

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° 215

TOME XVIII

NOVEMBRE 1907

LA PRÉPARATION DU CÉRIUM ET LES DÉBOUCHÉS DES TERRES RARES Par L. PIERRON

Dans un précédent article nous avons étudié la plus connue des « terres rares » le thorium, dont l'application à l'incandescence par le gaz a permis à ce dernier de lutter contre l'électricité, tout en appelant l'attention sur ce groupe encore peu connu de composés.

A côté de lui cependant existe une terre également qualifiée de « rare » bien que certains industriels la trouvent encombrante et dont la présence est indispensable pour obtenir la luminescence du manchon, le cérium.

Sans lui en effet pas de lumière, et pour le constater il suffit de préparer un capuchon en nitrate de thorium *pur*. Plaçant ce dernier sur un brûleur à gaz on n'obtient qu'une lueur rose violacée extrêmement faible (2 à 4 bougies). La même opération effectuée en partant du nitrate de cérium *pur* donne un résultat analogue car le manchon obtenu répand une lumière jaune d'or également peu appréciable (7 bougies).

Employant le mélange des deux nitrates de manière à avoir 99 0/0 d'oxyde de thorium et 1 0/0 d'oxyde

de cérium nous obtenons le manchon classique si si brillant. Bien d'autres substances ont été essayés comme « excitants » du thorium, mais sans résultats aussi intensifs et aussi durables que ceux obtenus avec le cérium qui est, par suite, un élément de première nécessité pour l'industrie de l'incandescence.

Le cérium dans la nature

Si la matière première du thorium, le sable monazité, est peu répandue, il n'en est pas de même pour ce qui concerne le cérium, son satellite.

Découvert en 1803 par *Berzelius* et *Hisinger* (1) ce métal ainsi nommé en l'honneur de la planète Cérès, a été rencontré dans tous les pays, sous toutes les latitudes à l'état des combinaisons les plus diverses. On le trouve non seulement dans le règne minéral et le règne végétal, mais chez les animaux et même chez l'homme ce qui laisse à supposer que son rôle dans la nature doit être plus important qu'on ne le suppose et que plus tard on lui découvrira des propriétés insoupçonnées à l'heure actuelle comme ce fut le cas pour le manganèse.

Il se trouve le plus souvent en compagnie du thorium, du lanthane, du didyme (mélange de néodyme et praséodyme) et des terres yttriques à l'état de combinaisons telles que silicates, phosphates,

(1) *Ann. de Chimie*, tome 50, p. 145.

fluorures, titanates, niobates, tantalates, etc.) et ce, dans les contrées les plus éloignées. On a constaté sa présence en *Scandinavie* (Suède, Norrège, Finlande), en *Allemagne, Italie, France, Belgique, Angleterre, Russie* (Oural, Caucase), en *Amérique, Colorado, Texas, Virginie, Massachussets, Pensylvanie, Caroline Arkansas*, au *Brésil* (Saint-Paul, Bahia) en *Argentine, Asie, Afrique, Japon, Australie, Tasmanie*, etc., etc.

Non seulement il existe dans des minéraux formant des combinaisons définies dont il constitue une partie importante, mais certains auteurs l'ont rencontré dans une multitude de substances diverses comme le marbre, les produits provenant de mines incendiées des environs de Saint-Etienne (*Mayençon, C. R. 1880, v. 91, p. 669*), etc., etc.

Son existence est signalée également dans les cendres de végétaux (hêtre, orge, tabac, etc.) ainsi que dans le corps humain. *Cossa* (*Acad. dei. Lincei 1878-1879*) l'a trouvé dans les os et *Schiaparelli* avec *Perromi* (*Gazz. Chim. Ital.*, IX, p. 463) l'ont même décelée dans le résidu incinéré provenant de l'évaporation de 600 kgs d'urine humaine.

Si nous ajoutons que de nombreux auteurs affirment la puissance des raies du cérium dans le spectre solaire, on arrivera à se demander *où il n'y a pas de cérium* (1).

Méthodes de préparation des sels de cérium

Il y a vingt ans les méthodes de préparation des diverses terres rares étaient encore imparfaites, c'est ainsi que *Frésenius, Hintz, Landalt*, et *Witt* à l'occasion du procès Auer pour la validité de ses brevets avaient reconnu que les sels de thorium du commerce en 1886, contenaient toujours du cérium, en proportion différentes selon le mode de préparation mis en œuvre.

C. Richard Böhm (*Die Chemische Industrie*, 1906, n° 19, p. 371) mentionne que *Schottlander* employait en 1892 pour la préparation de terres cériques, un *cérium oxalicum purissimum* dans lequel il trouvait 1.400 gr. sel pur de cérium, 818 gr. d'un mélange en proportion à peu près égales de lanthane d'une part, didyme et terres yttriques d'autre part.

En 1898 *Koppel* traita un *cérium oxydatum purum* de chez Merk contenant 22 0/0 de terres cériques; un an plus tard l'analyse d'un produit analogue par *Mengel* donnait 42,5 0/0 de terres cériques, les résul-

tats obtenus avec des produits commerciaux pouvaient donc être très dissemblables étant donnée leur composition si variable.

L'influence des impuretés contenues dans les liqueurs de cérium, destinées à l'incandescence a été niée par *Muthmann* et *Baur* en examinant comparativement les manchons obtenus avec du thorium additionné de cérium ordinaire et avec un cérium extrêmement pur dont la solution à 20 0/0 vue sous une épaisseur de 30 centimètres ne montrait aucun spectre d'absorption du didyme.

Ils font d'ailleurs ressortir qu'un sel de cérium contenant 0,5 0/0 de terres étrangères ces dernières ne représentent que 5/100.000 de la masse du manchon et que celles provenant du thorium doivent jouer un rôle beaucoup plus important.

Par contre *Bruno* a fait en 1899 des observations amenant à une conclusion tout à fait opposée. Alors que certains sels de cérium donnaient de bons résultats, d'autres employés dans la même proportion donnaient des manchons à lumière très jaune (ce qui ne s'observe que lorsqu'on force la proportion en oxyde de cérium à 1,4 0/0, au lieu de 1 0/0. Un troisième échantillon amena déjà au bout de 24 heures de brûlage une diminution sensible de puissance éclairante.

Dans ces derniers temps on s'attache de plus en plus à choisir des sels de cérium d'une grande pureté et les industriels ont intérêt à choisir dans leur fabrication les méthodes de préparation les plus parfaites et si possible les plus économiques.

Obtention du cérium brut

Le véritable minerai industriel actuellement employable pour la fabrication simultanée des composés de thorium et de cérium est la *monazite* (1), orthophosphate des terres cériques tenant dans certains cas jusque 10 0/0 de ThO_2 , que l'on rencontre dans le sable de la côte de *Bahia* ou dans la *Caroline du Nord* et du Sud en mélange avec d'autres minéraux tels que le *rutile*, le *brookite*, *menaccanite* (FeTiO_3), le fer *magnétique*, *grenat*, *hornblende*, *feldspath*, *quartz*, etc. (2).

L'attaque du minerai se fait d'abord par l'acide sulfurique. Une fois les terres rares entrées en dissolution on utilise pour les séparer leur différence de basicité. En technique ce fractionnement s'effectue par l'addition des proportions convenables de soude

(1) Voir analyses dans la *Revue de Chimie industrielle* de décembre 1906.

(2) Un relevé et de nombreuses analyses de sables monazités et monazites ont été donnés par *Johannes Schilling* dans le *Zeitsch. für angew. Chem.*, 1902, p. 869 et 921.

(1) Une liste très complète de minéraux et une bibliographie fort étendue de la question ont été donnés par *C. Richard Böhm* (*Chem. Industrie*, juillet 1906, p. 320).

ou de magnésie car les précipités de phosphates sont moins volumineux et plus facilement filtrables avec ce corps qu'avec l'ammoniaque ou les alcalis caustiques; les conditions exactes de la précipitation sont soigneusement tenues secrètes par les usines intéressées.

Les phosphates des premières fractions contiennent à côté du thorium surtout du cérium et de la zircone. Après lavage convenable on les redissout et les précipite en solution chaude et fortement acide par l'acide oxalique.

Les oxalates lavés de façon complète sont mis à digérer à chaud avec une solution de soude. Dans ces conditions il reste le carbonate de cérium tandis que les carbonates de thorium et d'yttrium passent dans la liqueur dont on peut les extraire en suivant les modes de traitement indiqués précédemment (1).

Le carbonate de cérium récolté qui se trouve accompagné de composés de didyme, lanthane, etc., sert pour la préparation des sels purs de cérium.

L'industrie dispose donc de la véritable matière première économique, puisqu'il s'agit d'un sous-produit qu'il faut préparer dans tous les cas, matière toute indiquée pour servir à l'extraction des diverses terres rares contenues le jour ou on en aurait l'utilisation.

Certaines usines conservent de ces résidus à l'état d'hydroxydes, de sels basiques ou de carbonates mais la plupart des fabricants ont dû renoncer à accumuler des stocks de ces intéressants produits qui, par les égouts ou les fleuves, retournent à la circulation générale terrestre.

Purification du cérium brut

Nombreuses ont été les études ayant pour but la séparation du cérium des autres terres, mais notre intention étant de signaler seulement les méthodes ayant reçu ou recevant une application industrielle nous laisserons de côté celles qui sont peu ou pas employées.

Rappelons pour mémoire les procédés basés sur les différences de solubilité des sulfates, du sulfate cérico-potassique, des sulfates et sous-sulfates céroso-cériques; celui de *Mosander* par traitement des hydrates au moyen du chlore, etc., etc

Procédé au nitrate de cérium ammoniacal

Auer von Welsbach (Patente anglaise, 29 juillet 1886) a basé sur la facile cristallisation de l'azotate de

(1) *Revue de Chimie Industrielle*, de décembre 1906.

cérium ammoniacal un mode d'obtention de produit pur.

Le mélange de sels amené à l'état d'oxalates est fortement calciné de manière à amener le cérium à l'état de bioxyde, composé très stable à haute température. Cet oxyde qui soumis seul à l'action de l'acide nitrique concentré n'est pas soluble, le devient en présence des oxydes de lanthane et didyme. Une fois la dissolution effectuée dans l'acide nitrique concentré (le traitement à l'acide dilué serait extrêmement lent) ce qui a lieu avec effervescence et dégagement d'oxygène, on laisse déposer une nuit, la liqueur est additionnée d'un poids de nitrate d'ammoniaque représentant $\frac{3}{4}$ de celui des oxydes puis évaporé jusqu'à ce que des cristaux apparaissent à la partie supérieure.

Après refroidissement les cristaux d'azotate de cérium ammoniacal formés sont séparés du liquide qui les baigne; on les essore, les lave à l'acide nitrique dilué après quoi on les redissout et les fait recristalliser à nouveau.

Lorsque cette opération a été répétée plusieurs fois (8 à 10) on ne peut plus déceler (même au spectroscope) de traces de didyme dans la liqueur, qui après réduction par l'alcool, dissolution, précipitation par l'acide oxalique et calcination fournit un oxyde jaune citron.

Procédé par les nitrates basiques

Il est basé sur la propriété du cérium de former des oxydes très élevés donnant des sels basiques très difficilement solubles ce qui permet de les séparer des sels analogues des autres terres du groupe.

Le procédé de *Berzelius* consiste à traiter par l'acide nitrique le mélange des oxydes, évaporer à sec, calciner le résidu et le reprendre par l'acide nitrique à 10/0 qui dissout les composés de lanthane et didyme. La partie insoluble doit être retraitée plusieurs fois de la même façon, il faut toutefois éviter la présence d'acide sulfurique pour obtenir de bons résultats.

Auer von Welsbach (1) fait aussi agir l'acide nitrique concentration moyenne sur les oxydes mélangés, la majeure partie des oxydes de lanthane et didyme se dissolvent tandis que le cérium reste à l'état de nitrate basique.

Behm a modifié cette méthode de la façon suivante: il dissout une partie des oxydes mélangés dans l'acide nitrique concentré sans grand excès. D'autre

(1) *Ber. der Deutsch. ch. Gesell.* 1892, XXV. I, 378, 569.

part il forme une pâte de mélange des oxydes avec de l'eau et l'ajoute par petites portions en agitant à la solution précédente chaude jusqu'à disparition de la couleur des oxydes et formation d'un précipité jaune gélatineux.

On vérifie si la précipitation est complète en faisant la réaction à l'eau oxygéné. Le liquide filtré et chaud est additionné d'ammoniaque et d'eau oxygénée, si le précipité est blanc l'opération est terminée, si au contraire il est jaune ou brun rouge il y a lieu de continuer encore l'addition d'oxydes, un autre contrôle a lieu d'après la teinte de la solution qui est jaune sale s'il y a encore du cérium et rose quand il n'y en a plus.

