 ouvriers travaillent ensemble pour un travail déterminé, ils se partagent ensuite l'argent en proportion du salaire théorique qui est attribué à chacun.

Parmi les quelques analyses de caoutchouc des colonies portugaises effectuées en Portugal, il y a celles du laboratoire de l'Institut agronomique de Lisbonne.

Voici quelques résultats :

	Caoutchouc de lianes de l'Angola	Caoutchouc du Manihot Glaziovii de l'Angola
Humidité	14 0/0	12 0/0
Dans le caoutchouc séché à 100° il y a :		
Partie soluble dans l'eau	0,49	0,42
Partie soluble dans l'alcool à tempé- rature ordinaire.	0,28	2,22
Partie soluble dans l'alcool à l'ébul- lition	0,39	0,69
Partie soluble au bout de 24 heures dans l'éther.	65,53	56,91
Résidu de la solution étherée traitée pendant 24 heures en sulfure de carbone	85,00	88,00
Cendres, matières minérales	0,27	4,15

On voit que ces analyses sont difficilement comparables avec les autres.

D'autres analyses portugaises, par exemple celles du directeur du jardin botanique de Coimbra se rapportent à des caoutchoucs de Ficus de la Guinée et donnent :

	n° 1	n° 2
Substances insolubles	1,75	2,21
Cendres	0,17	0,61
Caoutchouc soluble dans le sulfure de carbone	95,61	91,44

Ici encore comment comparer ?

Le major portugais Manoel Teixeira de Moraes Carvalho a présenté à l'Académie des sciences de Lisbonne un rapport sur « un nouveau procédé d'extraction du caoutchouc ».

Il prétend son procédé fondé sur la physiologie végétale.

Les racines, les tiges et les feuilles des plantes à caoutchouc immergées dans l'eau pendant un temps prolongé sont désagrégées ; la cellulose est détruite et il reste le caoutchouc qui se rassemble aisément. Bien entendu l'opération est facilitée en réduisant au

préalable en poudre. Ce qu'elle a d'avantageux, c'est de permettre l'extraction du caoutchouc de toutes les parties de la plante. Elle comprend en somme une pulvérisation, un lavage et une décantation.

Mais le principe du procédé du major n'est pas si nouveau que cela, puisqu'en Angola en emploie également des cylindres qui ont pour but de triturer les parties végétales et d'en détruire les parties à cellulose, tandis que le caoutchouc s'agglomère.

Il y a même des sauvages qui opèrent de façon semblable pour retirer le caoutchouc de certaines racine ; il est vrai qu'ils comment par mâcher la racine, qu'ils l'abandonnent ensuite un certain temps à l'air libre et qu'ensuite ils font cuire avec de l'eau. Mais le résultat est le même : les parties à cellulose sont désagrégées et le caoutchouc se rassemble.

Quoi qu'il en soit ce procédé peut fort bien être appliqué dans certains cas spéciaux, mais il serait maladroit d'en généraliser l'emploi.

J'ai dit plus haut que le caoutchouc venant de la province de Mozambique représente à peine 3 0/0 de ce qui vient des colonies portugaises. C'est en 1892 que le caoutchouc apparaît pour la première fois dans les statistiques douanières officielles de Mozambique ; à cette époque 10 tonnes furent expédiées du port de Beira. Mais déjà bien auparavant le caoutchouc était un article de commerce de la région au Sud du Zambèze ; il était apporté à Inhambane par des marchands indiens qui réalisaient de gros bénéfices. Pour une pièce de tissus qui valait peut être 1 fr. 50 on obtenait 50 morceaux de caoutchouc de 40 à 50 gr.

A cette époque le caoutchouc était enroulé autour d'un morceau de bois, ce qui à l'heure actuelle se fait encore au Mozambique pour les qualités inférieures, mais ce qui est assez gênant, car la séparation du bois et du caoutchouc n'est pas toujours bien facile. A ce moment-là le commerce du caoutchouc rapportait au moins 50 0/0 de bénéfice net. A ce moment-là également Beira n'avait encore aucune importance, tandis que maintenant c'est déjà un port d'une certaine importance, terminus d'un chemin de fer menant de la façon la plus directe à Rhodesia.

Les mines aurifères de la région sont en train de se développer.

On parle beaucoup du succès des plantations de coton au Mozambique, mais on fera bien de n'acquiescer tout cela que sous toutes réserves.

En ce qui concerne le caoutchouc il y a peut-être plus à espérer.

La Compagnie portugaise, intitulée « Companhia

de Moçambique » est munie de pouvoirs presque royaux. Elle a un petit peu amélioré le commerce du caoutchouc, en élevant la production à 40 tonnes, puis en 1905 à 100 tonnes. Les recherches effectuées ont montré que ce sont surtout les districts de Moribane et de Mossurisse qui sont riches en plantes à caoutchouc.

Mais le commerce du caoutchouc dans les territoires de ladite Compagnie est loin d'être libre. Les marchands qui n'appartiennent pas à la Compagnie sont obligés d'avoir une licence de cette dernière, de payer pour ce une somme spéciale et en outre de payer une taxe pour chaque kilogramme de caoutchouc. Les taxes à payer augmentèrent successivement. En outre, la Compagnie se réserve des parties déterminées de certains districts. Pour une licence qui n'est valable que 6 mois 1/2, il faut payer 45 milreis et pour chaque kilogramme de caoutchouc il faut payer 120 reis. Aussi le commerçant travaille-t-il plus pour la Compagnie que pour lui-même. Ce n'est que dans les districts de Govura, Sofala, Sena, Gorongoza et Chiolam et encore avec les licences que les particuliers peuvent récolter et acheter le caoutchouc.

L'époque de récolte et d'achat dure du 15 février au 31 août. Mais fort souvent les noirs préfèrent aller à Inhambane qui se trouve au Sud et y échangent alors leurs caoutchoucs. Dans beaucoup de districts les noirs sont loin d'être enchantés de ne pas pouvoir récolter le caoutchouc à leur guise, d'autant plus qu'ils ont des idées particulières sur la propriété.

A la Compagnie de Mozambique on songe aussi à élever les droits d'exportation du caoutchouc.

Quoique la Guinée portugaise soit bien inférieure à la province d'Angola au point de vue de la production du caoutchouc, il n'en est pas moins vrai que les 4/5 de la valeur de la production de la Guinée portugaise sont représentés par le caoutchouc. Il n'y a que peu de maisons portugaises. Le commerce à l'intérieur se fait presque exclusivement par des maisons allemandes ou françaises. Deux compagnies belges ont un peu de succès.

Le caoutchouc de la Guinée portugaise n'est pas d'aussi bonne qualité que celui de la Guinée française, quoi qu'il provienne souvent de bonnes lianes de Landolphia ; on est parfois un peu négligent dans sa préparation.

Ce qui contribue un peu à la mauvaise situation de cette colonie (mauvaise au point de vue portugais), c'est le change fréquent de fonctionnaires.

Depuis 1897 les gouverneurs n'y restaient en général pas plus de quelques mois. Et leurs sous-ordres, c'est-à-dire les administrateurs, en faisaient parfois autant. On peut citer un cercle où dans l'espace de 2 ans il y a eu 22 changements d'administrateur.

La Guinée portugaise, elle aussi, a voulu se payer le luxe de quelques petites plantations à grande réclame. Mais les Hevea et les Castillor ont péri et les Manihot Glaziovii ont fort bien poussé, mais ils n'ont donné que peu de produit et pas même de bien bonne qualité.

En somme le commerce du caoutchouc des colonies portugaises laisse beaucoup à désirer au point de vue du Portugal, non seulement parce que ce produit n'arrive guère jusqu'au marché de Lisbonne, mais aussi parce qu'il n'enrichit pas la marine portugaise, une grande partie du produit étant transportée par les bateaux d'autres pays. La marine marchande du Portugal n'est pas en proportion avec l'importance de ses colonies.

EUG. ACKERMANN.

REVUE DES PÉRIODIQUES FRANÇAIS & ÉTRANGERS

Sur un procédé simplifié de galvanoplastie, par M. GOLDSCHMITT (*Revue de l'Electrochimie et de l'Electrometallurgie*, février 1907, p. 41).

Procédé consistant à remplacer le bain par la quantité nécessaire pour humecter un pinceau ordinaire relié au pôle positif ; le pôle négatif est constitué par l'objet à recouvrir, bien décapé. Il suffit de promener le pinceau pour obtenir un dépôt. Voici les compositions des bains employés :

Solution d'argent

Nitrate d'argent . . .	20 gr.
Cyanure de potassium . . .	30 »
Ammoniaque . . .	0 gr. 4
Formiate de potasse . . .	2 gr.
Eau pour . . .	1 litre.

Solution d'or

Chlorure d'or . . .	6 gr.
Ammoniaque . . .	2 »
Cyanure de potassium . . .	13 »
Ajouter de l'eau jusqu'à . . .	1 litre
puis ; formiate de potasse . . .	2 gr.

Solution de cuivre

Sulfate de cuivre . . .	180 gr.
Acide sulfurique concentré . . .	60 »

Ajouter de l'eau jusqu'à . . . 1 litre
 Puis alcool à 96° 10 gr.

Solution de nickel

Sulfate de nickel . . 60 gr.
 Sulfate de soude . . 20 »
 Citrate de soude . . 20 »
 Eau pour 1 litre

Ch. C.

Sulfogénol, par M. M. LUDY (*Journal de Pharmacie et de Chimie*, mars 1907, p. 293).