Le point important est toutefois que les oxydes soient bien exempt d'ammoniaque.

Dans le procédé *Debray* (1), leurs nitrates mélangés sont fondus avec 8 à 10 parties de nitrate de potasse et la température portée à 300-350 pendant plusieurs heures jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs nitreuses. Dans ces conditions l'azotate de cérium se décompose et peut être séparé par filtration en traitant la masse par l'eau acidulée d'acide nitrique.

De légères modifications apportées en pratique industrielle à cette méthode permettent d'obtenir des produits remarquablement purs.

Une autre méthode consiste à évaporer la solution des nitrates mélangés jusqu'à consistance sirupeuse, après quoi on la verse dans un grand excès d'eau avec un peu d'acide nitrique. Le précipité jaune lavé aussi à l'eau acidulée nitrique peut être redissout et reprécipité jusqu'à obtention d'un degré de pureté suffisant.

Procédé Wyruboff et Verneuil (2)

Quand le mélange des oxydes contient moins de 50 0/0 de Ce^2O^3 on le traite par l'acide nitrique chaud, si la teneur dépasse ce chiffre cet acide est additionné d'eau oxygénée exempte d'acide phosphorique.

La liqueur est concentrée, puis, précipitée par l'ammoniaque et l'eau oxygénée. On évapore au bain-marie et chauffe à feu nu jusqu'à commencement de volatilisation du nitrate d'ammoniaque.

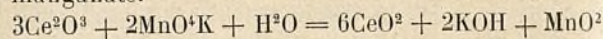
On dissout dans AzO^3H et on amène à consistance sirupeuse mais non jusqu'à cessation de vapeurs acides. La dissolution dans l'eau (150 cc. pour 0 gr. 05 oxyde) est bouillie et on ajoute 1 cc. d'une solution à 5 0/0 de sulfate d'ammoniaque, le précipité obtenu

filtré, lavé à blanc et calciné renferme 90 0/0 du cérium total à l'état de pureté.

Le filtrat est additionné à chaud de 0 gr. 05 de persulfate d'ammoniaque et de 1 cc. d'acétate de sodium à 50 0/0. Après ébullition le précipité est filtré, lavé et calciné mais entraîne quelques centièmes de son poids d'autres terres.

Méthode au permanganate

Le principe est que le sesquioxyde de cérium en solution neutre ou à l'état d'hydrate se transforme en bioxyde quand on le soumet à l'action du permanganate.



Drossbach qui breveta ce procédé traite 75 kgs du mélange des carbonates bruts provenant de la fabrication du thorium par 248 kgs d'HCl ordinaire. Dans la liqueur obtenue et neutre il rajoutait 24 kgs des mêmes carbonates et la solution de permanganate jusqu'à léger excès de ce dernier (28 kgs MnO^4K étaient nécessaires). Le précipité contenant le cérium avec du bioxyde de manganèse, du chlore et de l'acide carbonique a trouvé des applications dont il sera question plus loin. Sous l'influence de l'oxyde oxalique il se transforme en oxalates que l'on peut laver et débarrasser des impuretés solubles, le cérium ainsi produit renferme 0,6 0/0 Di^2O^3 . Le rendement était 66 kgs de CeO^2 et par précipitation de la liqueur au moyen d'alcali on retirait 38 kgs d'oxydes R^2O^3 (lanthane, didyme, samarium, erbium, etc.).

L'oxygène de l'air seul, possède également un pouvoir oxydant, aussi *Drossbach* grâce à cette propriété a-t-il pu réduire la proportion de l'agent oxydant ajouté, ce qu'il a breveté.

L'inconvénient du premier procédé était toutefois que les impuretés insolubles (silice, sable, etc.) restaient mélangées avec le précipité; avec le suivant ce n'est plus le cas : une solution de chlorure tenant 27 kgs de CeO^2 et 55 kgs R^2O^3 fut additionnée, lentement et en remuant, de 123 kgs cristaux de soude. Après plusieurs heures d'agitation on ajouta 12 kgs MnO^4K en solution à la bouillie obtenue et le dégagement de CO^2 continua plusieurs jours. Le précipité pressé, lavé et séché était exempt de didyme. La solution tenait 0,4 0/0 CeO^2 .

Le permanganate peut être remplacé par le chlore.

EMPLOIS DES TERRES RARES

Pendant bien longtemps (1803 à 1870) le cérium fut considéré comme une simple curiosité scienti-

(1) Comptes-Rendus, 96, p. 888.

(2) Académie des sciences, 29 mai 1899.

fique et c'est seulement en 1870 que son oxalate fut employé contre les vomissements c'est-à-dire en minime quantité.

Depuis cette époque la découverte de l'incandescence par le gaz a créé une nouvelle industrie qui a besoin, non seulement de thorium, mais de son utile, son indispensable compagnon.

Comme nous l'avons fait remarquer plus haut ces deux éléments se trouvent placés dans des conditions économiques tout à fait différentes. Alors que la matière première du thorium est assez limitée, quasi monopolisée, le cérium se rencontre en abondance dans la nature, les industriels en font l'extraction presque malgré eux, et, si la production a cru dans d'énormes proportions, la consommation n'a pas suivi la même progression, de sorte que les terres cériques constituent un sous-produit qu'il faut évacuer comme on peut.

Nous donnons ci-dessous quelques chiffres montrant l'importance qu'aurait pour les industriels la création de nouveaux débouchés utilisant leurs terres rares.

Hussak et Reitingen examinant plusieurs échantillons de monazite ont trouvé comme composition des constituants du groupe cérique :

	Ce ² O ³	Nd ² O ³	(LaPr) ² O ³	Total des terres cériques
(1)	32,14	15,38	10,61	58,13 0/0
(2)	32,46	16,81	19,21	48,61 0/0

D'autre part, Séguard (3) a constaté dans un sable monazité à 4,62 0/0 de ThO² servant à l'extraction industrielle de ce composé 48,25 0/0 (dix fois plus !) du mélange des oxydes cérium, lanthane, didyme; en admettant que la proportion du cérium contenu soit le même que dans les analyses précitées, il s'ensuivrait que les 2.000 tonnes de sables monazités servant annuellement à l'extraction du thorium contiennent 960.000 kgs du mélange d'oxydes cériques ou 645.000 kgs d'oxyde de cérium. L'incandescence n'en utilisant probablement pas plus de 2.000 kgs on voit quelles énormes quantités seraient encore disponibles, aussi depuis plus de dix ans a-t-on fait de nombreuses études en vue de l'utilisation des terres rares.

Il n'est guère possible dans l'énumération que

nous allons faire de séparer le cérium des autres terres rares car en pratique il ne serait pas toujours économique de les préparer isolément à l'état de pureté. Le principal reproche que l'on puisse faire aux terres rares est justement d'être difficilement séparables et de nécessiter des manipulations longues et coûteuses ayant pour inconvénient d'augmenter fortement leur prix de revient (que l'on estime être d'environ quatre francs pour le nitrate de cérium).

Les applications faites ou tentées ont visé les sujets et les industries les plus variés comme le montre l'énumération suivante :

Incandescence par le gaz;
Eclairage électrique;
Accumulateurs;
Photographie;
Usages antiseptiques (conservation, désinfection);
Usages médicaux;
Préparation de produits chimiques;
Emplois analytiques divers;
Grande industrie chimique;
Préparation de couleurs et vernis;
Teinture et impression;
Verrerie et produits réfractaires.

Incandescence par le gaz

Cet emploi est le plus connu et comme nous avons eu l'occasion d'en parler déjà à plusieurs reprises, nous nous bornerons à en rappeler les points fondamentaux qui sont :

a) Le thorium seul n'éclaire pas, le cérium seul n'éclaire pas;

b) L'addition du cérium au thorium dans la proportion de 1 0/0 donne le manchon inventé par Auer;

c) Ordinairement le mélange des nitrates en solution aqueuse sert à imprégner un tissu en coton, véritable petit bonnet, qui est incinéré puis calciné de manière à solidifier le squelette fragile d'oxydes. Ce capuchon est collodionné pour le rendre transportable, pour le mettre en service on fait usage de becs de gaz genre Bunsen) dont la combustion a été rendue complète grâce à l'introduction d'air à la partie inférieure du brûleur;

d) Diverses modifications ont été faites à ce *modus operandi* et on utilise actuellement aussi des manchons à base de tissu en cellulose artificielle obtenu suivant le procédé Chardonnet en dissolvant du fulmicoton dans un mélange d'éther et alcool forçant, par pression, le produit obtenu à passer à travers des tuyères à orifices extrêmement petits pour en consti-

(1) Moyenne de quatre analyses d'une monazite de Bandeira de Mello (*Zeit. Kristallog.*, 1903, t. 37, p. 550).

(2) Monazite de Bandeirinha (Minas geras).

(3) Communication au Congrès international de chimie appliquée de 1900.

tuer un fil, et dénitrate ce dernier dans une solution de sulfure ou sulfhydrate.

Le mélange des sels est incorporé à la solution ce qui donne une plus grande homogénéité et une plus grande solidité au squelette.

Eclairage électrique

On a appliqué l'oxyde de cérium *brut* pour les charbons de lampes à arc dans le but d'augmenter leur intensité lumineuse.

Rappelons également que la lampe *Nernst* dans laquelle le courant électrique porté à l'incandescence un mélange de terres rares a indiqué une voie susceptible d'entraîner une consommation assez sensible de ces produits.

Accumulateurs

Auer von Welsbach a breveté (br. all. 142.144 et 149.677) l'utilisation d'oxyde de cérium pour la construction d'accumulateurs, le couple zinc amalgamé, sulfate de zinc, sulfate céroso-cérique, charbon ayant une force électro-motrice supérieure à celle de l'accumulateur au plomb. Dans ce cas l'électrolyte, sulfate de zinc et sulfate de cérium est régénérable et doit avoir une action comparable à celle de l'acide chromique dans les piles à immersion.

Photographie

Le sulfate cérique possédant un pouvoir oxydant remarquable a été employé par *Lumière et Sejewetz* pour l'affaiblissement des négatifs.

On fait aussi des papiers au nitrate de cérium, analogues à ceux de fer et de manganèse pour les reproductions photographiques industrielles. Le développement a lieu au moyen d'une substance aromatique et l'image est obtenue grâce à la réduction des sels cériques en sels céreux.

Usages antiseptiques

D'après *Wassilief* et *Th. Bokorny* les sels de cérium possèdent des propriétés antiseptiques qui seraient susceptibles d'un certain nombre d'applications pour la conservation des substances et comme agents désinfectants ou déodorisants. Le nitrate de cérium ainsi que le sulfate et des sels doubles de bismuth et cérium ont été plus particulièrement indiqués; les terres voisines du cérium (lanthane, didyme) et celles du groupe yttrique ont été préconisées dans le même but par certains auteurs.

Emplois médicaux

Ce sont les plus anciens et depuis 1870 l'oxalate

de cérium (*cérium oxalicum medicinale*) était préconisé contre les vomissements incoercibles de la grossesse.

A vrai dire le *cérium oxalicum medicinale* était loin d'être un produit pur car le lanthane et le didyme (mélange de néodyme et de praséodyme) qui l'accompagnent dans la majeure partie des minéraux existaient en notable proportion dans ce médicament.

C. R. Böhm (1) en a fait une étude très complète et après deux ans de fractionnement en opérant sur 80 kgr. lui a reconnu comme composition centésimale :

Terres de l'yttrite :			0,20
Terres de la célite :			
Cérium	Ce ² O ³	51,35	99,71
Lanthane	La ² O ³	24,16	
Néodyme	Nd ² O ³	16,20	
Praséodyme	Pr ² O ³	8,00	
Samarium		Traces	

et, comme il le fait observer, maintenant que l'on est à même de préparer les composés de cérium à l'état de pureté, il y aurait intérêt à voir son efficacité réelle comme médicament.

L'oxalate serait d'après divers docteurs efficace dans le cas du mal de mer et certaines affections nerveuses (épilepsie, hystérie, etc.).

Le citrate ammoniacocérique a été essayé et on a étudié l'emploi de l'hypophosphite de cérium dans la phthisie.

Préparation de produits chimiques organiques

La facilité avec laquelle on peut passer des sels cériques aux sels céreux les indiquait pour effectuer des oxydations organiques et les fabriques de colorants d'aniline emploient dans ce but les terres cériques extraites des carbonates brut par précipitation au permanganate, comme il a été décrit au procédé Drossbach.

Emplois analytiques divers

Le bioxyde de cérium est signalé par *Djurberg* comme réactif de la strychnine et d'autres alcaloïdes, avec le premier corps il donne en solution sulfurique une coloration bleue intense, *J. Boussingault* dose le phosphore dans le fer et l'acier en utilisant l'insolubilité du phosphate de cérium dans l'acide nitrique.