On enrichit en soufre une huile provenant de la distillation d'un schiste bitumeux. L'huile sulfurée est sulfonée par l'acide sulfurique, et le sel d'ammoniaque est dénommé *sulfogénol*. C'est donc une préparation analogue à celle de l'ichthyol. Le sulfogénol en aurait, d'ailleurs, toutes les propriétés thérapeutiques ; mais il est, paraît-il, sans odeur ni saveur, soluble dans l'eau.

Ch. C.

Transformation rapide, à froid, du soufre en acide sulfurique. Application au dosage par M. BERGER (*Bull. Soc. Chim.* 4^e s. t. 1., mars 1907, p. 194).

L'auteur dissout le soufre à froid dans l'acide nitrique fumant additionné d'un peu de bromure de potassium et il utilise cette réaction pour le dosage du soufre. Dans une capsule, on pèse un poids du corps où l'on veut doser le soufre représentant 0 gr. 1 à 0 gr. 2 de S.

On recouvre de 10 cc. d'acide nitrique fumant et on projette 1 gr. de bromure de potassium. On évapore au bain-marie, à siccité, les parcelles de S non dissoutes se dissolvent. On reprend deux ou trois fois par HCl, en évaporant au bain-marie, pour chasser l'acide nitrique ; on reprend enfin par l'eau et précipite par le chlorure de baryum.

Appliquée au soufre en canons du commerce, cette méthode a donné à l'auteur :

	Pesée	So ⁴ Ba	S 0/0
1. . .	0.1129	0.8035	97.73
2. . .	0.1832	1.3078	98.03
3. . .	0.1322	0.9424	97.89

Ch. C.

Sur l'analyse des lithopones, par M. REPITON (*Annales de Chimie analytiques*, mars 1907, p. 93).

L'auteur recommande de doser ZnS en dégageant H²S, de rechercher ensuite la présence de ZnO en traitant par une solution d'acétate de sodium fortement acétique et en dosant le zinc dans la solution.

Nous avons déjà montré que, pratiquée ainsi, l'analyse peut conduire à des chiffres faux en raison des sels solubles de zinc qui passeront avec la solution acétique et seront considérés comme Zn à l'état de ZnO.

Ch. C.

Sur la présence du zinc dans certains alcools, par MM. TH. ROMAN ET G. DELLUC (*Journal de Pharmacie et de Chimie*, mars 1907, p. 243).

Les auteurs réclament la priorité pour la recherche des petites quantités de zinc dans les alcools à l'aide de l'urobilin.

Réponse à la note de M. Guérin, février 1907, même périodique.

Ch. C.

Sur une réaction colorée donnée avec les sucres, par le m. dinitrobenzène en milieu alcalin. (*L'œophile*, février-mars 1907, p. 62).

Réactif :

M. dinitrobenzène . . 1 gr.
 Alcool 100 cc.
 Soude à 33 0/0 . . . 35 cc.

donnant une coloration violette virant au jaune sous l'action des acides minéraux.

Ch. C.

Lytrol (*Journal de Pharmacie et de Chimie* février 1907, p. 223).

Liquide antiseptique, brun, alcalin, moussant par agitation et qu'on trouve depuis peu dans le commerce allemand. Solution alcoolique d'un savon potassique contenant 20 0/0 de naphthol β, sous forme de dérivé potassique.

Ch. C.

Recherches sur la Chimie des vernis, par M. GUERDRAS (*Revue de Chimie pure et appliquée*, mars 1907, p. 93).

L'auteur examine surtout les propriétés des huiles, en particulier celle du woodoil. Il conclut ainsi : « cette huile qui peut-être utile aux fabricants de laque, ne doit pas, pour l'instant, être considéré comme une des matières premières de l'industrie des vernis gras ».

La deuxième partie du travail a trait à la préparation des siccatifs étudiés complètement au point de vue théorique, surtout les résinates. En partant d'une huile de lin crue (chiffre d'iode 153) l'auteur a obtenu les résultats suivants :

Résinate de manganèse	Température	Siccativité	Chiffre d'iode
2 0/0	120	10 h.	379
5 »	130	8 h.	311
10 »	160	6 h.	311

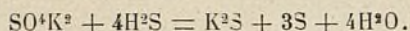
Ch. C.

Séparation des sulfates d'alumine et de potasse, par MM. A. PEZZOLATO et de FELICE. (*J. Soc. Of Chem. Lond.*, 1906, p. 759).

On précipite le fer et l'alumine par le sulfure de potassium. Il y a séparation complète du fer à l'état de sulfure et de l'alumine à l'état d'hydrate.

Le sulfate de potasse est éliminé par filtration. L'alumine du précipité est transformée en aluminat de sodium qui entre en solution, on en reprécipite l'alumine par H^2S que l'on transforme ultérieurement en sulfate; il se forme en même temps du sulfure de sodium.

Une partie du sulfate de potasse est réduite au four à moufle, par l'hydrogène sulfuré en sulfure de potassium et soufre.



J. D.

Huile anticorrosive (*The Oil and Colour Trades Journal*, 19 janvier 1907, p. 202).

Résine blonde	10 parties
Huile cylindrine verte	
épaisse	8 »
Térébenthine	40 »
Benzol	10 »

Les deux premiers sont mélangés ensemble, on laisse refroidir puis on mélange avec les autres produits.

L. P.

Peintures employées pour les navires américains (*Modern Painter*, de Chicago).

Blanc pour extérieur. — Cette peinture est destinée pour les parties du vaisseau exposées aux intempéries de l'atmosphère. Les formules suivantes sont celles permettant d'obtenir 1 gallon de peinture pour première couche.

Formule n° 1 :

Blanc de plomb à l'huile . . .	7 livres
Blanc de zinc à l'huile . . .	7 »
Huile de lin non cuite . . .	1/2 gallon
Térébenthine	2 gill.
Siccatif du Japon	1 »

Formule n° 2 :

Blanc de plomb à l'huile . . .	5 livres
Blanc de zinc à l'huile . . .	9 »
Huile de lin crue	3 pintes
Térébenthine	4 gills
Siccatif du Japon	1 »

Blanc pour intérieurs. — Il est destiné aux chambres d'approvisionnement, magasins et voici la proportion pour préparer un gallon de peinture :

Blanc de plomb à l'huile . . .	7 livres
Blanc de zinc à l'huile . . .	7 »
Huile de lin crue	1 quart
Térébenthine	1 »
Siccatif du Japon	1 gill.

Blanc Flat. — Il sert aux travaux d'intérieur tels que les chambres d'officiers. Les proportions sont, pour un gallon :

Zinc français à l'huile . . .	8 livres
Blanc de plomb à l'huile . . .	9 »
Térébenthine	3 pintes
Huile de lin brute	1 gill.
Siccatif du Japon	1/2 gill.

Formule n° 2. — *Couche finish* :

Zinc français à l'huile . . .	17 l.
Térébenthine	3 pintes
Siccatif breveté (mélange de clair)	1/2 gill.

Blanc émail ou blanc vernissé :

Formule n° 1 pour un gallon :

Zinc français en vernis . . .	8 livres
Vernis Dammar	5 pintes
Siccatif patenté	1/4 gill.

Formule n° 2 pour un gallon :

Vernis au zinc français . . .	4 1/2 livres
Vernis dammar	6 1/2 livres
Siccatif breveté	1/4 gill.

Couleurs Spar. — Ces couleurs sont pour les mâtures, bossoirs, ventilateurs :

Quantités pour un gallon :

Blanc de plomb à l'huile . . .	16 1/2 livres
Ocre jaune française à l'huile .	1 1/2 livre
Rouge vénitien à l'huile . . .	3/4 or
Huile de lin crue	1/2 gallon
Térébenthine	1 gill.
Siccatif japonais	1 »

Peintures oxydées pures. — Elles sont destinées à l'intérieur des bateaux et dans tous les endroits où des peintures rapidement siccatives. Les ingrédients sont mélangés et broyés dans un moulin.

Quantités pour un gallon :

Rouge vénitien	5 livres
Vernis	3 pintes
Siccatif japonais	2/3 gallon

Peinture pour torpilleurs et croiseurs. — La couleur de cette peinture est vert bouteille. Les proportions ci-dessous produisent 35 gallons :

Blanc de plomb à l'huile . . .	200 livres
Jaune de chrome à l'huile . . .	15 »
Noir de fumée à l'huile . . .	15 »
Huile de lin à l'huile	10 gallons
Térébenthine	2 »
Siccatif japonais	2 »

Les couleurs ci-dessus sont couleurs et mélanges « Standard » toutefois on les emploie pour certaines couleurs spéciales. Le peintre des navires de guerre a fort à faire pour le polissage et le finissage des bois durs.

L. P.

Nota. — 1 livre = 453 gr. 588.

1 gallon = 4 l. 54.

1 pinte = 0 l. 5679.

1 quart = 1 l. 1358.

1 gill = 0 l. 142.



DEUXIÈME PARTIE

BREVETS D'INVENTION DE L'INDUSTRIE CHIMIQUE ⁽¹⁾369.257. — **Perfectionnements dans la fabrication de l'isobornéol.**

Fabrique bâloise de produits chimiques.

La présente invention a pour objet la fabrication de l'isobornéol, employé à la production du camphre, en préparant d'abord le camphène au moyen du chlorhydrate de pinène et en transformant ensuite ledit camphène en éthers oxaliques de l'isobornéol, dont l'isobornéol peut être isolé par saponification.