(1) *Zeitsch. für ang. Chemie*, 1902. XV, 373.

Grande industrie chimique

Dans la préparation de l'acide sulfurique par contact, *V. Holbling* et *Hugo Ditz* ont proposé de le substituer au platine ou à l'oxyde de fer communément employés. Egalement dans ce même ordre d'idée *H. Ditz* et *Margosches* ont cherché à préparer le chlore en dirigeant un mélange d'acide chlorydrique et d'air sur des chlorures de terres rares.

Préparation de couleurs et de vernis

Différentes couleurs à base d'oxyde de cérium ou d'oxyde de praséodyme qui l'accompagne toujours ont été établies (1). Le peroxyde de praséodyme est une couleur noire brune très courante mais son prix de revient est tel qu'on pourrait seulement avantageusement étudier l'application des mélanges préparés dans la fabrication industrielle des terres rares dont il a été question précédemment.

Un vernis destiné à protéger le fer contre la rouille a été breveté par *Kosmann*, il est formé d'un mélange d'huile de lin avec les peroxydes de terres cériques (Ce, La, Di,) seuls ou mélangés avec addition éventuelle de siccatif.

Teinture et impression

Kosmann a teint des tissus en les imprégnant de sel céreux et les oxydant par l'eau oxygénée; la couleur obtenue varie du jaune à l'orange mais peut être modifiée par traitements ultérieurs avec du tannin, ou des sels de métaux lourds, toutefois divers auteurs ont constaté le peu de solidité de ces couleurs à l'action du savon.

Barnes et *O. N. Witt* ont employé comme mordants des sels de cérium, en présence d'alcalis on a pu appliquer sur les fibres ainsi préparées, des couleurs d'alizarine. D'autres recherches envisagent l'application de colorants naturels ou artificiels au moyen de sels de cérium et d'autres terres rares, mais en pratique industrielle il y a des difficultés dues à la grande acidité nécessaire au manque de résistance à la lumière et du prix de revient assez élevé. Enfin des tentatives intéressantes pour l'application du sulfate acide de cérium au développement du noir d'aniline ont été effectuées par divers auteurs.

Verrerie et produits réfractaires

Depuis longtemps déjà on connaît dans les laboratoires les verres contenant des terres rares, celui au didyme permettant notamment de faire constater

aux élèves les races de son spectre d'absorption. La fabrique d'*Iéna* prépare suivant *O. Schott* et *Glinzer* des verres tenant 10 p. 100 d'oxydes de cérium, lanthane et erbium et *R. Zsigmondy* (1) a établi un verre dans lequel la chaux était remplacée par le cérium et le didyme.

Les verres à base de didyme, néodyme et erbium sont rose et violet, ceux contenant du praséodyme varient du jaune au jaune-vert, et *Drossbach* (1) enlève la teinte verdâtre du verre par addition à la masse fondue d'un sel d'erbium, ou de néodyme renfermant un peu de cérium et de praséodyme, la teinte devient légèrement rosée.

Enfin *W. Nernst* a proposé l'emploi de terres rares dans la composition de matériaux réfractaires.

CONCLUSION

Les terres rares et en particulier les sels de cérium constituent des sous-produits encombrants de la fabrication du thorium, et il serait très utile de leur trouver de nouvelles applications industrielles car la préparation des manchons à incandescence et celle des produits organiques n'en consomment que des quantités relativement faibles.

Les méthodes de séparation des différentes terres rares étant fort coûteuses le prix de revient des produits *purs* est très élevé ce qui limite l'emploi de ces derniers aux cas de substances vendues très cher, à moins que la proportion à employer ne soit minime ce qui a par contre l'inconvénient de diminuer les débouchés. Il y a donc surtout intérêt à *se servir des mélanges obtenus dans le traitement des sables monazites* et malgré les nombreuses et intéressantes recherches effectuées il faut reconnaître que jusqu'à l'heure actuelle le problème est toujours d'actualité.

L. PIERRON.

LES COULEURS BRUNES ET LES OCRES

Parmi les couleurs rangées dans cette classe les bruns Van Dyck occupent une place à part, en raison de leur grande consommation. Toutes les autres couleurs brunes ont beaucoup moins d'intérêt industriel.

Bruns Van Dyck

Sous cette désignation générale se place une série de couleurs allant du rouge brun au brun nettement violet. Les beaux bruns Van Dyck de nuance rouge

(1) Brevet de la Chem. Fabrik Rummelsburg.

(1) *Jahresber. chem. techn.*, 1893, p. 682.

se rapprochent beaucoup plus du rouge que du brun. Tous les ouvrages sont unanimes pour reconnaître dans les bruns Van Dyck « des ocres jaunes fortement calcinées ». Ce n'est pas ainsi que se préparent industriellement les bruns Van Dyck.

On peut ranger les procédés employés en 3 classes :

1^o *Procédé de Bohême*. — C'est à Prague que cette industrie a pris naissance. La matière première employée est le résidu de la fabrication de l'acide sulfurique de Nordhausen, dont nous avons indiqué le traitement à propos du rouge d'Angleterre ou de Prusse, rouge qui n'est autre chose qu'une variété de brun Van Dyck. La température à laquelle on opère la calcination et la durée de cette calcination permettent d'obtenir des nuances marquées de 1 à 5. La nuance 1 tire nettement sur le rouge et la nuance 5 sur le violet. Cette dernière ne peut être obtenue qu'en opérant à haute température et longtemps. Par mélange de ces 5 nuances s'obtiennent toutes les variétés commerciales, dont les principales se désignent généralement ainsi :

Brun Van Dyck O. R. (ordinaire rouge).

Brun Van Dyck R. (rouge).

Brun Van Dyck O. V. (ordinaire violet).

Brun Van Dyck V. (violet).

Le broyage en est difficile.

2^o *Procédé allemand*. — En Allemagne, on fabrique les bruns Van Dyck en calcinant convenablement les résidus de pyrites provenant de la fabrication de l'acide sulfurique. Ces résidus sont surtout constitués, comme on sait, par l'oxyde de fer tenant de petites quantités de soufre. Les résidus de pyrites sont mélangés avec des oxydes de fer naturels à teneur élevée. Cette série de bruns Van Dyck est souvent désignée sous le nom de brun Van Dyck M. On prépare quelquefois des bruns Van Dyck de nuance très pure par simple calcination de certains oxydes naturels. Cette série est désignée par la lettre O.

Cette fabrication a été montée en France par M. Delestre qui produisait déjà en 1900 (1), 300.000 kgs. de bruns Van Dyck de différents tons.

3^o *Procédé anglais*. — En Angleterre, on prépare les bruns Van Dyck en partant du sulfate de fer. C'est donc un procédé tout à fait analogue à celui utilisé en Bohême.

La fabrication existe depuis très longtemps : « Les Anglois qui exploitent très en grand les

(1) Ch. Coffignier. « L'industrie des couleurs et des vernis à l'exposition de 1900 ». *Revue de Physique et de Chimie*, année 1901, p. 60.

vitriols, auxquels ils appliquent différents procédés, emploient pour la pulvérisation du rouge de fer le même mécanisme que pour le lissage de la poudre. C'est un tonneau qu'on fait mouvoir sur deux axes par une manivelle ou par l'eau. On place dans ce tonneau les masses desséchées de colcothar, ou rouge lavé et plusieurs boulets. Le mouvement de rotation qui facilite celui des boulets et les frottements entre les parties sèches achève en peu de temps, une pulvérisation qui occuperait bien des bras » (1).

Les bruns Van Dyck anglais sont réputés et, sous des noms biens divers, tels que, par exemple, *rouge indien*, *rouge toscan*, on trouve, dans le commerce, des couleurs qui ne sont que des variétés de bruns Van Dyck.

Ainsi que nous l'avons déjà dit, le nombre des nuances commerciales est très grand. En poudre, ou broyés à l'huile, les bruns Van Dyck sont consommés en énorme quantité dans la peinture en bâtiment.

Brun de manganèse

La fabrication du brun de manganèse a été indiquée par Lefort dans sa *Chimie des couleurs*, où il signale l'emploi de cette couleur par les anciens. C'est un bioxyde de manganèse obtenu en précipitant une solution de chlorure de manganèse par le carbonate de soude. Le précipité est oxydé par l'eau de Javel, ou la liqueur de Labarraque. L'adjonction se fait peu à peu et en remuant bien. On termine par un lavage à l'eau faiblement sulfurique et par plusieurs lavages à l'eau.

Brun de chrome

Couleur d'un beau brun foncé, sans emplois industriels.

Persoz a observé que la calcination du chromate de manganèse, obtenu par précipitation d'un sel de manganèse à l'aide du chromate de potasse, donnait un oxyde de chrome et de manganèse d'une nuance pure.

Brun de Prusse

Le peintre Tœffer, en calcinant du bleu de Prusse au contact de l'air obtint une couleur brune. Cette calcination peut être aisément faite dans des capsules en fer. Au bout de peu de temps le bleu de Prusse est complètement décomposé et il reste une masse brune, mélange de peroxyde de fer et de charbon. Contrairement au bleu de Prusse, c'est donc une couleur très fixe, employée uniquement dans la peinture fine.

(1) Tingry. *Traité sur l'art de faire et d'appliquer les vernis*, p. 96.

Brun de Florence

Le brun de Florence est du ferrocyanure de cuivre. C'est un brun rougeâtre, très chaud de ton, très solide, mais dont le prix n'en permet l'usage que dans la peinture fine. On prépare le brun de Florence de la façon suivante. A une solution chaude de 1 kgr. de sulfate de cuivre, ajouter successivement deux solutions chaudes contenant : la première 1 kgr. de carbonate de soude cristallisé et la seconde 1 kgr. de ferrocyanure de potassium. Il est extrêmement important d'opérer sur de petites quantités pour avoir un beau produit. Dès que l'on passe à des opérations mettant en œuvre de 5 à 10 kgr. de chaque produit, par exemple, on remarque de grandes stries blanches et le lavage est fort pénible. De plus, le produit obtenu est beaucoup moins foncé. En partant de 1 kgr. de sulfate de cuivre on obtient 0 k. 700 de brun de Florence.

Brun rouge

Sous le nom de brun rouge, on a décrit une couleur obtenue en chauffant dans un creuset, jusqu'à fusion, 1 partie d'oxyde de fer et 10 parties de litharge ou de minium (1). Mais le produit commercial que l'on rencontre sous le nom de brun-rouge est une variété d'ocre ou de brun Van Dyck.

Brun d'ulmine

On obtient cette couleur brune en traitant le sucre ou l'amidon par la potasse. On fond jusqu'au moment où la teinte désirée est obtenue. On lave à l'eau acide, puis à l'eau légèrement ammoniacale.

Bistre

Le bistre est un brun obtenu en broyant à l'eau les parties les plus compactes des suies recueillies dans les cheminées où l'on brûle du bois. Uniquement employé en peinture fine.

Sepia

La sepia est la sécrétion que l'on récolte dans la poche à encre ou poche à noir, d'un grand nombre de céphalopodes. Ces poches sont mises à sécher au soleil. On fait ensuite bouillir avec du carbonate de potasse qui fait entrer la matière colorante en dissolution. On reprécipite par un acide, filtre et lave. Couleur employée en aquarelle.

Bitume

On a donné différentes recettes pour rendre le

(1) Roret, *Manuel du fabricant de couleurs*, t. II, p. 82.

bitume siccatif, mais elles conduisent toutes à des résultats médiocres. Un certain nombre de spécialistes y arrivent par des procédés qu'ils conservent secrets. Couleur brune, utilisée dans la peinture d'art où elle a surtout causé de bien désagréables surprises : noircissement et craquelures.

Momie

On prétend qu'on obtient ce brun, peu employé dans la couleur fine, en broyant des débris de momies égyptiennes.

Les ocres

C'est en France que se trouvent les plus grands gisements d'ocres et c'est en France que s'approvisionnent les différents pays. A l'heure actuelle, on extrait les ocres de deux gisements importants : en Bourgogne et dans la Vaucluse. Il est assez curieux de constater que les auteurs anciens ne mentionnent pas ces gisements. Voici, en effet, ce qu'écrivait Tingry en 1803 (1) : « L'ancienne Auvergne, toutes les contrées voisines des volcans, ainsi que certaines mines de fer en fournissent. Elles deviennent un objet de commerce, sous les noms d'Ocre jaune foncée, d'Ocre jaune claire... »

A notre époque, on estime la production de la Bourgogne à 12.000 tonnes et celle de la Vaucluse à 24.000 tonnes environ.