§ 1. — *Préparation du camphène.*

Une des plus anciennes méthodes de production de camphène exempt de chlore est celle de Berthelot (voir *Jahresbericht*, 158, page 441). D'après cette méthode, le chlorhydrate de pinène ($C^{10}H^{17}Cl$) est chauffé avec un grand excès de stéarate ou de benzoate de sodium pulvérisé, pendant quarante heures, à des températures dépassant $200^{\circ}C$. Les principaux inconvénients de cette méthode sont l'emploi d'un grand excès de savon et la longue durée du chauffage. Plus économique doit être le procédé du brevet français n° 321.864 du 6 juin 1902 suivant lequel le chlorhydrate de pinène est chauffé pendant vingt heures, en autoclave, à des températures de 210 à $220^{\circ}C$., avec des bases, en présence de sels alcalins d'acides gras supérieurs (servant de dissolvants), en solution aqueuse. On sait que les sels alcalins des acides gras supérieurs fondent difficilement à l'état anhydre. Par contre, on connaît de nombreux sels des acides gras supérieurs, et en particulier des sels formés par l'acide palmitique, l'acide stéarique et l'acide oléique avec les oxydes des métaux lourds, qui fondent facilement à l'état anhydre.

Les demandeurs ont trouvé qu'au moyen de ces sels le chlorhydrate de pinène peut être transformé en camphène sans emploi d'un autoclave et en un temps beaucoup plus court que d'après la méthode

de Berthelot ou d'après le procédé du brevet français précité n° 321.864 du 6 juin 1902. Le nouveau procédé consiste à chauffer le chlorhydrate de pinène avec des sels anhydres, facilement fusibles, des acides contenus dans les corps gras, pendant quelques heures à environ $200^{\circ}C$.

Parmi les sels facilement fusibles des acides gras supérieurs se trouvent les sels de cuivre, de manganèse, de plomb et de mercure.

Pour pouvoir opérer dans des vases sans pression, on pose sur l'appareil, dans lequel s'effectue la cuite, une colonne servant de réfrigérant rétrogradateur ou à reflux et cette colonne doit être assez grande pour que la température à l'intérieur de la masse en réaction puisse être portée jusqu'à $200^{\circ}C$. On peut ainsi faire distiller une partie du camphène; mais la majeure partie du camphène formée sera, après que la transformation a eu lieu, chassée par de la vapeur d'eau.

Exemple a. — 75 parties de grenaille de plomb sont dissoutes à chaud dans 200 parties d'acide stéarique et chauffées jusqu'à ce que le sel formé devienne anhydre. Au stéarate de plomb on ajoute 100 parties de chlorhydrate de pinène et on chauffe la solution pendant quatre heures, dans un vase, à réfrigérant à reflux, en forme de colonne, à 195 à $200^{\circ}C$. Il se sépare d'abord du stéarate de plomb, chloré, qui réagit ultérieurement sur le chlorhydrate de pinène en donnant naissance à du chlorure de plomb. On laisse refroidir le mélange de réaction à environ $140^{\circ}C$. et distille le camphène formé à la vapeur.

L'acide stéarique est régénéré et utilisé à nouveau.

La réaction a lieu d'une manière semblable avec l'oléate de plomb; seulement il ne se sépare pas pendant la réaction de l'acétate de plomb, chloré, mais bien du chlorure de plomb.

Le sel plombique de l'acide palmitique agit de la même manière. Il n'est absolument pas nécessaire d'employer lesdits acides à l'état pur; on emploie au contraire des mélanges de ces acides tels qu'on les

(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.

obtient par la saponification des huiles et des graisses.

Exemple b. — Un mélange d'acide oléique et d'acide stéarique et éventuellement aussi d'acide palmitique est transformé, de la manière connue, en sel cuprique, au moyen de la quantité calculée de carbonate de cuivre ou d'oxyde de cuivre fraîchement précipité. 300 parties de ce sel cuprique sec sont chauffées avec 100 parties de chlorhydrate de pinène pendant environ cinq heures, à 195 à 200° C. (On prélève de temps en temps des échantillons de l'huile condensée au réfrigérant à reflux et on essaie le produit pour savoir s'il est exempt de chlore). On chasse le camphène à la vapeur d'eau et on régénère les acides gras.

Avec des sels d'acides gras, qui ne sont pas si facilement fusibles que les précités, on emploie avantageusement un agent liquéfiant, tel que par exemple la diéthylaniline.

Exemple c. — On prépare de l'oléate de manganèse par précipitation d'une solution de savon d'oléine avec du sulfate de manganèse. 240 parties de cet oléate de manganèse sont chauffées avec 100 parties de chlorhydrate de pinène et 100 parties de diéthylaniline, pendant huit heures à 195-200° C. La réaction achevée, on distille à la vapeur d'eau et on sépare, dans le produit qui a distillé, la diéthylaniline du camphène par acidulation dudit produit.

§ 2. — Préparation des éthers oxaliques de l'isobornéol, ainsi que de l'isobornéol.

N. Zelinsky et J. Zelikow ont trouvé (*Berl. Ber.*, 34, 3249) qu'en chauffant des alcools avec de l'acide oxalique ils sont transformés en hydrocarbures non saturés. C'est ainsi qu'ils obtinrent, par exemple, du tétrahydrobenzène en chauffant le cyclohexanol à 100 à 110° C. avec la quantité quintuple d'acide oxalique anhydre. De la même manière ils ont transformé le menthol en menthène et le bornéol en camphène. Comme dans ces essais ils ont toujours employé un grand excès d'acide oxalique anhydre et que le produit de la réaction était constitué, par exemple dans le cas du bornéol, par du camphène, de l'acide oxalique renfermant de l'eau de cristallisation et de l'acide oxalique anhydre en excès, il fallait admettre que des hydrocarbures non saturés de ce genre ne se combinent pas avec l'acide oxalique.

Contrairement à cette conclusion, les demandeurs ont trouvé que le camphène se condense directement avec l'acide oxalique pour former l'éther oxalique de l'isobornéol.

La condensation du camphène avec l'acide oxalique anhydre peut avoir lieu avec ou sans emploi d'un dissolvant et avec ou sans emploi d'un agent de condensation.

Exemple 1. — Une solution de 100 parties de camphène et de 100 parties d'acide oxalique anhydre dans 300 parties d'acétone est additionnée de 5 parties d'acide sulfurique et le mélange en résultant est abandonné à lui-même pendant trois jours à 15 à 25° C. Du liquide légèrement coloré en brun qui en résulte, on élimine l'acétone par distillation, après que l'acide sulfurique a été neutralisé par du carbonate de soude : il reste alors une huile faiblement colorée, composée d'acide oxalique libre, d'éther isobornyl-oxalique acide et d'éther isobornyl-oxalique neutre et d'un peu de camphène non transformé. L'acide oxalique est d'abord séparé en agitant avec de l'eau chaude; ensuite on sépare de l'éther neutre l'éther isobornyl-oxalique acide, en agitant avec une solution de carbonate de soude et en neutralisant la solution ainsi obtenue par un acide minéral.

L'éther isobornyl-oxalique neutre est séparé par distillation du camphène (quelques pour cent) non transformé qui est resté mélangé avec lui. De sa solution alcoolique, il cristallise en aiguilles incolores et inodores fondant à 113 à 114° C.

L'éther isobornyl-oxalique acide ne peut être obtenu à l'état cristallisé. Après que l'huile qu'il constitue fut abandonnée à elle-même pendant un certain temps, des cristaux se déposèrent, il est vrai; mais ces cristaux étaient formés par de l'acide oxalique et de l'éther isobornyl-oxalique neutre.

Exemple 2. — 130 parties de camphène et 50 parties d'acide oxalique anhydre sont dissoutes dans 200 parties d'acétone et après addition de 5 parties d'acide sulfurique à 50 0/0, cuites au réfrigérant à reflux durant huit heures. L'opération est terminée comme dans l'exemple 1.

Exemple 3. — 500 parties de camphène, 350 parties d'acide oxalique anhydre et 50 parties d'un mélange d'éther isobornyl-oxalique neutre et d'éther isobornyl-oxalique acide, obtenu suivant l'un des exemples précédents, sont chauffées ensemble pendant douze heures à 100 à 105° C., en ayant soin de bien agiter. L'éther isobornyl-oxalique favorise la condensation, en dissolvant successivement l'acide oxalique et le camphène.

Le traitement du produit de la réaction est plus simple qu'aux exemples 1 et 2, attendu qu'on commence directement à isoler l'acide oxalique en agitant avec de l'eau chaude, qu'on sépare ensuite l'éther

acide au moyen d'une solution de carbonate de soude et qu'on élimine par distillation à la vapeur le camphène non entré en réaction; comme résidu il reste l'éther neutre et l'isobornéol.

On peut aussi condenser le camphène avec l'acide oxalique par chauffage direct, c'est-à-dire sans emploi d'un dissolvant; mais la condensation n'a pas lieu aussi régulièrement puisqu'il se forme un peu d'éther formique.

L'éther isobornyl-oxalique acide se saponifie très facilement; ainsi avec de l'alcali caustique il se saponifie déjà à froid et avec de la chaux ou de l'hydrate de baryte à l'ébullition. L'éther isobornyl-oxalique neutre est scindé en acide oxalique et en isobornéol par agitation énergique avec de la soude caustique à chaud ou par ébullition avec de l'hydrate de baryte ou du lait de chaux.

On ne sépare naturellement pas l'éther acide de l'éther neutre, lorsqu'il s'agit de préparer de l'isobornéol. On sépare seulement du produit de la réaction l'acide oxalique en excès par épuisement à l'eau chaude, on le débarrasse ensuite du camphène non transformé en y faisant arriver de la vapeur et on le fait bouillir ensuite avec de la soude caustique et la quantité voulue de chaux et un peu de soude caustique, et distille finalement à la vapeur l'isobornéol scindé.

Les rendements en isobornéol sont presque quantitatifs. La régénération de l'acide oxalique a lieu également très facilement.

369.371. — Procédé et dispositif pour augmenter la densité d'explosifs nitrés fusibles,

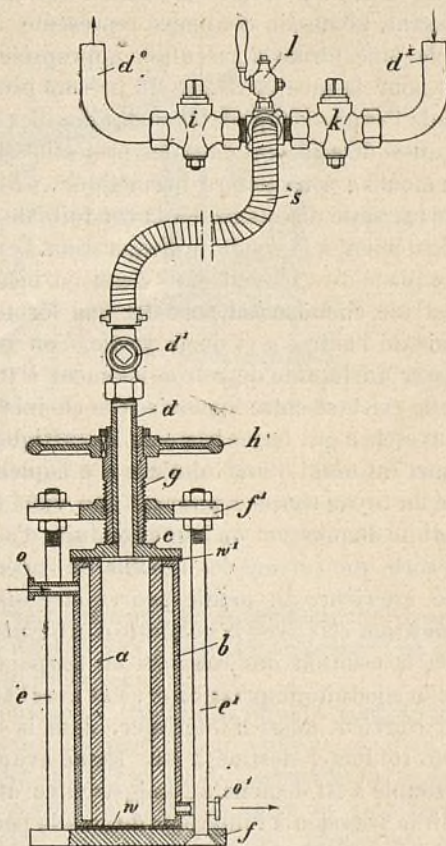
PAR M. CHRISTIAN EMIL BICHEL.

Pour pouvoir loger de grandes quantités d'explosifs dans les obus, mines, torpilles, etc., il peut être utile d'augmenter autant que possible la densité des explosifs nitrés fusibles constituant la charge des obus, etc.

Lorsque des corps de cette nature, tels que par exemple le trinitrotoluol, l'acide picrique, la nitronaphtaline et leurs alliés entrent en fusion à la pression atmosphérique ordinaire, la densité du trinitrotoluol est, en chiffres ronds, de 1,33, celle de l'acide picrique de 1,62 et celle de la nitronaphtaline de 1,23.

La présente invention consiste à exposer les explosifs nitrés en fusion, pendant leur solidification, à l'action de l'air comprimé ou d'un autre fluide indé-

férent comprimé tel que l'acide carbonique, l'acide nitrique, etc., pour amener ces corps à la densité voulue. Des essais faits par l'inventeur ont confirmé que quand on fond ces matières et que l'on introduit les moules (séparés ou réunis par plusieurs) dans un vase clos dans lequel on peut faire un vide partiel et tout aussi bien emmagasiner de l'air comprimé à plusieurs atmosphères, l'explosif en question aura, après solidification, une densité plus forte proportionnelle au degré de compression de l'air.



La densité augmente plus particulièrement si avant de faire agir le fluide comprimé sur le corps nitré en fusion on en élimine par aspiration des petites bulles d'air qu'il contient.

Par l'application du procédé décrit la densité du trinitrotoluol monte de 1,33 à 1,38 si, après avoir fait le vide, on fait agir sur l'explosif en fusion simplement la pression de l'air atmosphérique. Toutefois déjà par l'action d'air comprimé à deux atmosphères la densité monte à 1,60 tandis que sous l'action d'une pression de quatre atmosphères elle monte à 1,62. Avec l'application de cette pression on a pu porter la densité de l'acide picrique, de 1,62 à

1,67, tandis que celle de la nitronaphtaline monte de 1,23 à 1,32.

En poussant la pression au delà de quatre atmosphères l'on n'a pu augmenter notablement la densité qu'en opérant sur des corps en fusion très volumineux. En revanche il a été constaté qu'en refroidissant rapidement le corps en fusion, on peut obtenir une texture cristalline plus fine et en même temps une densité encore un peu plus forte.

On peut refroidir les corps en fusion en plongeant les moules dans l'eau froide ou dans un autre milieu refroidissant. Le dessin ci-annexé représente, à titre d'exemple, une forme d'exécution appropriée d'un appareil pour la mise en œuvre du présent procédé.

On coule l'explosif liquide dans des douilles *ad hoc* ou bien aussi directement dans des projectiles placés dans un moule *a* à fermeture hermétique. Ce moule peut être raccordé directement à la conduite de pression et également à la conduite d'aspiration. Le moule peut être placé directement dans l'eau ou bien être entouré d'une chemise *b* et posséder une forme telle qu'à l'aide de l'entrée *o* et de la sortie *o'* on pourra faire passer un liquide de refroidissement à travers l'intervalle existant entre le moule et la chemise.

Le couvercle *c* qui ferme le moule hermétiquement au sommet est muni d'une tubulure *d* à laquelle est raccordé un tuyau souple *s* pouvant être vissé tant à une conduite de pression qu'à une conduite d'aspiration, de sorte que suivant les besoins de l'opération la cavité intérieure du moule pourra être mise en communication soit avec la conduite d'aspiration *d'*, soit selon la position des robinets ou soupapes *i*, *k* et *l* avec la conduite de pression *d''*, soit avec l'atmosphère. Il convient aussi d'intercaler, dans la tubulure *d*, un robinet *d'* destiné à être fermé avant que le tube souple *s* est détaché de l'appareil ce afin de maintenir la pression à l'intérieur du moule pendant la période de solidification.

Le moule est placé entre deux ponts *ff'* reliés entre eux par des boulons *ee'*. Le pont supérieur *f* est taraudé pour recevoir une tige creuse filetée *g* qui est traversée par la tubulure *d* et portant le volant *h*. Au moyen de cette tige on peut serrer le couvercle *c* hermétiquement sur le bords supérieur du moule. Des bagues de joint *w* et *w'* intercalées entre le moule, le couvercle et le fond établissent une fermeture hermétique. Des moules de ce genre peuvent être réunis de façon à former des systèmes, séries ou batteries composés d'un nombre quelconque de moules.

370.603. — Procédé de raffinage des huiles minérales,

Par MM. JAMES NOAD et EDWARD JOSEPH TOWNSEND.

La présente invention a trait au raffinage du pétrole brut, ou du résidu de pétrole laissé après distillation des hydrocarbures plus légers, ou d'huile brute obtenue par la distillation destructive de schiste ou autres minéraux carbonacés (le tout compris ci-après sous la dénomination générale d'huile brute) et elle a pour objet de faciliter l'évaporation, ou distillation fractionnée et la classification des hydrocarbures mélangés contenus dans l'huile brute, ainsi que l'obtention des produits industriels voulus.

Dans ce but, le procédé consiste à insuffler de l'air à travers l'huile brute, pendant qu'elle est chaude ou qu'elle est en cours de chauffage dans une cornue, de façon à soumettre ainsi cette huile brute à un lavage à l'air, puis à faire passer le mélange résultant d'air et de vapeurs d'huile à travers un dispositif convenable séparateur et condenseur à liquide, comme cela sera ci-après plus particulièrement décrit.

Ce lavage à l'air permet aux vapeurs d'huile de se dégager à des températures de beaucoup inférieures à celles où elles se dégagent dans les procédés de distillation actuels, et facilite également leur séparation de l'huile brute et leur enlèvement de la cornue, ce qui permet d'obtenir ces produits plus économiquement, moins altérés ou affectés, par la chaleur, par rapport aux hydrocarbures entrant dans la constitution de l'huile brute et mieux fractionnés, ou moins mélangés avec des constituants de volatilité différente et, dans le cas d'huile brute contenant de la paraffine ou des constituants cireux, ou donnant des huiles de graissage de forte viscosité, il évite la carbonisation ou la dissociation chimique de ces constituants. Le traitement de séparation à liquide permet d'obtenir une extraction plus complète ou un meilleur rendement en produits.

Le dessin ci-joint représente, diagrammatiquement et à titre d'exemple, une cornue à marche intermittente propre à la mise en pratique de l'invention; mais l'invention peut également être mise en pratique dans une cornue à marche continue.

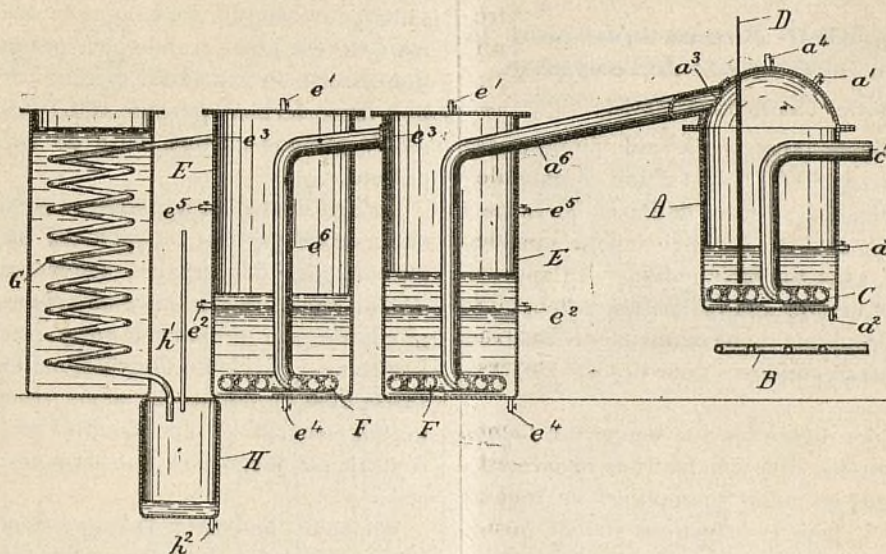
A désigne une cornue chauffée par en dessous au moyen d'un brûleur *B* et comportant un orifice d'admission d'huile brute *a*¹, un orifice de sortie des résidus *a*², un orifice de sortie d'air et de vapeurs d'huile *a*³, des robinets d'essai *a*⁴, *a*⁵ et un thermomètre *D*. *C* est un serpentín disposé à l'intérieur et près du fond du récipient et immergé dans l'huile brute; ce serpentín présente, sur son dessous, des perforations et est

relié à un tuyau c^1 qui lui amène de l'air sous pression.