Quant à l'exportation elle se résumait, en 1899, par les chiffres suivants :

Allemagne	5.607.969 kgs.
Etats-Unis	3.531.970 kgs.
Angleterre	3.302.017 kgs.
Russie.	2.650.419 kgs.
Autriche	1.103.004 kgs.

Dès le début de l'exploitation, en Bourgogne, le filon ocreux, d'une épaisseur de 1 mètre, se trouvait à 2 ou 3 mètres sous une simple couche de terre végétale. Depuis un certain nombre d'années on va chercher l'ocre à des profondeurs atteignant 30 mètres, l'exploitation se fait à l'aide de puits et de galeries et dépend de la législation minière. Au Vaucluse, au contraire, l'exploitation se fait pour ainsi dire en surface.

Si l'on considère un filon bourguignon de 1 mètre d'épaisseur, le minerai qui le compose prend les noms suivants :

1° à la partie supérieure, le commun (0 m. 50 à 0 m. 60).

(1) *Traité théorique et pratique sur l'art de faire et d'appliquer les vernis*, t. II, p. 93.

2° à la partie médiane, la *belle* (0 m. 25).

3° à la partie inférieure, le *gruain* (0 m. 10).

Le minerai extrait subit toute une série de traitements : broyage, tamisage, lavage et décantation. A l'aide de ventilateurs on peut classer facilement par degrés de finesse, les oeres les plus fines étant entraînées le plus loin. Le classement peut donc se faire au moyen d'une série de chambres de dépôt.

Ces divers procédés mécaniques permettent de présenter à la consommation des qualités différentes.

Les oeres rouges sont obtenues par simple calcination des oeres jaunes; soit en calcinant les fragments bruts de minerais sur des plaques métalliques, soit en opérant dans des caisses fermées. On dit que, plus l'ocre est riche en sesquioxyde de fer, plus la teinte rouge obtenue est foncée. Pourtant, les oeres du Midi, très riches en sesquioxyde de fer, se prêtent mal à la préparation des oeres rouges. Les oeres rouges du Midi sont infiniment moins riches de tons que les oeres de Bourgogne.

Nous donnons ci-dessous deux résultats d'analyses d'ocres, analyses faites par un laboratoire officiel.

Les analyses ont porté sur deux types d'ocres du Vaucluse :

	Jaune clair	Jaune foncé
Argile	59,00	55,60
Sesquioxyde de fer	33,30	37,00
Eau	5,50	7,20
	99,80	99,80

Les oeres du Midi sont donc très riches en peroxyde de fer.

Sous les noms de *terre de Sienna naturelle*, ou de *terre d'Italie naturelle*, on trouve des terres colorées de qualités fort différentes. Les terres venant d'Italie sont les plus recherchées. D'un jaune beaucoup plus chaud que celui des oeres; les qualités varient avec la nature du minerai employé et avec les soins plus ou moins grands apportés dans leur traitement. La coloration est toujours due au peroxyde de fer; mais il y a du manganèse en faible quantité.

Les Ardennes préparent des terres de Sienna, mais elles ne sont employées que dans la couleur industrielle; les terres italiennes se consomment dans la couleur fine et dans la décoration. Le minerai des Ardennes se trouve à Comion (par Maubert). Grains relativement fins, auxquels on fait subir le même traitement qu'au minerai servant à fabriquer le minium de fer.

L'industrie du minium de fer a pris un grand

développement en France, notamment dans les Ardennes. On trouve le minerai à Villers-le-Tourneur; il se présente sous l'aspect de blocs caverneux d'une jaune sale; soumis à la calcination, ce minerai passe au rouge foncé. On le concasse ensuite en grains très petits qui sont lavés. Un broyage et un tamisage donnent une poudre rouge, fine, ayant la composition suivante :

Argile.	20,00
Peroxyde de fer.	73,00
Chaux	0,80
Magnésie.	traces
Perte par calcination	6,00
	99,80

Le minium de fer est donc beaucoup plus riche en peroxyde de fer que les oeres.

En Bourgogne, se trouvent, dans les gisements d'ocres, des carbonates de fer mélangés à des argiles compactes. En calcinant ces carbonates de fer, à l'air libre et en vase clos, on obtient des miniums de fer, peu riches en argile, mais à très grande teneur en sesquioxyde de fer (82 à 83 0/0).

CH. COFFIGNIER.

L'HISTOIRE DU NICKEL

En 1751, le minéralogiste suédois Cronstedt découvrit le nickel dans le kupfernickel ou nickeline, qui est un arsénure de nickel; mais, disposant de moyens imparfaits, il ne put l'obtenir à l'état pur. Ce ne fut qu'en 1900 que Richter parvint à le purifier suffisamment pour pouvoir en étudier les propriétés. Le nickel est difficilement isolable de ses combinaisons, et ses propriétés sont si voisines de celles de divers métaux, fer, cobalt et cuivre, qu'il faut souvent faire intervenir de simples modalités dans des réactions analogues pour arriver à le séparer d'eux: c'est même à cette propriété qu'il doit son nom. Autrefois, en effet, on travaillait uniquement le minerai nickelifère pour en extraire le cuivre et le cobalt qu'il contenait, et on s'accordait à regarder le nickel comme un sous-produit sans importance commerciale et sans applications pratiques: les métallurgistes saxons étaient tellement gênés par lui et éprouvaient tant de peine à s'en débarrasser, qu'ils l'avaient baptisé *nickel*, c'est-à-dire diable.

De 1863 à 1867, l'ingénieur français Jules Garnier, faisant une exploration géologique dans l'intérieur de la Nouvelle-Calédonie, rencontra souvent, surtout

dans le sud-est et l'est de l'île, des agglomérations de roches vertes qui retinrent son attention : se souvenant que l'analyse chimique caractérise par leur couleur vert-pomme les précipités de nickel, et s'étant assuré que la coloration des roches qu'il voyait n'était pas due à la présence de cuivre, il eut l'idée que ces roches devaient être nickelifères et à son retour en France, en rapporta des échantillons qu'il fit examiner à ce point de vue. Jannetaz et Terreil, du Museum, lui confirmèrent qu'il avait découvert un gisement de nickel tout à fait nouveau par sa nature et son abondance. D'autre part, le minéralogiste américain Dana, prié d'examiner également les mêmes échantillons, les caractérisa comme étant composés d'un hydro-silicate double de nickel et de magnésie, de formule fixe, mais plus ou moins unis à une gangue siliceuse et ferrugineuse. Dana décrivit ce minerai en 1874 et lui donna le nom de garniérite. Mais la découverte parut sans importance pratique aux industriels, le nickel n'étant alors qu'un métal dénué d'applications et, par suite, de débouchés commerciaux. Peu après cependant, l'adoption par la Belgique de la monnaie divisionnaire de nickel appela l'attention sur les gisements découverts par Garnier, d'autant qu'en peu de temps, le métal avait atteint le cours inattendu de 45 francs le kilogramme, conséquence naturelle du déséquilibre subitement créé entre la demande et la production. Ce fut l'occasion pour les spéculateurs anglais d'importer quelques chargements de minerai calédonien, mais les cours baissèrent vite, des stocks importants demeurèrent invendus et l'exploitation cessa, faute de débouchés suffisamment rémunérateurs.

A cette époque, le nickel était exclusivement extrait du kupfernicker : ce n'est que depuis le développement considérable qu'à pris la fabrication des alliages dans la composition desquels le nickel entre en proportions variables, que l'on traite la pyrite magnétique nickelifère, l'arséniosulfure de nickel et les speiss, qui sont le résidu d'arséniure de nickel obtenu dans le traitement de la smaltine effectué en vue de la production du cobalt.

En 1876, Garnier s'aperçut que l'addition en proportions convenables du nickel au fer donne à celui-ci de la dureté, le rend inoxydable et ne change en rien sa malléabilité. Il comprit de suite l'importance de la constatation qu'il venait de faire, entrevit l'avenir industriel du nickel et étudia les moyens de l'isoler de son minerai. En 1877, il installa à Nouméa un haut fourneau avec lequel il entreprit la fusion en grand de la garniérite : la première coulée eut

lieu le 10 décembre 1877 ; ainsi qu'il le fit remarquer justement dans une communication faite à Bordeaux en 1893 au Congrès pour l'Avancement des Sciences, cet événement marque une date importante, puisqu'il a fait de l'industrie du nickel une industrie française. « A l'état de minerai, en effet, écrit Garnier, le nickel s'en allait par les navires de commerce anglais, tandis qu'à l'état de fonte, le poids devenait relativement insignifiant et l'on pouvait supporter les frets plus élevés des navires allant en France. La fonte tenait 70 0/0 de nickel : elle pouvait se charger en vrac sans aucune précaution et n'était pas encombrante ; toutes conditions exactement contraires quand il s'agissait du minerai à 10 0/0 seulement de teneur, et qu'il fallait charger en sacs ».

Dans les débuts, Garnier avait opéré en creusets braqués et obtenait une fonte assez malléable qu'il débarrassait par oxydation de son carbone et de son silicium : opérant en haut fourneau, sa fonte, à cause du fondant qu'il fallait ajouter au minerai, retenait 2 pour 100 de soufre et perdait beaucoup de sa malléabilité. Il lui fallut plusieurs années de recherches et de tâtonnements pour remédier à cet inconvénient grave ; il y parvint cependant en désulfurant sa fonte dans un cubilot avec addition de substances extrabasiques. Il ne lui restait plus qu'à trouver un procédé commode pour éliminer le fer : dans ce but, la simple oxydation était inemployable, car le fer en s'oxydant entraînait une grande partie de nickel également oxydable à chaud : d'où déchet de fabrication et, par suite, coût élevé du procédé que venait accroître encore l'addition nécessaire de substances réductrices destinées à détruire les oxydes formés. La métallurgie du nickel calédonien ne fut vraiment au point qu'après qu'il eût trouvé qu'en fondant le minerai avec du plâtre, il formait un sous-sulfure double de fer et de nickel qu'il débarrassait aisément de son fer par oxydation : l'excès de soufre rendait impossible la formation des oxydes de nickel, et il venait en fin d'opération un sulfure de nickel qui, grillé, se transformait en un oxyde facilement réductible par le charbon.

En 1890, quand fut mise en service la ligne ferrée qui joint l'Atlantique et le Pacifique en traversant le Dominion of Canada, les importants gisements nickelifères existant au N. et au N.-E. du lac Huron devinrent exploitables. Garnier fut consulté par le groupe qui en était propriétaire et reconnut l'analogie de composition du minerai qui lui fut soumis avec les minerais sulfurés de Norvège, de Suède et de

Piémont, moins riches cependant en métal que le minerai canadien. Sur ses conseils, de grandes usines furent construites qui, en peu de temps, arrivèrent à une production très importante. Elles eurent à vaincre, elles aussi, des difficultés nombreuses pour réaliser le traitement optimum de leur minerai : le détail de leurs opérations serait long : il n'entre pas du reste dans le cadre de cette brève étude d'exposer l'état actuel de la métallurgie du nickel sur lequel les traités techniques peuvent renseigner amplement nos lecteurs.

L'important est de dire que, grâce aux travaux de Garnier et de ses émules, la production du nickel pur est devenu aujourd'hui une opération industrielle courante.

Quant aux applications du nickel, elles sont également trop connues pour qu'il faille y insister : le nickelage est devenu commun, le maillechort qui est un alliage de cuivre, de zinc et de nickel est employé dans la fabrication d'une foule d'objets, le nickel pur sert à faire des monnaies de billon et des ustensiles domestiques inaltérables. Mais ce ne sont là que des usages qui peuvent être appelés secondaires et qui ne sont rien à côté des emplois métallurgiques et surtout sidérurgiques du nickel : fonte, fer, acier entrent en alliage avec lui : il leur confère une dureté, une solidité et une résistance qui sont pour eux des qualités précieuses et les rendent tout à fait indispensables à l'industrie moderne des constructions civiles, militaires et navales. Un bel avenir s'offre au métal méprisé il y a trente ans, avenir dont il est difficile de prévoir toute l'ampleur, puisqu'hier encore on découvrait que, réduit en poudre impalpable, le nickel possède des propriétés catalysantes extraordinaires : c'est le secret de demain que de dire s'il n'est pas appelé à servir plus brillamment encore la cause du progrès et s'il n'est pas destiné à amener dans la science et dans l'industrie des révolutions insoupçonnées.

FRANCIS MARRE.

REVUE DES PÉRIODIQUES FRANÇAIS & ÉTRANGERS

Conservation de la teinture d'iode, par M. C. HUGENHOLTZ (*Journal de Pharmacie et de Chimie*, octobre 1907, p. 363).

L'auteur a examiné une solution d'iode contenant 9 gr. 71 d'iode pour 100 d'alcool à 95°; solution qu'il a conservée dans différentes fioles; puis il a titré l'iode dans l'hypo-

sulfite et a trouvé les quantités suivantes d'iode dans 100 parties.