E désigne des condenseurs séparateurs chargés d'eau ou autre liquide convenable et ci-après désignés sous le nom de séparateurs. Ils présentent des orifices e^1 pour le chargement du liquide, des orifices de sortie d'huile e^2 , des orifices de sortie d'air et de vapeurs e^3 , des robinets de purge e^4 et des robinets d'essai e^5 . F désigne des serpentins disposés à l'intérieur et près du fond des séparateurs et immergés

dans le liquide. Ces serpentins présentent, sur leurs dessous, des perforations et le serpentin du premier séparateur est relié, par une tuyauterie a^6 , à l'orifice de sortie a^3 de la cornue A , tandis que le serpentin du dernier séparateur est relié par une tuyauterie a^5 , à l'orifice de sortie e^3 du séparateur précédent. Il peut n'y avoir qu'un seul de ces séparateurs, ou bien il peut y en avoir plusieurs qui peuvent être maintenus à des températures respectivement appropriées.

G désigne un serpentin condenseur allant du der-



nier séparateur à un récipient H qui communique avec l'atmosphère par un tube h^1 .

Dans le fonctionnement de l'appareil, l'air, à la température atmosphérique ou préalablement réchauffé ou refroidi et à une pression qui n'a besoin que d'être suffisante pour déterminer un courant doux à travers l'appareil, est insufflé à travers l'huile brute, pendant qu'elle est chaude ou en cours de chauffage dans la cornue, de façon à, pour ainsi dire, laver à l'air l'huile brute. On ne chauffe pas l'huile à une température suffisante par elle-même pour produire la distillation voulue de ses constituants huileux respectifs : on n'a besoin de la chauffer qu'à une température beaucoup moins que suffisante en elle-même pour produire cette distillation. L'air, lorsqu'il passe à travers l'huile chaude, provoque la formation de vapeurs d'huile qui, au fur et à mesure qu'elles se dégagent, sont prises en solution par l'air, ou diffusées dans l'air, et sont par cela même débarrassées de l'huile brute et enlevées de la cornue.

L'air chargé de vapeur d'huile résultant, en sortant de la cornue, passe par les séparateurs E , ainsi

que, éventuellement, par le conducteur G dans lequel l'air et les vapeurs d'huile se séparent et où ces dernières se condensent.

En passant à travers le liquide contenu dans le séparateur, les particules d'huile se séparent et s'accumulent sur le liquide et l'accumulation sert à arrêter les particules huileuses arrivant plus tard, l'air qui s'échappe avec toute vapeur d'huile non condensée, ou toute huile revaporisée, passant au séparateur suivant ou au condenseur.

Si on ne fait usage que d'un seul séparateur, les constituants vaporisés respectifs de l'huile brute peuvent être condensés consécutivement dans le séparateur et les produits de la distillation peuvent en être séparément tirés au fur et à mesure qu'ils sont obtenus, l'air qui s'échappe avec toute vapeur d'huile non condensée, ou huile revaporisée, passant au condenseur. On peut également faire usage de plusieurs séparateurs dans lesquels les constituants vaporisés de l'huile brute peuvent respectivement être amenés de la cornue.

Ainsi, à mesure que la distillation s'effectue et que

la température de la cornue s'élève, les constituants vaporisés respectifs de l'huile brute sont plus exactement et plus complètement réduits à leurs produits de distillation respectifs et, pratiquement, il ne s'échappe du récipient *H* que de l'air affecté par son passage à travers l'appareil.

Le lavage à l'air de l'huile peut également être effectué dans un appareil distillatoire comprenant d'autres moyens que ceux décrits ici pour séparer l'air et les vapeurs d'huile et condenser ces dernières.

368.463. — Appareil automatique pour la production instantanée de l'oxygène,

Par MARTIN BAYOD Y MARTINEZ.

La préparation de l'oxygène à l'aide du peroxyde de sodium a fait, en 1902, l'objet d'une communication à l'Académie des Sciences de Paris, de la part de M. George F. Jaubert. Celui-ci exposa son procédé théorique, sans toutefois indiquer un appareil approprié pour arriver à la réalisation pratique de son idée et il se contenta de recommander les anciens appareils connus et employés pour des usages analogues.

En présence des difficultés que comportait l'adoption de ces appareils, divers industriels imaginèrent des systèmes plus ou moins susceptibles de remplir le but poursuivi; mais ces appareils étaient imparfaits, coûteux et d'un maniement incommode. Ils ne furent guère répandus, par suite des défauts notables qui leur étaient inhérents, et c'est pour ce motif que l'excellent procédé de M. George F. Jaubert demeura pour ainsi dire oublié.

Cette circonstance provoqua l'étude de la construction d'un appareil permettant la mise en pratique du procédé, étude qui aboutit à la combinaison de deux modèles « Simplex » et « Duplex », analogues dans leur essence, basés sur le même mécanisme et ayant une disposition pareille, le « Duplex » n'étant autre chose que deux modèles « Simplex » combinés, disposés entre eux d'une manière appropriée. Grâce à cette disposition simple, l'on obtient avec le « Duplex » un courant ininterrompu d'oxygène, puisque, fonctionnant alternativement, chacun des deux « Simplex » qui le constituent peut être alternativement chargé de la même manière: l'un des « Simplex » fonctionne pendant que l'autre se dispose à marcher, et il suffit d'ouvrir ou de fermer les clefs correspondantes pour que la production du gaz ne s'interrompe pas.

On peut aussi employer ce modèle « Duplex » en

chargeant d'oxylite (peroxyde de sodium) l'un de ses appareils partiels, l'autre étant chargé de carbure de calcium. L'oxygène et l'acétylène, mélangés pendant leur dernier trajet à travers les tubes, peuvent alors donner de puissants foyers lumineux ou produire des températures élevées que l'on peut utiliser pour les fusions difficiles; il suffira, dans ce cas, d'adapter le matériel complémentaire généralement employé pour de tels usages.

Un autre modèle peut être utilisé pour l'inhalation directe; avec ce modèle, la pression n'est pas suffisante pour remplir des ballons ou des cloches à gaz, mais elle est assez grande pour permettre l'insufflation directe du gaz au fur et à mesure de la production de ce dernier, puisque cette pression est représentée par une colonne d'eau de vingt centimètres de haut.

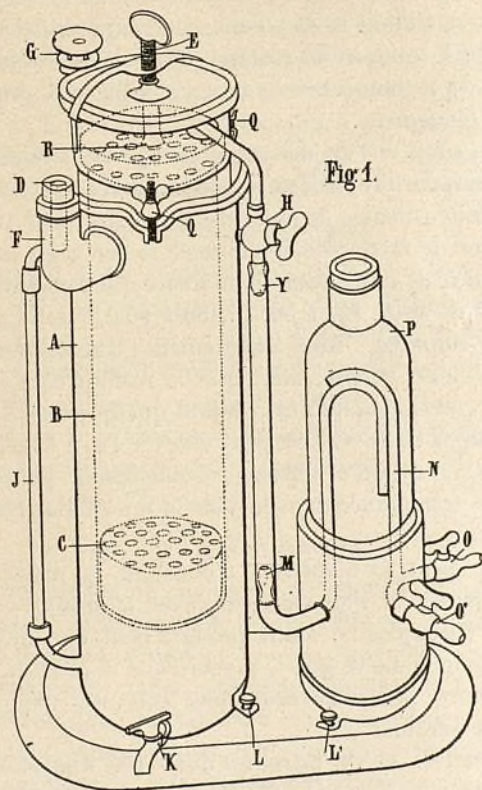
Il s'agit donc d'un appareil nouveau par la disposition de ses parties; cet appareil, bien que ne renfermant pas des organes nouveaux, constitue un véritable progrès par la combinaison simple et originale de son mécanisme qui permet d'obtenir de l'oxygène à l'aide de l'oxylite, ou tout autre corps susceptible de donner le même résultat, avec une grande sécurité et une facilité que l'on ne rencontrait pas jusqu'à ce jour dans les anciens appareils.

Les points nouveaux de cette invention résident en ce que le gaz sort latéralement du tube générateur, en ce que les tubes ou récipients sont hermétiquement fermés, en ce que la pression est réglable à l'aide de soupapes, en ce que dans les appareils à grande pression le flacon laveur est placé à côté, et est muni d'un tuyau à deux branches servant de tubes de dégagement.

Cette disposition, dans l'ensemble ou dans ses détails, est la base de l'invention, car on peut donner à l'appareil complet la forme et les dimensions particulières nécessitées dans la pratique pour chacun des nombreux cas auxquels l'appareil peut s'appliquer, soit pour l'inhalation directe, soit pour le remplissage de ballons pour pharmacies, laboratoires, hôpitaux, maisons de santé ou de secours, mines, navires, etc., ces appareils pouvant être fixés ou agencés pour être transportés à la main ou à dos. C'est pourquoi l'on ne saurait décrire ici l'appareil pour chaque cas particulier, et que le dessin annexé représente, à titre d'exemple, sur la figure 1, un appareil destiné spécialement au remplissage des ballons ou cloches pour pharmacies, le système en question pouvant, bien entendu, varier suivant les

cas, abstraction faite de la forme, des dimensions et des matériaux employés à la fabrication.

L'appareil consiste en un récipient A, en métal nickelé, en cristal, en faïence, etc., muni à sa partie inférieure du robinet de vidange K. Sur le côté est adapté un tube en cristal, servant à indiquer le niveau du liquide à l'intérieur. A sa partie supérieure sont fixés deux tubes soudés sur lesquels sont fixées par vissage la soupape de pression G et la soupape d'absorption D.