Mode de conservation	Après la préparation	Après 4 semaines	Après 6 mois
Fioles en verre blanc, pleines.	9,71	9,22	8,18
Fioles en verre blanc, à moitié pleines. . .	9,71	9,25	9,20
Fioles en verre brun, pleines.	9,71	9,22	8,17
Fioles en verre brun à moitié pleines. . .	9,71	9,25	8,68

Conclusion : la teinture d'iode doit être conservée à la lumière, dans des fioles incomplètement remplies. Ne pas la conserver plus de 4 semaines.

CH. C.

Quelques analyses de véritables rhums de la Jamaïque, par M. W. COLLINGWOOD WILLIAMS (*Bull. Soc. Chim.*, II, p. 4241, 1907).

La Jamaïque fournit deux variétés commerciales : les rhums ordinaires et les rhums aromatisés ou rhums allemands. Les seconds sont obtenus, comme les premiers, par la fermentation des mélasses, des écumes, des eaux de lavage des chaudières, mais avec adjonction de ce qu'on appelle *l'acide* ou *l'arome*. L'acide s'obtient par fermentation du jus de canne à sucre rendu acide par contact avec des pulpes broyées. L'arome s'obtient de la même façon en ajoutant des écumes et des eaux de lavage.

Voici les résultats d'analyse de ces rhums :

	Rhums ordinaires	Rhums aromatisés
Alcool 0/0 en volume (moyenne) .	79,10	77,30
Matière solide dans 100 cc. . . .	0,43	0,31
Acide total pour 100 litres d'al- cool	61,00	95,50
Ethers comptés en acétate d'éthyle	366,50	768,50
Alcools supérieurs comptés en al- cool amylique	98,50	107,00
Furfural	4,58	5,20
Aldéhydes	15,30	20,70

CH. C.

Bromotane (*Journal de Pharmacie et de Chimie*, octobre 1907, p. 307).

Méthylèneurée bromotannique ; s'obtient par condensation de l'aldéhyde formique, du bromotannin et de l'urée. Poudre jaune brunâtre, fine, légère ; odeur et saveur faible.

Employé dans le traitement des eczémats humides, dans le mélange suivant :

Bromotane	10 gr.
Talc de Venise	42 gr.
Oxyde de zinc	45 gr.

En pommade, à 10 0/0 dans la lanoline, on a également

recommandé le bromotane dans le traitement du prurit vulvaire.

CH. C.

Consommation mondiale du vin (*L'Enophile*, septembre 1907, p. 256).

	Hectolitres	Consommation en litres par tête
Etats-Unis . . .	1.014.253	4,33
France . . .	34.000.000	92,00
Allemagne . . .	543.490	2,6
Angleterre . . .	332.000	1,6
Autriche . . .	4.000.000	15,00
Italie . . .	34.600.000	91,00
Roumanie . . .	3.000.000	4,6
Belgique . . .	224.700	4,1
Suède . . .	36.000	0,7
Suisse . . .	3.210.000	96,00
Norvège . . .	52.000	2,5

CH. C.

L'industrie des éponges sur les côtes de Tunisie, par M. G. GINESTOUS (*Revue Scientifique*, 28 septembre 1907, p. 395).

Etude documentée sur ce sujet, mais impossible à résumer.

CH. C.

Sur le dosage du beurre dans le lait par le procédé Marchand, par M. E. ISNARD (*Annales de Chimie analytique*, septembre 1907, p. 358).

En employant le procédé Marchand l'auteur n'a vu aucune couche de matière grasse se séparer en analysant un lait fourni à l'hôpital militaire de Gueryville. Ce lait était un mélange de lait de vache, de lait de brebis et de lait de chèvre.

M. Isnard, après différents essais, a composé le mélange suivant :

Alcool à 86°	70 cc.
Ether sulfurique	50 cc.
(D = 0,724).	

Pour éviter la formation de grumeaux et la variabilité dans la proportion de beurre restant en solution, il ramène le lait à la densité constante de 1,020 à 15°, soit par addition d'eau distillée, si le lait a une densité supérieure, soit par addition d'une solution saturée de sucre et lait, si le lait a une densité inférieure.

La constante soluble admise est 6,70 (résultat de 40 expériences), n représentant le nombre de divisions lues sur le tube le beurre par litre est donné par la formule :

$$n \times 2,33 + 6,70$$

Une règle de trois permet de ramener à la teneur par litre de lait pur, d'après la quantité connue de liquide ajouté pour ramener la densité à 1,020.

CH. C.

Le savon à l'huile de coton, par M. D. WESSON (*Bull. Soc. Chim.* II, 1907, p. 1.216).

On produit par an, en Amérique, 3 millions de barils d'huile de coton, dont la couleur varie du rouge cerise au noir. On raffine par traitement à la soude caustique qui coagule l'albumine, neutralise les acides libres et dissout la matière colorante. On perd 9 0/0. On transforme en savon par saponification et précipitation au chlorure de sodium.

La composition moyenne du savon est la suivante :

Eau	36,00
Acides gras anhydres	48,50
Glycérine	3,98
Na ² O	3,20
Matière colorante	2,42
Matière organique	5,80

Le savon à l'huile de coton contient 66 0/0 d'acides gras. On l'utilise comme savon délessive.

CH. C.

Nouveau procédé pour bonifier la soie chargée, par M. L. HELLER (*Farber-Zeitung*, 1907, 145).

La charge de la soie qui a pour but de rendre le fil plus épais et plus plein offre, l'inconvénient d'amoindrir la solidité et l'élasticité de la fibre. Pour y remédier on a proposé l'emploi de différents produits parmi lesquels les sulfocyanures et les dérivés de l'hydroquinone.

L'auteur préconise l'emploi du diastafor, préparation de malt qui agit comme un lien en réunissant les brins que le décreusage a détachés les uns des autres.

Pour l'emploi, on ajoute au bain d'avivage 10 à 20 0/0 de diastafor.

Pour obtenir un toucher extra fort quand le fil est sec, on le plonge dans un bain d'avivage auquel on a ajouté 40 à 60 0/0 de diastafor et un peu d'acide, par exemple l'acide citrique.

J. D.

Nouveau procédé pour déceler l'étain dans la laine, par M. D. PATERSON (*J. Soc. of Dyers and Colour*, 1906, 189).

On incinère la laine et dans le cas de la présence de l'étain on constate que les cendres obtenues présentent une irisation bleue métallique tout à fait caractéristique. On peut déceler 0,08 à 0,04 0/0 d'étain. On opère ainsi : on prélève quelques fils de tissu teint ou imprimé que l'on incinère doucement ; les cendres d'abord noires deviennent peu à peu bleu foncé irisé tandis qu'apparaissent des points blancs d'oxyde d'étain. La présence de l'étain indique que la teinture a été faite avec un colorant artificiel.

J. D.

Nouveaux médicaments et spécialités pharmaceutiques (*Pharmaz. Zeitung*, 52, 332).

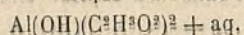
Tiodin. — Combinaison chimique de l'iodure d'éthyle et

de la thiosinamine; cristaux fusibles à 68°. Contient 46,49 0/0 d'iode organique.

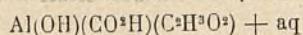
Métramine. — Hexaméthylène tétramine purifiée et cristallisée.

Radiosol. — Sel pour bains, radioactif.

Eston. — Acétate basique d'alumine :

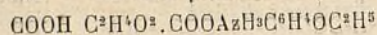


Formeston. — Acéto-formiate basique d'alumine :



composé blanc, stable à la lumière et à l'air.

Vinopyrine. — Tartrate primaire de paraphénétidine :



petites lamelles fusibles à 168°.

D'après M. Aufrecht, contrairement à ce qu'annonce le fabricant, ce produit serait simplement un mélange d'acide tartrique et de phénétidine.

Corrosol. — Combinaison de succinate de mercure, cacodylate de mercure, novocaïne et un peu d'eucaine.

Paralysol. — Crésolate alcalin, cristaux blancs fusibles à 146° contenant 8,3 0/0 potassium et 91,7 0/0 crésol.

Perglutyl. — Forme solide de H^2O^2 préparée d'après le brevet allemand 485.597.

Helgotanum bromatum. — Combinaison méthylénique de bromatannin.

J. D.

Dosage de l'amidon dans les savons, par C. HUGGENBERG (*Seifenfabrikant* 27, 625):

Le savon est saponifié par une solution alcoolique de potasse. On opère dans un verre de bohème couvert par un verre de montre, à la température du bain-marie, on prend une prise d'essai de 5 à 10 gr. de savon auquel sont ajoutés 60 à 80 cc. de solution alcoolique de potasse à 2 0/0. La dissolution terminée, le liquide est filtré bouillant et le résidu lavé trois ou quatre fois avec 50 cc. d'alcool chaud.

Le filtre et son contenu sont introduits dans un récipient avec 60 cc. d'une solution aqueuse de potasse à 6 0/0 et l'on chauffe au bain marie pendant une demi-heure, en agitant et secouant fréquemment.

Après refroidissement, le liquide est additionné d'acide acétique jusqu'à faible réaction acide. On complète le volume à 100 cc. et l'on filtre sur du coton bouché dans un entonnoir de verre. 25 à 30 cc. du liquide filtré sont additionnés de 2 ou 3 gouttes d'acide acétique et de 30 à 60 cc. d'alcool à 96 0/0; après agitation l'amidon se sépare. Après plusieurs heures d'abandon on jette sur filtre, on lave à l'alcool à 50 0/0 puis à l'alcool absolu, finalement on lave à l'éther et le précipité est séché à 100° jusqu'à poids constant et pesé.

Dans le cas de la présence de silicate de soude, on calcine le filtre et le précipité et l'on défalque le poids des cendres du poids précédent, en tenant compte des cendres que donne le filtre seul.

J. D.

Sur le procédé de séparation du nickel et du cobalt par le procédé au nitroso-β-naphtol, par W. H. CHAPIN (*Jour. Amer. Chem. Soc.* 29, 1029).

L'auteur publie le nouveau procédé suivant pour la caractérisation du nickel :

Après élimination du zinc et du manganèse, les sulfures de cobalt et de nickel sont introduits dans une capsule de porcelaine et additionnés de 10 cc. d'acide chlorhydrique dilué (1 : 4) et 1 cc. d'acide azotique dilué à 1 : 3 et chauffés jusqu'à dissolution complète. Après séparation du soufre par filtration, on évapore à sec. Le résidu est repris par 100 cc. d'eau bouillante et 2 à 3 gouttes d'acide chlorhydrique dilué, puis le cobalt est précipité par la solution de nitroso β-naphtol et l'on filtre.

Pour caractériser le nickel, la matière organique est détruite en chauffant le filtrat avec 5 cc. d'acide sulfurique et 1 cc. d'acide azotique en évaporant jusqu'à apparition de vapeurs d'acide sulfurique.

Après refroidissement on ajoute 5 cc. d'eau et on neutralise avec l'ammoniaque. Le nickel est précipité de cette solution par l'hydrogène sulfuré. On le caractérise également par la perle de borax.

J. D.

L'arrosage des routes avec le chlorure de calcium (*Osterreichische Chem. Zeit.*, 1907, n° 12, p. 175).

A. Houzeau et G. A. Le Roy ont fait dans le *Chemiker Zeitung* une étude sur l'application de sels hygrométriques pour abattre la poussière des routes. L'emploi de la solution de chlorure de calcium fut préconisée en 1828 par Jobart, son procédé tombé dans l'oubli fut repris par Coresté en 1834 et une expérience fut tentée en 1839 à Lyon où on employa de l'acide chlorhydrique qui se saturait par les pierres calcaires.

A Rouen depuis 1873 on a fait plusieurs années des essais avec le chlorure de calcium et les résultats furent satisfaisants. Houzeau en 1876 calculait que son emploi procurait une économie de 30 0/0 sur l'arrosage à l'eau car l'humidité due au CaCl^2 subsistait 6 jours. Par économie on employait le chlorure venant des fabriques de vinaigre de bois, toutefois Witz (1876) fit remarquer qu'il occasionnait des taches aux vêtements des passants et détruisait leurs chaussures. Dans les derniers temps Philibert-Delain préféra remplacer le chlorure de calcium par le chlorure de magnésium à 30°B à cause de ses propriétés désinfectantes et qu'il rendrait les semelles insensibles à la chaleur. Pour 1 mètre carré on emploie 0,5 de solution à 20°B, mais généralement le chlorure de calcium semble plus convenable.

Comme sources de ce sel on n'a que l'embarras du choix : les fabriques de soude à l'ammoniaque, celle produisant le chlore au procédé Weldon, l'acide borique, l'acide acétique, l'eau de seltz.