Un autre tube B, de diamètre inférieur à celui du récipient A, porte à sa partie supérieure une rondelle métallique qui s'ajuste par pression sur une garniture de caoutchouc et, à l'aide de trois écrous à oreilles Q, cette rondelle métallique est fixée à un manchon métallique analogue, dont est muni, à sa partie supérieure, le récipient A, de sorte que le tube B est logé dans le récipient A. Le tube B, appelé tube générateur, parce que c'est dans ce tube que se forme le gaz, est aussi fermé par pression avec du caoutchouc au moyen de la vis à levier E. A la partie inférieure et à quelques centimètres de sa périphérie, se trouve une plate-forme perforée C sur laquelle l'on place l'oxylite. Une corbeille métallique R, à fond et à couvercle perforés, renferme du

coton hydrophile très comprimé qui a pour but de retenir les particules solides que le gaz peut entraîner mécaniquement.

Sur le côté, à sa partie supérieure, le manchon générateur porte le tube d'évacuation muni d'un robinet H pour interrompre à volonté le courant de gaz.

D'autre part, l'appareil comporte une plate-forme sur laquelle repose un flacon P destiné au lavage du gaz et servant à indiquer la vitesse du courant. Le gaz arrive à ce flacon laveur à l'aide d'un tuyau en caoutchouc raccordé à l'extrémité Y du tube d'évacuation, et à l'extrémité du tube M qui passe dans le flacon laveur en affectant la forme d'un U renversé, forme qui a pour effet de forcer le gaz à traverser la masse d'eau renfermée dans le flacon laveur. Le gaz sort de ce dernier par le tube N qui se termine par des branchements dont chacun porte un robinet O-O', et à l'extrémité de chacun de ces tubes on adapte les ballons qu'il s'agit de remplir.

Les deux corps constituant l'appareil sont fixés sur un socle commun à l'aide de vis L, L'.

Le modèle « Duplex » comporte deux tubes générateurs et un seul flacon laveur pour les deux. Le tuyau du flacon servant à amener le gaz dans celui-ci se divise avant de pénétrer dans le flacon, et présente une branche en face de chacun des tuyaux des appareils partiels.

Ces appareils fonctionnent comme suit :

Toutes les pièces étant ajustées en place, les tubes de communication étant raccordés comme il est dit plus haut, et le ballon ou cloche à gaz étant adapté à l'un des robinets d'extrémité O-O', l'on verse de l'eau dans le flacon laveur de manière à en remplir les deux tiers de sa capacité, l'on ferme le flacon. L'on débouche le vase générateur et l'on y introduit la quantité d'oxylite nécessaire à la production que l'on veut obtenir. On remplit de coton hydrophile bien comprimé la corbeille R et on la met en place. L'on ferme le vase générateur avec son couvercle à vis, l'on ferme également le robinet H de l'appareil. Par l'un des tubes qui portent les soupapes G et D, l'on fait entrer, après avoir ouvert la soupape, l'eau nécessaire et en quantité proportionnée à la capacité de l'appareil. L'on referme la soupape et, sur la soupape de pression, l'on pose le poids correspondant à la pression à laquelle on veut opérer. Petit à petit, l'on ouvre la clef H et le robinet d'extrémité non raccordé au ballon. Lorsque tout l'air est sorti de l'appareil, et que l'oxygène se dégage, l'on ouvre le

robinet du ballon et l'on ferme celui qui est libre ; de cette manière, le gaz remplit le ballon, ou la cloche à gaz, ou bien passe dans la canalisation pour l'éclairage. Si c'est nécessaire, on peut injecter de l'air par la soupape d'absorption.

Le dégagement terminé, on débouche le vase B, en dévissant la vis de pression E ; puis l'on ouvre le robinet K pour faire évacuer le liquide, et l'on recharge le tube B ; on le referme et l'on y fait arriver une nouvelle quantité d'eau pour qu'il fonctionne à nouveau de la manière ci-dessus décrite.

Si l'on opère avec l'appareil « Duplex », l'on procède de la même manière, la marche est la même ; il suffit d'ouvrir et de fermer alternativement la clef correspondante, afin d'alterner la charge et le fonctionnement dans chacun des tubes générateurs.

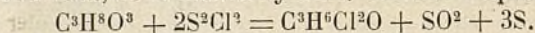
La soupape de pression se ferme à l'aide d'un cône de métal ou d'une bande plate de caoutchouc, comportant un prolongement qui porte un petit plateau sur lequel on place le poids nécessaire pour maintenir la soupape fermée jusqu'à la pression maximum désirée. Cette soupape peut être remplacée par un tube en U en cristal, de dimensions appropriées pour recevoir la colonne d'eau ou de mercure correspondant à la pression que l'on veut obtenir. En d'autres termes, la soupape de pression est, soit métallique, soit pneumatique, avec emploi d'eau ou de mercure.

En résumé, l'invention consiste en un appareil automatique pour la production instantanée de l'oxygène à l'aide du peroxyde de sodium, de potassium ou mélange des deux, ou encore à l'aide d'un autre corps susceptible de dégager de l'oxygène par contact avec l'eau, servant soit à l'inhalation directe, soit au remplissage des cloches à gaz ou de ballons de laboratoires, caractérisé par un tube générateur plongeant dans un récipient et fermé hermétiquement, le gaz sortant du générateur par un conduit latéral pour arriver au flacon laveur où le tube de dégagement comporte deux branchements, la pression étant réglable dans le générateur soit par des soupapes métalliques, soit par colonne d'eau ou de mercure, ledit dispositif pouvant comporter un seul tube générateur et un flacon laveur pour former l'appareil « Simplex » ou deux générateurs et un flacon laveur, pour le modèle « Duplex ».

370.224. — Procédé de préparation de monochlorhydrine,

Société : DEUTSCHE SPRENGSTOFF ACTIEN GESELLSCHAFT.

D'après les indications de Carius (*Liebigs Annalen*, 122, 73) et Claus (*Liebigs Annalen*, 168, 43), on obtient, en chauffant de la glycérine avec une quantité déterminée de chlorure de soufre au bain-marie bouillant, de la dichlorhydrine, suivant l'équation :



En modifiant la disposition de l'expérience, on est arrivé à conduire la réaction de manière à n'obtenir que de la monochlorhydrine et cela avec un très bon rendement.

En effet, si l'on mélange, en agitant fortement à la température ordinaire, de la glycérine avec la quantité calculée de chlorure de soufre pour la formation de monochlorhydrine et si l'on règle la température de la réaction de manière que l'opération se produise entre 40 et 50° C., 80 à 90 0/0 de la glycérine employée sont directement transformés en monochlorhydrine, alors que le restant consiste en glycérine. En chauffant pendant quelque temps dans le vide à 60-70° C., on peut enlever l'eau engendrée dans la réaction et séparer éventuellement par distillation fractionnée dans le vide la monochlorhydrine de la glycérine.

On peut se dispenser d'effectuer la distillation fractionnée si l'on veut employer le produit chloré pour les explosifs. Ledit produit peut être nitré de la même manière que la glycérine et le produit nitré engendré peut être également stabilisé comme la nitroglycérine.

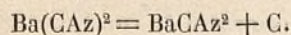
Exemple. — On introduit dans 100 kilogrammes de glycérine à environ 25° C., en agitant fortement, 90 kilogrammes de chlorure de soufre, et après cela l'on chauffe la masse jusqu'à 40°-50° ; la réaction a alors lieu. On maintient la température au même degré pendant toute la durée du procédé et l'on agite fortement jusqu'à la fin de l'opération. On sépare le soufre par filtrage au filtre-presse et le produit chloré est concentré dans le vide. Le mélange ainsi obtenu de monochlorhydrine et de glycérine peut être nitré directement ; pour d'autres applications que des explosifs, le produit de la réaction doit être distillé.

370.420. — Production de cyanure de baryum,

BADISCHE ANILIN et SODA-FABRIK.

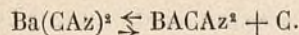
Le procédé de Margueritte et Sourdeval pour la préparation du cyanure de baryum, en chauffant un mélange de charbon et d'oxyde ou de carbonate de baryum dans un courant d'azote, n'a pu servir jusqu'à ce jour à la production industrielle directe du cyanure de baryum.

Une étude approfondie de cette réaction a démontré qu'en élevant la température on peut bien augmenter la teneur du produit en azote, mais non sa richesse en cyanure de baryum, parce qu'il se forme, outre le cyanure, des quantités notables de cyanamidure de baryum. Ce dernier prend naissance par élimination d'un atome de carbone dans le cyanure formé en premier lieu, selon l'équation suivante :



L'emploi de températures aussi élevées que possible, qui est avantageux s'il s'agit d'absorber le plus d'azote possible, a donc d'autre part le grand inconvénient que le produit ainsi obtenu contient une quantité notable de cyanamidure de baryum.

Cependant la réaction susmentionnée ne s'effectue pas toujours dans le même sens, elle est au contraire réversible selon l'équation :



La proportion de chaque corps dépend de la température, c'est-à-dire que la quantité du cyanamidure augmente quand la température s'élève, celle du cyanure par contre, quand la température baisse. On devrait donc s'attendre à ce que le carbone éliminé aux températures très élevées reprenne sa place pendant le refroidissement et que la réaction ait lieu alors selon la flèche inférieure de l'équation ci-dessus, c'est-à-dire que le cyanamide se transforme à nouveau en entier ou au moins en majeure partie en cyanure. Ce n'est cependant pas le cas, ainsi qu'il est dit plus haut.