Les producteurs de soude obtiennent comme résidu sans valeur une solution tenant 10-12 0/0 CaCl^2 . Chaque tonne de soude correspond à une tonne de ce sel, soit 10.000

litres de liqueur à 40 0/0. On voit ce que représentent les millions de tonnes fabriquées annuellement !

Comparativement avec les usages au pétrole ou au goudron, la méthode au chlorure de calcium offre des avantages sensibles. Les premiers sont plus coûteux, rendent la chaussée unie, nécessitent un nettoyage séchant préalable et risquent, par un temps non propice, de donner une boue désagréable. L'arrosage au CaCl_2 est meilleur marché et le pouvoir désinfectant est tout aussi grand qu'avec les liquides goudronneux. On reproche toutefois à cette méthode d'occasionner une attaque des parties métalliques des véhicules (cuivre, laiton, nickel), ce qui est du reste facile à éviter si on nettoie convenablement ces pièces.

L. P.

La préparation d'acétylène par voie sèche (*Oesterreichische Chem. Zeit.*, 1907, n° 42, p. 175).

L'obtention d'acétylène par adjonction d'eau au carbure de calcium est une cause de désagrément pour les petits éclairages portatifs (bicyclettes, voitures, etc.). Atkins opère en mélangeant le carbure avec des matières contenant les éléments de l'eau. Une d'entre elles est la soude en cristaux qui contient 10 molécules d'eau. Par cet emploi on obtient non seulement de l'acétylène, mais de la soude caustique, du carbonate de chaux, de la chaux caustique et un peu d'eau. L'appareil est très simple, le mélange se fait dans une caisse de fer-blanc à 3 compartiments, la lumière obtenue est dit-on très régulière et l'acétylène très pur. Plusieurs stations de chemins de fer anglais doivent, paraît-il, appliquer prochainement le procédé Atkins-N. *Prometheus*.

L. P.

Les minéraux de mercure de Terlingua Texas (*The Journal of the American Chemical Society*, août 1907, p. 1.180).

MM. Hillebrand et Schaller ont fait une étude de ces minéraux.

La *Kleinite* dont ils ont fait l'analyse est un mélange de chlorure ammoniacal-mercuriel en majorité AzHg_2Cl $1/3\text{H}_2\text{O}$ avec un oxychlorure et un sulfate ou oxysulfate de mercure. La *Terlinguaite* est un oxychlorure HgO HgCl et la formule de Moser a été confirmée. L'*Eglestonite* est un oxychlorure $\text{Hg}_2\text{O} \cdot 2\text{HgCl}$ et non comme l'avait annoncé Moser $\text{Hg}_2\text{O} \cdot 2\text{Hg Cl}$. La *Montroydite* est un oxyde de mercure HgO . On rencontre également du calomel et du mercure natif.

L. P.

La production mondiale de la houille

Voici quelques chiffres montrant dans quelle énorme proportion s'est accrue la production de la houille depuis 36 ans.

Années	Milliers de tonnes métriques	Années	Milliers de tonnes métriques
1870	216.759	1901	791.062

1875	279.578	1902	802.751
1880	331.264	1903	879.372
1885	406.823	1904	903.711
1890	512.334	1905	928.049
1895	585.760	1906	990.502
1900	759.436		

Il est à remarquer qu'en 1870, l'Angleterre seule livrait déjà 405 millions de tonnes et les Etats-Unis seulement 33 millions. Ce dernier pays a depuis pris la première place, suivi par l'Angleterre, l'Allemagne, l'Autriche-Hongrie, la France et la Belgique, comme le montrent les chiffres de production ci-dessous pour ces deux dernières années :

	Tonnes métriques	
	1905	1906
Europe :		
Belgique	21.844.200	23.610.749
Allemagne	173.633.774	193.553.259
France	36.046.264	34.313.645
Grande-Bretagne . . .	239.888.928	251.050.800
Italie	307.500	300.000
Autriche-Hongrie . . .	40.725.000	40.800.000
Russie	17.100.000	16.930.000
Suède	331.500	265.000
Espagne	3.199.911	3.284.576
Amérique du Sud :		
Canada	7.959.711	9.914.176
Etats-Unis	331.120.625	375.397.201
Asie :		
Indes	7.921.000	8.875.000
Japon	11.895.000	12.500.000
Australie :		
Nouvelles-Galles du Sud	6.085.250	7.748.384
Nouvelle-Zélande . . .	1.415.000	1.600.000
Autres contrées	805.000	870.000
Afrique du Sud :		
Transvaal, Natal et Cap.	3.218.500	3.900.000
Autres pays	4.550.000	5.610.000
Totaux	928.047.163	990.502.793

L. P.

Le Plantal.

Le Dr Richard Lüders passant en revue les progrès de l'industrie pharmaceutique chimique en 1906 (*Chemische Industrie*, n° 14, p. 362), donne comme composition de ce spécifique du diabète et des calculs biliaires préconisés par le Dr Brackebusch de Berlin.

Eau	4.35
Acide citrique	43.38
Bicarbonate de soude	37.51
Sulfate de soude	14.20
Chlorure de sodium	0.46

Il rappelle qu'antérieurement et surtout dans les dernières années on avait lancé l'*antipositine* contenant d'après l'analyse :

Acide tartrique	30 parties
Acide citrique.	16 »
Bitartrate de potasse. . .	4 »
Chlorure de sodium	14 »
Carbonate de soude	36 »

Ebeling (Reichs. Med. Anz. 1905, p. 323) aurait obtenu dans 3 cas de bons résultats avec ce médicament mais *Wahle* (Munch. Med. Woch. 1905, n° 31) aurait observé un cas de cystite dû à son emploi.

L. P.

Un décapant ininflammable.

Le *Farben Zeitung* signale les études faites dans ce sens. Le tétrachlorure de carbone est un excellent agent pour cet emploi mais d'autre part ajouté en proportion convenable il peut rendre ininflammable les mélanges auxquels on l'ajoute. C'est ainsi qu'une solution de ce genre s'obtient avec : 1 partie de savon gélatineux (à base d'huiles sulfonées dans le genre de l'huile turque) et de tétrachlorure.

1/2 à 1 partie d'eau.

1 à 2 parties tétrachlorure.

on mélange avec l'alcool et de l'alcali.

Une autre variété de décapants pour peinture s'obtient en chauffant quantités égales d'eau et d'alcali avec du savon en quantité convenable pour former une masse gélatineuse après quoi on dilue avec l'alcool. Le savon agit sur la couche superficielle de vernis couvrant la peinture qui à son tour s'attaque par l'alcali.

Une préparation française se prépare au moyen d'alclicellulose qui est convertie en viscose sous l'influence de bisulfure de carbone après quoi on dissout le produit dans l'eau. La viscose est mélangée avec de l'alcali et dans ces conditions produit rapidement l'effet désiré.

L. P.

La richesse mobilière du monde.

Il existe dans le monde, au commencement de 1907, plus de 730 milliards de rentes, obligations, actions, parts d'intérêts, négociables, sur lesquels 475 à 514 milliards appartiennent aux pays ci-dessous :

	milliards
Etats-Unis.	110 à 115
Grande-Bretagne. . . .	125 à 130
France.	95 à 100
Allemagne.	60 à 75
Japon	5
Russie.	20 à 25
Autriche-Hongrie. . . .	20 à 22
Italie	10 à 12
Autres pays	30 à 35
	475 à 514

L. P.

La culture du camphrier en Malaisie (*The Oil and Colour Trades Journal*, n° 457, p. 198).

Des expériences ont été effectuées pour la culture du camphrier en Malaisie et la plantation des arbres a donné des résultats très encourageants. Environ 300 arbres mis en étude à l'Experimental Station à Batu Tiga, à quelques pieds seulement du niveau de la mer, ont atteint en deux ans une hauteur de 12 à 14 pieds.

L. P.

La conservation des substances alimentaires par l'acide carbonique (*Osterreichische Chemiker Zeitung*, 1907, n° 12, p. 175).

D'après le « Cold Storage » un brevet basé sur cette méthode par un belge, Isidore Hilaire, va être appliqué. L'opération s'effectue dans une chambre dont l'air est enlevé et remplacé par de l'acide carbonique que l'on laisse agir une demi-heure. Selon le « Berl. Tierärztlichen Wochenschrift » une société au capital de 45.000 £ aurait été constituée à Londres. Un gigot aurait pu après traitement être conservé 10 jours à l'air libre à une température de 32°C. Des poissons divers et harengs frais ont résisté 4 jours, du lait 10 jours, des œufs 3 mois.

L'acide carbonique est préparé en chauffant un petit récipient qui le contient, le prix de revient de l'opération de conservation serait de 7 à 7 1/2 pfennig par centimes.

L. P.

Nettoyage des vieux tableaux

M. E. von Bibra recommande, dans le *Journal für Praktische Chemie*, l'emploi de l'essence de mirbane, c'est-à-dire de la nitrobenzine, pour le nettoyage des vieux tableaux noircis par un long séjour à l'air et à la poussière. Voici comment il indique de procéder : on commence par retirer la toile de son cadre, puis on enlève la poussière avec un pinceau doux, puis on lave à l'eau avec une éponge fine. On applique ensuite sur la peinture une couche assez épaisse de savon de toilette. Au bout de dix minutes, on lave cette couche avec une éponge et on laisse sécher. C'est alors qu'on fait intervenir la nitrobenzine. On en imbibe un chiffon de toile que l'on passe doucement et régulièrement sur l'image. On change de chiffon fréquemment jusqu'à ce que le dernier ne se salisse plus par le frottement. On laisse alors sécher, on passe une couche très légère d'huile d'olive, puis, au bout de quelques jours, on vernit. Les résultats obtenus sont excellents.

Les chemins de fer dans le monde

En 1900, il y avait 790.000 kilomètres de voies ferrées exploitées dans le monde. La plus grande longueur se trouve en Amérique.

Amérique	402.171 kilomètres
Europe.	283.525 —
Asie	60.301 —
Australie	24.014 —
Afrique	20.114 —

DEUXIÈME PARTIE

BREVETS D'INVENTION DE L'INDUSTRIE CHIMIQUE ⁽¹⁾375.669. — **Obtention du carbone amorphe fondu ou diamant noir.**

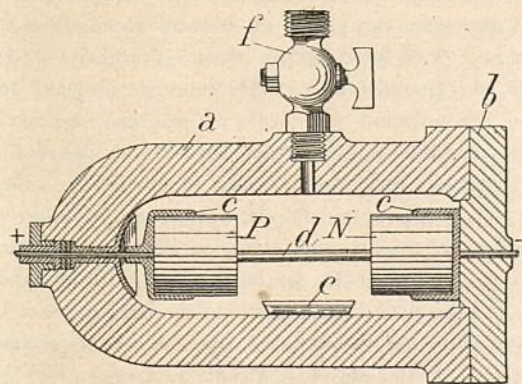
Par M. Louis BONNET

On sait que la température d'environ 3.500 degrés obtenue au moyen de l'arc électrique, à la pression atmosphérique ordinaire, ne peut que volatiliser le carbone sans le faire passer à l'état liquide.

L'invention a pour but d'obtenir la fusion du carbone sans volatilisation, en opérant en vase clos sous une pression artificielle considérable et dans un milieu gazeux ou liquide n'ayant aucune action sur le carbone ainsi fondu. On obtiendra ainsi, après refroidissement dans le même milieu, du carbone amorphe fondu, dit diamant noir.

Le dessin ci-joint montre, à titre d'exemple, un appareil propre à réaliser l'invention :

Il se compose d'un vase cylindrique à parois épaisses *a* en bronze ou métal résistant, fermé par un cou-



vercle autoclave *b*. Dans ce vase et suivant son axe, sont disposées les électrodes en charbon, P, N, reliées aux conducteurs par des armatures *c, c* à grandes sur-

faces. Entre les électrodes est disposé un petit cylindre de carbone pur *d*, au-dessous duquel est posée une capsule *e*, renfermant du sulfure de carbone ou autre liquide pouvant en se vaporisant produire une pression élevée, et dont la vapeur n'ait pas d'action sur le carbone.

Le vase étant hermétiquement fermé, on fera passer d'abord le courant nécessaire à porter l'enceinte à une température telle que les vapeurs de sulfure de carbone y atteignent une pression très élevée. On fera passer alors pendant quelques instants un courant d'une grande intensité qui, sous l'influence de la pression, pourra produire la fusion du carbone, tout en évitant sa volatilisation.

Au lieu de produire la pression par la vaporisation d'un liquide, on pourra l'obtenir en introduisant dans l'appareil par un robinet spécial *f* un gaz comprimé tel que l'acide carbonique, l'hydrogène, etc., dont on élève la pression comme précédemment par un courant préliminaire, avant d'envoyer le courant à haute intensité qui doit opérer la fusion. On pourra aussi l'obtenir par la pression d'un liquide remplissant tout l'appareil.

On pourra, bien entendu, employer d'autres dispositifs que celui décrit ci-dessus à titre d'exemple.

376.499. — **Four électrique.**

AKTIEBOLAGET ELEKTROMETALL

L'un des plus grands inconvénients que présentent les fours électriques de fusion du type dit à transformateur, consiste jusqu'à présent dans le grand décalage de phase provenant de la dispersion magnétique qui, en général, est important.

Les deux circuits (la bobine primaire et le bain de fusion) des fours électriques à transformateur ne peuvent pas, par suite de la haute température du bain de fusion, être rapprochés aussi près qu'il le faudrait en raison de la dispersion magnétique. Il est, par suite, nécessaire, pour que le décalage de phases ne soit pas excessif et que l'installation de machines ne

(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.

devienne pas trop coûteuse, de prendre des mesures spéciales pour réduire cette dispersion magnétique.

La présente invention a trait à un dispositif pour fours à transformateur permettant d'obtenir ce résultat. L'invention consiste à disposer, sur le parcours des lignes de force dispersées, des bobines dans lesquelles on envoie un courant convenable et disposées d'une telle façon que les forces magnéto-motrices engendrées dans ces bobines par le courant qui les parcourt s'opposent aux lignes de force de dispersion.

Les dessins ci-joints représentent schématiquement, à titre d'exemple, trois formes d'exécution de l'invention.

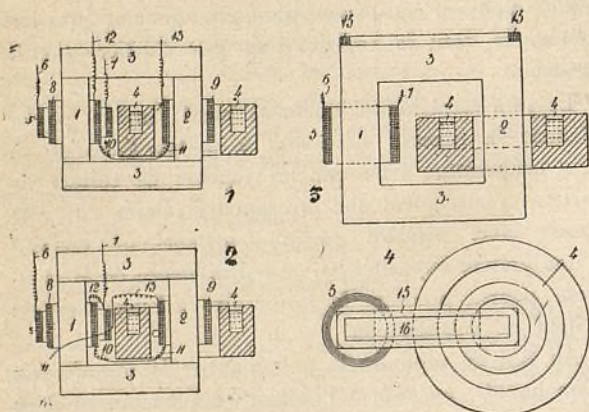


Fig. 1 est une coupe verticale d'un four à transformateur pourvu d'un dispositif décrit.

Fig. 2 est également une coupe verticale d'un four analogue muni d'une autre forme d'exécution de l'invention.

Fig. 3 est une coupe verticale et

Fig. 4 un plan d'un four à transformateur muni d'une troisième forme d'exécution de l'invention.

1 et 2 sont les deux branches, verticales, du noyau en fer du four à transformateur, réunies en haut et en bas par les deux culasses 3. 4 est le bain de fusion et 5 la bobine ou enroulement primaire dont les deux bornes sont en 6 et 7, 8 et 9 (fig. 1 et 2) sont deux autres enroulements ou bobines destinées suivant l'invention à s'opposer à la dispersion primaire.

Dans le dispositif représenté fig. 1, la borne 10 de la bobine 8 est connectée à la borne 11 de la bobine 9. Les deux autres bornes 12 et 13 de ces bobines sont reliées à une source de courant extérieure. Les deux bobines 8 et 9 sont enroulées de telle sorte que les forces électromotrices qui y sont induites, par les lignes de force traversant le noyau de fer, s'opposent l'une à l'autre. Dans le cas où il n'existe pas de dispersion primaire, c'est-à-dire si toutes les

lignes de force produites par la bobine primaire 5 dans la branche 1 traversent la branche 2, les forces électromotrices engendrées dans les bobines 8 et 9 sont donc égales (pourvu, naturellement, que les deux bobines contiennent le même nombre de spires) et il n'existe aucune différence de potentiel entre les bornes 12 et 13. Quand, au contraire, il existe une dispersion primaire, des lignes de force traversent la branche 1 en plus grand nombre que la branche 2, de sorte que, dans ce cas, les forces électromotrices induites dans les bobines 8 et 9 ne sont plus égales. En supposant que la branche 1 est traversée par un nombre a de lignes de force et que la branche 2 est traversée par un nombre b de ces mêmes lignes, les forces électromotrices induites dans les bobines 8 et 9 seront directement proportionnelles aux nombres a et b . Comme les deux bobines 8 et 9 sont connectées en opposition, il en résulte, entre les deux bornes 12 et 13, une différence de potentiel proportionnelle à $a-b$. Or, comme $a-b$ représente précisément le nombre des lignes de force qui se dispersent autour de la bobine primaire 5, il en résulte que la différence de potentiel engendrée par la dispersion primaire entre les bornes 12 et 13 est égale à la force électromotrice qui serait induite dans une bobine possédant le même nombre de spires que la bobine 8 ou 9, au cas où toutes les lignes de forces primaires dispersées seraient obligées de traverser ces bobines. Le système de bobines 8 et 9 agit donc exactement comme une bobine unique que toutes les lignes de forces dispersées primaires seraient obligées de traverser. Il en résulte finalement que si on fait passer un courant approprié dans les bobines 8 et 9, et qu'on mesure l'intensité de ce courant de façon que la force magnéto-motrice des bobines en question soit égale et de sens opposé à la force magnéto-motrice avec laquelle les lignes de force dispersées primaires tendent à sortir du noyau en fer, on s'oppose ainsi à la dispersion primaire.

Il est à remarquer que, dans ce cas, la différence de potentiel induite entre les bornes 12 et 13 est égale à zéro (c'est-à-dire que le système de bobines 8 et 9 constitue alors un enroulement sans induction) et que pour lancer l'intensité de courant nécessaire dans le système de bobines 8, 9 on n'a besoin que de la tension nécessaire pour vaincre la résistance ohmique. Le fait que le système de bobines 8 et 9 ne constitue pas un enroulement inducteur est naturellement d'une grande importance.

Le courant qui alimente le système de bobines 8 et 9 peut naturellement provenir de la source qui alimente la bobine primaire, pourvu que la tension de ce

courant convienne au but visé. Dans le cas contraire, la tension peut être ramenée à une valeur convenable au moyen d'un petit transformateur. Il va de soi que le système de bobines 8 et 9 peut aussi être alimenté par une autre source de courant. Il faut néanmoins, dans ce cas, que ce courant soit en synchronisme avec le courant de la bobine primaire ou soit décalé de 180° , et que la fréquence des deux courants soit la même.

Dans le cas où le système de bobines 8 et 9 est alimenté par la même source de courant que la bobine primaire et si une transformation de la tension est nécessaire, on peut utiliser avec avantage le type de connexion dit « couplage économique », indiqué par Hirek (brevet américain n° 402.671). Cette disposition est représentée fig. 2.

La bobine ou enroulement 5 reçoit du courant, comme dit plus haut, par les bornes 6 et 7. La borne 12 de la bobine 8 est connectée à la borne 7 de la bobine primaire et la borne 13 de la bobine 9 est connectée à un point 14 de la bobine primaire, choisi d'une façon telle que la différence de potentiel existant entre la borne 7 et le point 14 soit précisément égale à celle qui est nécessaire au système de bobines 8 et 9.

Naturellement, la bobine primaire 5 n'occupe pas nécessairement la position représentée sur le dessin : elle peut être montrée d'une autre manière quelconque convenable sur le noyau du transformateur. La bobine primaire peut également être divisée en plusieurs sections disposées arbitrairement.

Les bobines 8 et 9 peuvent aussi être disposées d'une manière différente de celle qui a été représentée sur le dessin et montées d'une autre manière quelconque appropriée.

Les fig. 3 et 4 représentent une autre forme d'exécution de l'invention. Dans ces figures, 15 désigne un enroulement ou bobine alimentée par un courant fourni de l'extérieur. Cette bobine est disposée de telle façon et alimentée par un courant tel qu'elle fournit une force magnéto-motrice s'opposant aux lignes de force dispersées qui tendent à s'échapper de la surface 16 du noyau du transformateur recouverte par cette bobine. Naturellement, le courant qui est fourni à la bobine 15 doit avoir la même fréquence et être en synchronisme avec le courant lancé dans la bobine primaire, ou être décalé de 180° par rapport à ce courant. Les bobines 5 et 15 peuvent, naturellement, être alimentées par du courant provenant d'une même source ou par du courant provenant de sources différentes, pourvu toutefois que les conditions énoncées

plus haut soient remplies. On n'a représenté pour plus de simplicité, dans les fig. 3 et 4, qu'une seule bobine ou enroulement 15 disposée suivant cette forme d'exécution de l'invention. Il va de soi qu'on peut monter un nombre quelconque de bobines de ce genre en divers endroits du noyau transformateur, à l'intérieur ou à l'extérieur du bain de fusion et surtout aux endroits où des lignes de force dispersées tendent à s'échapper. On voit également que la forme des bobines, qui dépend de la place qu'on leur assigne, est arbitraire ainsi que le nombre de spires de ces bobines et la tension du courant par lequel elles sont alimentées.

Les formes d'exécution de l'invention suivant les fig. 1 et 2, sont d'un usage pratique considérablement plus facile que la forme d'exécution représentée aux fig. 3 et 4, car le nombre de bobines et par suite la quantité de cuivre nécessaire se trouvent réduits.

376.796. — Electrolyte pour la galvanoplastie.

Par M. RICHARD H. MARSHALL

La présente invention a pour objet un électrolyte susceptible d'être utilisé en galvanoplastie.

Suivant les procédés de galvanoplastie utilisés jusqu'à présent, on avait l'habitude, quand il s'agissait de déposer sur les objets soit de l'argent, soit du nickel, de recouvrir ces objets avec de l'argent pur ou avec du nickel pur, car on n'avait pas trouvé jusqu'à présent de solution ou électrolyte permettant de déposer une composition de ces deux métaux sur les objets à recouvrir. On comprend néanmoins facilement les avantages d'une solution contenant les deux métaux car, non seulement on réduit ainsi le prix de revient par rapport à une solution ne contenant que de l'argent pur, mais en même temps, le nickel allié à l'argent lui donne un éclat inusité et réduit les chances de corrosion et de ternissement.

Pour obtenir l'électrolyte en question, il est préférable de prendre des quantités égales de cyanure double de nickel et de potassium et d'un sel d'argent tel que du cyanure double d'argent et de potassium ou du chlorure d'argent et de mettre le tout dans un récipient convenable, contenant de l'eau. Pour être plus exact quant aux proportions, on peut prendre environ 10 grammes de cyanure double de nickel et de potassium et la même quantité de cyanure double d'argent et de potassium ou de chlorure d'argent et mettre le tout dans un litre d'eau.

Cette solution constitue le bain à employer pour la galvanoplastie. Les anodes sont en argent pur. Le

cyanure de potassium des cyanures doubles attaque l'argent des anodes et forme du cyanure d'argent. Ce cyanure d'argent entre dans le bain et fournit l'argent nécessaire à l'opération.

Les objets à recouvrir, qui constituent les cathodes, sont plongés dans l'électrolyte sus-décrié et, quand on fait passer le courant, l'action électrolytique se produit de la manière habituelle, un composé d'argent et de nickel se trouvant déposé sur les pièces. Comme on l'a dit plus haut, les anodes en argent se trouvent transformées en cyanure d'argent et fournissent au bain la quantité d'argent nécessaire à l'opération. On régénère le bain de temps en temps en y ajoutant du cyanure double de nickel et de potassium, de façon à fournir la quantité de nickel nécessaire, pour se combiner avec l'argent.

Si l'on veut, au lieu d'ajouter, dans le premier cas, à la solution, du cyanure double d'argent et de potassium, on peut utiliser l'argent des anodes, qui sont attaquées par le cyanure de potassium du cyanure double et qui abandonnent l'argent au bain sous forme de cyanure d'argent. On obtiendra ainsi l'argent nécessaire à la galvanoplastie mais cette méthode est plus lente que lorsqu'on fait tout d'abord le bain avec du cyanure double de nickel et du cyanure double d'argent, dans les proportions indiquées.

Cette combinaison d'argent et de nickel appliquée par électrolyse sur un objet lui donne un fini et un éclat particuliers et en même temps, elle donne une surface plus dure et moins susceptible de se corroder ou de se ternir.

On peut facilement régler l'intensité de courant nécessaire pour déposer le nickel et l'argent, au moyen d'un rhéostat convenable, ce courant peut varier suivant la dimension des objets à recouvrir. On remarquera toutefois qu'on peut régler le courant de façon à ne pas brûler l'argent tout en déposant convenablement le nickel en une couche homogène. Pour empêcher tout brûlement possible de l'argent, on peut introduire dans le bain du sulfure de carbone.