Or, la présente invention a pour objet la découverte inattendue suivant laquelle le cyanamidure de baryum se transforme aisément et avec un très bon rendement en cyanure de baryum si on le traite par des gaz contenant du carbone à des températures comprises entre le rouge naissant et le jaune. Comme gaz propres à cet usage on peut citer les hydrocarbures d'un genre quelconque à l'état de gaz ou de vapeur, tels que le méthane, l'éthylène, l'acétylène, le benzène, etc., ainsi que l'oxyde de

carbone, etc., soit purs, soit mélangés à des gaz indifférents.

Le présent procédé peut aussi être appliqué avantageusement aux mélanges contenant du cyanamidure de baryum, tels qu'on les obtient par exemple selon le procédé cité plus haut de Margueritte et Sourdeval. Dans ce cas, on opérera de préférence de la façon suivante : on traite le mélange de charbon et d'oxyde ou de carbonate de baryum par l'azote ou un gaz renfermant de l'azote à une température aussi élevée que possible pour obtenir un produit aussi riche que possible en azote, puis on introduit ensuite pendant le refroidissement du carbone actif sous forme de gaz contenant du carbone, afin de transporter le cyanamide en cyanure.

Exemple 1. — Faire chauffer du cyanure de baryum brut, dont l'azote est à environ 60 p. 0/0 à l'état de cyanure et à 40 p. 0/0 à l'état de cyanamide, dans un vase en fer à 600-800° C., tout en faisant passer un courant d'acétylène. La transformation en cyanure est terminée au bout de peu d'heures.

Exemple 2. — Mouler en briquettes un mélange de trois parties de carbonate de baryum et d'une partie de charbon de bois en poudre et chauffer à environ 1.500° C., dans un vase en terre réfractaire en faisant passer un courant d'azote. Dès que l'azote n'est plus absorbé, on laisse la température baisser jusqu'à 1.400° C., puis on introduit, tout en continuant de refroidir, du gaz de gazogène débarrassé de la manière usuelle de son acide carbonique, jusqu'à ce que la transformation en cyanure soit complète.

BREVETS ALLEMANDS

Analysés par M. J. DESALME

178.903. — Procédé de préparation de blanc de plomb, lithopon et sulfure de zinc,

Par Dr JULIUS FRÖELICH, à Frankfort.

Ce procédé est caractérisé par la précipitation de ces produits du sein de leur solution plombique ou zincique en présence de matières colloïdes telles que la gélatine, la dextrine, la gomme arabique, la saccharose, la lévulose, etc.

Le produit ainsi obtenu possède un grand pouvoir couvrant par suite de sa précipitation spéciale qui le fournit sous une forme particulièrement amorphe et par conséquent plus couvrante qu'une forme cristalline.

179.822. — **Procédé de dosage des corps gras dans le lait,**

Par SICHLER, à Leipzig.

Le procédé consiste à modifier la méthode alcaline de dosage des graisses en employant comme dissolvant de celles-ci de l'alcool isobutylique, au lieu d'alcool amylique, avec ou sans addition d'une matière colorante soluble dans les graisses.

On additionne 10 cc. du lait de 10 cc. d'une solution à 15 0/0 du sel alcalin d'un acide minéral ou organique bi ou tribasique; on ajoute 1 cc. d'alcool isobutylique, on agite et on abandonne jusqu'à ce que la transformation soit opérée. Les corps gras se séparent ainsi quantitativement même sans chauffer.

En colorant le dissolvant, on peut lire directement la quantité de graisse.

180.529. — **Procédé de préparation de combinaisons stables d'aldéhydes et d'hydrosulfites,**

Par BADISCHE ANILIN U. SODA FABRIK, Ludwigshafen a. Rh.

Procédé consistant à faire réagir les hydrosulfites sur les aldéhydes, molécule pour molécule dans un milieu tel, que le bisulfite soit transformé en sulfite neutre.

On obtient ainsi des combinaisons qui contiennent par molécule d'aldéhyde, un atome de soufre à l'état d'oxydation SO et correspondant à la formule empirique $RCH \cdot SO_2Me$, abstraction faite de l'eau de cristallisation, ce sont les sels d'acides aldéhydesulfoxyliques.

Les aldéhydes grasses et les aldéhydes aromatiques conduisent à des produits analogues. Toutes ces combinaisons réduisent la solution neutre de carmin d'indigo à chaud, déjà à froid en solution acide.

180.557. — **Conservation du jaune d'œuf frais,**

Par Dr FR. KELLER, à Bingen.

Lorsqu'on emploie l'alcool méthylique pour la conservation du jaune d'œuf il se produit l'inconvénient suivant: au bout de quelque temps le jaune d'œuf se liquéfie.

L'auteur empêche totalement cette liquéfaction par addition de substance pouvant dissoudre l'ovotelline du jaune d'œuf; on peut prendre des sels neutres, des carbonates alcalins ou aussi des acides comme les acides tartriques et citriques.

Par exemple, on additionne 1 kg. de jaune d'œuf, de 80 à 100 gr. d'alcool méthylique dans lequel on a dissout 1 à 2 gr. d'acide tartrique ou citrique.

180.666. — **Préparation de dérivés acides de la cellulose,**

Par KNOLL ET Co, Ludwigshafen a. Rh.

Jusqu'à présent, seuls les dérivés nitrés et acétylés de la cellulose ont trouvé un emploi pratique. L'auteur a constaté qu'il est possible d'obtenir des dérivés de la cellulose, au moyen d'acides sulfiniques et d'anhydrides d'acides organiques; il y a formation de dérivés acides contenant ou non du soufre. Les acides sulfiniques jouent, dans ce cas, le rôle de l'acide sulfurique ou des acides sulfoniques dans la préparation de l'acétate de cellulose.

Les solutions obtenues au moyen des acides sulfiniques ont la propriété de conserver très longtemps leur viscosité et peuvent être conservées pendant un mois, à basse température. Elles conviennent donc tout particulièrement pour la préparation de la soie artificielle, du celluloïd, des films, etc.

180.718. — **Procédé de préparation de sulfure de zinc,**

Par JACQUES GIBAND et OLUF BANG à Hennebont (France).

Procédé de préparation de couleur à base de sulfure de zinc possédant un grand pouvoir couvrant consistant à précipiter du sulfure de zinc ou du lithopon sur du carbonate de chaux ou du sulfate de chaux préalablement formé, ou encore sur de la magnésie ou du carbonate de magnésie.

Par exemple, on additionne une solution de chlorure de calcium, de sulfate de zinc en solution jusqu'à précipitation totale du sulfate de chaux, puis on précipite le zinc sous forme de sulfure, au moyen d'un sulfure alcalin ou alcalino-terreux. Le précipité total est calciné, délayé dans l'eau, puis finement moulu.

Le directeur-gérant : Bernard TIGNOL

LAVAL. — IMPRIMERIE L. BARNÉOUD ET Co.

COMPTE RENDU DES SOCIÉTÉS SAVANTES

FRANÇAISES ET ÉTRANGÈRES

Société chimique de France. — Séance du 22 février 1907. — Présidence de M. Bouveault.

Le président annonce la mort de MM. Moissan et Mendéléef.

M. Auger a étudié les propriétés du métaphosphate cuivreux.

Ce sel est stable au rouge, mais se scinde, par refroidissement, en cuivre métallique et phosphate cuivrique.

Il admet que le verre d'aventurine au cuivre est formé de la même manière, c'est-à-dire provient de la scission d'un silicate cuivreux en cuivre cristallisé et silicate cuivrique.

M. Godchot indique un nouveau mode de formation du phthalide ou lactone orthoxyméthylbenzoïque $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown CH_2 \end{matrix} O$.

M. Fovard a étudié les propriétés colloïdales de l'amidon transformé, d'après MM. Fernbach et Wolff, par actions consécutives de HCl étendu de l'eau distillée et de la chaleur.

Il a constaté la parfaite réversibilité des transformations de cet amidon, vers l'état coagulé ou vers l'état pseudo-soluble, la coagulation étant déterminée, soit par le froid, soit par les acides; le retour à l'état liquide étant provoqué, soit par la chaleur, soit par les alcalis.

Il a recherché ensuite l'action des sels et constaté que seuls ceux qui présentaient en solution aqueuse le phénomène d'hydrolyse, possédaient sur le colloïde une action de même sens que les acides et les alcalis.

Il a établi une théorie physico-chimique de la coagulation et des migrations de l'amidon dans l'organisme végétal en faisant intervenir les phosphates fixés sur l'amidon comme agents sensibilisateurs, suivant un mécanisme qu'il aura l'honneur d'exposer ultérieurement à la société chimique.

×

Académie des sciences. — Séance du 4 février 1907. — Présidence de M. Chauveau.

M. E. H. Amagat présente une note de M. J. de Kowalski sur l'Essai d'une théorie de la phosphorescence et de la fluorescence.

L'auteur admet que la lumière en frappant les corps phosphorescents provoque en grande quantité l'expulsion d'électrons, ce qui modifie l'équilibre des deux systèmes électrogène et luminophore; la valeur critique de l'énergie intérieure du luminophore est dépassée et il y a émission de rayons lumineux.

M. Moissan présente :

Une note de M. P. Freundler sur l'éther-oxyde de l'alcool α -dichloroisopropylique et sur l'aldéhyde dibromacétique de MM. Louis Meunier et E. Desparmet sur quelques réactions de l'amidure de sodium.

Ils ont étudié l'action de ce corps :

1^o Sur quelques dérivés polyhalogénés des carbures ;

2^o Sur les aldéhydes ;

3^o Son emploi comme substitut de l'éthylate pour l'obtention de dérivés sodés.

Dans le premier cas, chaque molécule d'amidure enlève un atome d'halogène comme le ferait la potasse caustique.

Avec les aldéhydes, il y a formation d'aldéhydate d'ammoniaque.

Séance du 11 février 1907.

Préparation des éthers acylcampholiques et sur un nouveau mode de

formation de l'acide phényloxyhomocampholique, note de MM. Haller et Weimann.

Les auteurs ont fait réagir les éthers cyanocampholiques obtenus antérieurement par M. Haller sur les dérivés organomagnésiens, ils ont obtenu des composés imidés qui se transforment ensuite par hydrolyse en dérivés cétoniques par traitement à SO_4H_2 étendu.

Synthèses diverses du diméthylisopropylcarbinol, note de M. Louis Henry.

M. Armand Gauthier présente une note de M. Guillemard sur l'alcoolylation des cyanures métalliques.

M. Haller présente une note de M. G. Dazens sur l'hydrogénation catalytique des éthero-sels non saturés, hydrogénation opérée par la méthode de MM. Sabatier et Senderens.

Transformation des alcools primaires saturés en acides monobasiques correspondants, note de M. H. Fournier présentée par M. Gernez.

Modification de la méthode d'oxydation au permanganate alcalin, consistant à employer ce dernier en quantité théorique à la température de $+40^\circ$.

Dans une note présentée par M. Roux, MM. A. Trillat et Sauton démontrent la présence d'aldéhydes dans les fromages et établissent leur rôle dans la formation de l'amertume; ils font entrevoir l'analogie du rôle des aldéhydes dans le vieillissement des vins et la maturation des fromages.

M. Maurice Nicloux, dans une note présentée par M. A. Dastre, étudie parallèlement l'anesthésie par l'éther et l'anesthésie chloroformique.

Séance du 18 février. — Présidence de M. Henri Becquerel.

Dans une série de Recherches sur la combinaison entre le carbone et l'azote élémentaires, M. Berthelot établit qu'il ne se produit aucun équilibre stable entre l'azote et le carbone pur solide (ou vaporisé par l'étincelle électrique).

M. Georges Lemoine fait part de quelques réactions catalytiques effectuées sous l'influence du charbon de bois.

L'alcool éthylique est décomposé par la braise à 450° en donnant de l'aldéhyde éthylique et de l'hydrogène, tandis qu'avec le noir animal purifié, la réaction est différente.

M. Deslandres présente une note de M. G. Blum sur un appareil simple reproduisant toutes les particularités de l'expérience de Foucault sur la rotation de la terre.

De M. l'abbé Senderens une note sur les pouvoirs réducteurs et catalytiques du carbone amorphe (présentée par M. G. Lemoine).

Le carbone employé provenait de noir animal; à 400° il transforme l'alcool éthylique en un mélange gazeux composé pour la plus grande partie d'éthylène et de méthane.

Cette action est due à un phénomène de catalyse qui devient encore plus actif lorsqu'on emploie le phosphore rouge amorphe qui enlève aux alcools entre 200 et 240° , une molécule d'eau, ce qui conduit à une méthode générale de préparation des carbures éthyliques purs.

Séance du 25 février. — Présidence de M. Henri Becquerel.

M. Jungfleisch et M. Godchot présentent une note sur le lactyllactate d'éthyle, composé qu'ils ont obtenu en chauffant le lactate d'éthyle, en tube scellé, à 250° .

M. A. Dastre présente une note de M. Victor Henri, sur la coagulation du latex de caoutchouc et les propriétés élastiques du caoutchouc pur.

De ce travail il résulte que : la structure du coagulum varie avec le corps employé pour la coagulation ; le caillot est d'autant plus élastique que le coagulant est énergique. Les propriétés élastiques du caoutchouc varient beaucoup suivant l'agent coagulant employé.

La coagulation du latex par les électrolytes est déterminée par les ions positifs.

M. *Emilien Grimal* a caractérisé l'alcool phényléthylique dans l'essence d'aiguilles de pin d'Alep d'Algérie.

X

Société de Mulhouse. — Comité de chimie. — Séance du 9 janvier 1907.

Teinture et ionisation, par M. *Léo Vignon*.

L'auteur a fait une série de mesures de la conductibilité électrique des solutions aqueuses d'acide sulfurique et de matières colorantes, à différentes températures. L'ionisation des matières colorantes est accrue par la dilution et l'élévation de température ; ce fait pourrait expliquer l'épuisement de certains bains de teinture par les textiles.

Action de la chaleur sur le bois placé à l'intérieur d'une paroi calorifuge.

M. *E. Boeringer* cite la carbonisation de pièces de bois formant la carcasse d'une paroi calorifuge constituée extérieurement par des planches ramées doublées de 1 centimètre 1/2 de bourre de soie et d'une enveloppe de laiton poli qui formait la surface intérieure du hot-flue. La carbonisation a été plus intense au contact des clous de fer.

Oxyaldéhydes aromatiques. Pli cacheté n° 824 du 1^{er} juillet 1895 déposé par M. *Ph. Chuit*. L'impression est votée.

Hydrols et aldéhydes. Nouveau mode de formation. Action des diazoïques sur les dérivés amidés du di et triphénylméthane. Pli cacheté n° 908 du 7 août 1896 déposé par M. *Léon Suais*. L'impression au Bulletin est votée.

Rapport de M. *E. Nœlting* sur les plis cachetés de M. *Gassmann* : Mode de préparation d'un nouveau fébrifuge, diacétylethyléthylènediamine, par action du dibromure d'éthylène sur le sodium acétanilide ou par acétylation de la base ; fond à 153°5 ; agit plus doucement que l'antifébrine (acétanilide).

X

Société chimique de Rome. — Séance du 13 janvier 1907. — Présidence du prof. *E. Paterno*.

Sur l'analyse des produits sidérurgiques à haute teneur en chrome par *G. Gallo*.

Les aciers fortement chromés étant très difficilement attaquables par les acides, l'auteur les attaque par un procédé électrolytique.

Il fait passer un courant électrique dans une solution de chlorure de potassium alcalinisée légèrement par un peu de potasse, chauffée à 80-85°, en se servant comme électrode négative d'une plaque de platine et comme électrode positive du fer chromé à analyser. La différence de potentiel utilisée est de 6 à 10 volts. Le chrome entre en dissolution sous forme de chromate. Le fer est précipité sous forme d'hydrate. L'hydrogène qui se dégage à l'électrode de platine produit une action secondaire réductrice sur le chromate formé ; l'auteur recommande, pour l'éviter, d'employer à la place du platine un cylindre poreux de Pukal.

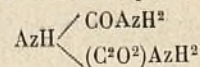
M. *O. Gasparini* fait remarquer qu'il a préconisé en 1905 une méthode analogue pour le dosage du soufre dans le fer.

Sur le phénylbiuret et la réaction du biuret par *H. Schiff*.

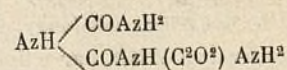
L'auteur a étudié l'action des phénylbiurets symétriques et asymétriques sur le sulfate de cuivre et la potasse caustique. Il formule la règle suivante : sont sans action sur le réactif cupropotasique les dérivés asymétriques du biuret ainsi que les dérivés qui n'ont de substitué qu'un sel des atomes d'hydrogène des deux groupes aminés AzH^2 .

Les recherches de l'auteur ont concordé avec cette façon de voir dans beaucoup de cas, mais non dans tous. Les dérivés acétylés, benzoylés et phénylés du biuret, asymétriques, comme les dérivés préparés par *Pickard* et ses collaborateurs ; tolyl, naphtyl et nitrobenzolbiuret ne donnent pas la réaction du biuret.

Le carbonyldibiuret qui contient une substitution asymétrique donne très faiblement la réaction ; par contre l'oxaluramide :



et l'oxalylurée :



donnent très fortement cette réaction.

X

Royal Society. — Séance du 31 janvier 1907. — Présidence de lord *Rayleigh*. — Le président annonce la mort de sir *Michael Forster*, secrétaire de la société pendant 22 ans.

De *W. N. Hartley* : Sur les deux spectres des éléments comme preuve de la complexité des atomes.

L'auteur rappelle ses travaux de 1882-1883 qu'il a continués depuis. Sur tous les éléments 45 possèdent deux spectres : un spectre de bandes et un spectre de lignes qui sont si différents parfois que l'on pourrait croire à deux spectres de deux éléments différents. Cependant ils sont toujours en rapport l'un de l'autre, certains spectres de bandes contiennent des lignes.

Comme conclusion, l'auteur montre qu'il est nécessaire, pour expliquer ces faits, d'admettre que les atomes sont composés de particules.

Sur l'explosion du gaz tonnant pur électrolytique par *H. B. Dixon* et *L. Brandshaw*.

Les auteurs rendent compte de leurs expériences sur la transmission des ondes explosives et l'inflammation du gaz tonnant. Ils ont étudié l'influence de la vapeur d'eau et de la pression et présentent sur ce sujet une série de photographies sur films très sensibles.

B. Hopkinson décrit un calorimètre pour explosion dans lequel l'élévation de température est indiquée électriquement.

X

Deutsche chemische gesellschaft. — Sont élus pour 1907 : Président : M. *C. Graebe* ; vices-présidents : MM. *S. Gabriel*, *W. Staedel*, *W. Nerst*, *A. Ladenbourg*.

Séance du 28 janvier 1907.

De *A. Stock*, *F. Gomolka* et *H. Heynemann* : Recherches sur la décomposition de l'hydrogène antimoné.

De *A. Stock*, et *M. Bodenstein* : Théorie de la décomposition de l'hydrogène antimoné.

De *E. Fischer* : Sur la connaissance de la réaction de *Walden*.

De *H. Wreland* : Sur une nouvelle synthèse de l'acide fulminique. Sur le processus de sa formation au moyen d'alcool et d'acide azotique.

De *F. Schindler* et *Erbeck* : Transformation des aldéhydes en cétones par le diazométhane.

J. D.