L'invention ne comprend pas seulement le nickel mais tous les métaux du même groupe et particulièrement le cobalt, en remplacement du nickel dont il constitue, comme on le sait, l'équivalent à ce point de vue.

376.821. — Four électrique à résistance.

Par M. FREDERIK ADOLF KJELIN

On a déjà proposé de construire des fours électriques à résistance comportant deux chambres rela-

ivement grandes, dans lesquelles s'effectuent les opérations métallurgiques proprement dites, et des passages étroits dans lesquels s'effectuent les opérations du chauffage, lesdits passages et chambres, — dans le cas des fours à induction, — étant reliés de façon à former un ou plusieurs circuits fermés autour du ou des noyaux en fer, grâce auxquels le courant est induit dans le bain métallique.

Dans ces fours, toutefois, les passages étroits ont été disposés de façon que les scories formées pendant le traitement métallurgique pouvaient pénétrer dans lesdits passages soit pendant la fusion, soit pendant ou après la coulée et corroder leurs parois ; il en résultait un accroissement de leur section transversale et une détérioration corrélative des conditions électriques du four.

Dans les constructions proposées, la forme et la disposition du four ont encore été étudiées de façon à empêcher une expansion uniforme de la maçonnerie dans toutes les directions, ce qui, évidemment, augmente dans une notable proportion les risques de fendillements des parois en briques.

Cette invention a pour but de remédier à ces inconvénients en disposant les orifices des passages étroits, lesquels sont entourés de tous côtés par la maçonnerie, soit seulement à leurs extrémités débouchant dans la chambre, soit sur toute leur longueur, — près de ou à la partie inférieure desdites chambres, empêchant ainsi aux scories de pénétrer dans les passages proprement dits.

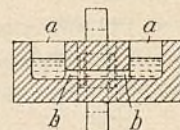
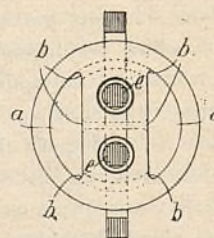


Fig. 2



De plus, la chambre du four est de préférence établie en forme de cylindre divisé par une paroi diamétrale de chaque côté de laquelle sont disposées les chambres, et qui est traversée par les passages de chauffe reliant lesdites chambres et, dans le cas d'un four à induction, les noyaux en fer.

Sur le dessin ci-joint, la fig. 1 montre en coupe verticale un tel four disposé comme four à induction. La fig. 2 en est une vue de plan.

a a sont les grandes chambres, *b b*, les passages de chauffe étroits traversant la maçonnerie verticale, et *e e* les noyaux en fer traversant des ouvertures ménagées dans ladite maçonnerie.

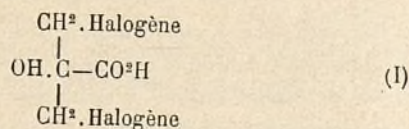
La transmission de la chaleur des passages de chauffe aux chambres a lieu de préférence en mettant en mouvement la charge contenue dans le four par des moyens mécaniques, par exemple en donnant au four un mouvement de balancement, ou bien en faisant augmenter ou diminuer la pression des gaz dans une des chambres, ce qui a pour effet de faire passer la charge d'une chambre à l'autre en traversant les passages étroits.

La maçonnerie située au-dessus des passages *b b* peut être étayée de façon à résister à la pression dans lesdits passages.

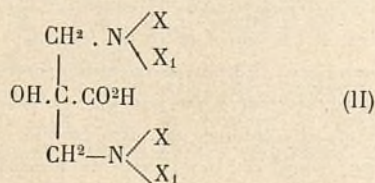
378.325. — Procédé pour la préparation d'éthers d'acides oxyaminés nouveaux

Par POULENC frères et M. Ernest FOURNEAU.

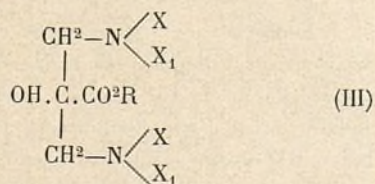
Il a été trouvé qu'en faisant réagir les amines et l'ammoniaque sur l'acide diméthoxyacétique dihalogéné de la forme



on obtenait des dérivés de la forme



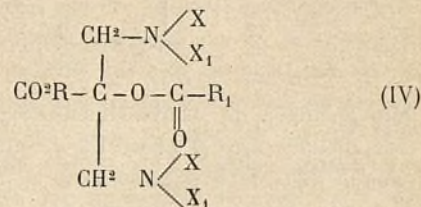
(X et X₁ représentant un atome d'hydrogène ou un résidu organique) lesquels, étherifiés par un alcool en présence d'un acide minéral donnaient des éthers d'acides oxyaminés de la forme



(R représentant un reste alcoolique).

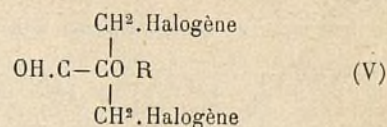
Ces éthers peuvent être à leur tour étherifiés à la

fonction alcoolique à l'aide des méthodes connues, et l'on obtient finalement des dérivés acidylés d'éthers d'acides oxyaminés qui sont d'une grande valeur technique et qui peuvent être représentés par la formule générale



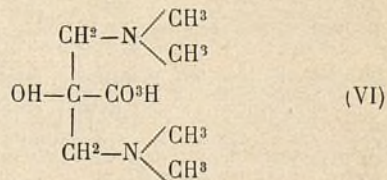
R et R₁ = résidu alcoolique, par exemple CH³, C² H⁵, C⁶ H⁵, etc.

Au lieu de traiter l'acide dihalogéné de la forme I par les amines on peut faire agir ces dernières sur les éthers de l'acide dihalogéné de la forme



(R représentant un résidu alcoolique) et de cette façon, les éthers aminés de la formule III s'obtiennent directement.

1^{er} EXEMPLE. — Acide Tétraméthyldiaminométhoxyacétique.



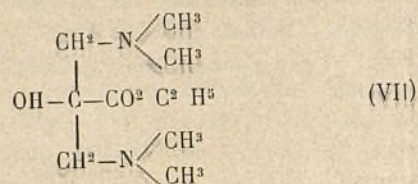
100 grammes d'acide dichlorodiméthoxyacétique sont chauffés pendant un jour à 125° en autoclave avec 5 molécules de diméthylamine en solution benzénique à 30 p. 100.

Essorer le chlorhydrate de diméthylamine qui s'est séparé. Chasser complètement la benzine dans le vide, reprendre le résidu par un peu d'alcool absolu et ajouter de l'acétone. L'acide se précipite cristallisé en aiguilles qu'on fait recristalliser dans un mélange d'alcool absolu et d'acétone.

Il fond à 180° et commence à se ramollir vers 175°. Il est fortement alcalin au tournesol, hygroscopique, très soluble dans l'eau, l'alcool, le chloroforme. Il est peu soluble dans l'acétone et la benzine ; insoluble dans l'éther.

Ce même acide est obtenu en saponifiant par la baryte l'éther de l'exemple suivant. D'autres bases, telles que l'ammoniaque, la diéthylamine, etc., peuvent être employées également.

2^e EXEMPLE. — *Tétraméthylldiaminodiméthyl-
oxyacétate d'éthyle.*



260 grammes de dichlorodiméthyl-*oxyacétate d'éthyle* sont chauffés avec 6 molécules de diméthylamine (en solution dans de la benzine dans la proportion de 30 p. 100) pendant un jour à 100°.

Le chlorhydrate de diméthylamine est séparé par essorage et l'excès de diméthylamine chassé par ébullition de la solution benzénique dont le résidu est épuisé ensuite par de l'acide chlorhydrique étendu au 1/5.

Les liqueurs acides réduites à un faible volume par évaporation dans le vide sont saturées de carbonate de soude sec. La base est ainsi mise en liberté puis elle est extraite par de l'éther ou du chloroforme. La solution étherée ou chloroformique desséchée sur du sulfate de soude calciné est évaporée et le résidu est distillé dans le vide.

La base bout à 115-118° sous 12 millimètres de mercure. Elle est soluble dans l'eau et dans tous les dissolvants organiques. Elle est peu soluble dans l'éther de pétrole. On peut remplacer la diméthylamine par la diéthylamine ou n'importe quelle base.

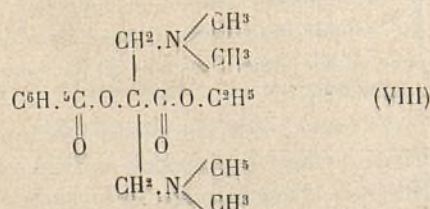
3^e EXEMPLE. — Le même éther d'acide oxyaminé peut être obtenu en éthérifiant directement l'acide aminé de l'exemple 3.

250 grammes d'acide diaminé (Exemple 1) sont chauffés à reflux avec

750 grammes d'alcool absolu additionné de 50 grammes d'acide chlorhydrique gazeux pendant 5 heures.

L'alcool et l'acide chlorhydrique sont chassés par ébullition de préférence sous pression réduite et le résidu est traité par du carbonate de soude qui met la base en liberté. Celle-ci est extraite comme il est indiqué dans l'exemple précédent et distillée.

4^e EXEMPLE. — *Tétraméthylldiaminodiméthylbenzoyl-
oxyacétate d'éthyle.*



22 grammes d'éther aminé des exemples 2 et 3 (formule VII) sont dissous dans 100 grammes de benzine et additionnés d'une solution benzénique de 12 grammes de chlorure de benzoyle dans 50 grammes de benzine.

Le mélange s'échauffe beaucoup et bientôt le chlorhydrate du dérivé benzoylé cristallise.

Après essorage il est recristallisé dans un mélange d'acétone et d'éther ; il se présente alors sous la forme de prismes durs, hygroscopiques, très solubles dans l'alcool, peu solubles dans l'acétone et fondant à 140°.

L'éther benzoylé libre s'obtient en traitant le chlorhydrate par un carbonate alcalin.

Le même éther peut être aussi obtenu en agitant la base des exemples 2 et 3 avec du chlorure de benzoyle en présence de bicarbonate de soude ; en chauffant la même base avec de l'anhydride benzoïque en présence de benzène, etc. En outre, pour obtenir les homologues de l'éther benzoylé il suffit de remplacer dans la préparation précédente l'acide benzoïque par d'autres acides ou dérivés d'acide tels que les chlorure ou anhydride de l'acide acétique, de l'acide valérianique, de l'acide phénylacétique, etc.

377,429. — Blanc de lithopone résistant à l'action de la lumière et de l'air

Par M. Carl Rudolf STEINAU

Les expériences ont démontré que tous les blancs de lithopone fabriqués jusqu'à présent noircissaient lorsqu'ils étaient exposés à la lumière solaire, en dépit d'un traitement subséquent avec les peroxydes des alcalis et des alcalis terreux. La meilleure preuve de ce fait est fournie par l'exposition, pendant quelques heures, à l'action directe des rayons solaires dans une atmosphère humide d'un mince enduit de lithopone préparé avec de l'eau ou une solution de gomme arabique, et appliqué sur une plaque de verre. Comme on a reconnu que les causes du noircissement du lithopone à la lumière solaire résidaient dans la présence d'ions de zinc et de cadmium (sel de zinc et sel de cadmium) ayant principalement la forme de chlorures ZnCl^2 , CdCl^2 , l'inventeur a élaboré un procédé pour rendre ces ions insensibles à l'action de la lumière solaire et à l'influence de l'atmosphère et pour obtenir ainsi un blanc de lithopone résistant, sous un vernis à base d'huile de lin, d'une manière parfaite à l'action de la lumière et de l'air. Le nouveau procédé consiste simplement à traiter n'importe quel blanc de lithopone ne résistant pas à l'action de la lumière, avec des carbonates alcalins cédant facilement leur acide carbonique,

et avec un sel absorbant du chlorure et de l'oxygène. A cet effet convient le mieux le carbonate de magnésie avec action simultanée des nitrites alcalins. On peut aussi employer du carbonate de zinc et des oxydes métalliques. Du carbonate de magnésie (ou d'autres carbonates employés seuls sous n'importe quelle forme) ne fournit jamais du blanc de lithopone résistant à l'action de la lumière ; par contre, du nitrite alcalin, employé seul, permet d'obtenir un blanc de lithopone résistant extraordinairement bien à l'action de la lumière. Le traitement avec du carbonate de magnésie et du nitrite alcalin permet d'obtenir l'effet précité, d'une résistance à l'action de la lumière, non encore atteinte jusqu'à présent. On peut ajouter ces produits chimiques à sec ou par voie humide au lithopone fini. Il suffit généralement d'employer des quantités variant de 1/2 à 5 p. 100, éventuellement aussi moins ou plus, de carbonate de magnésie, et autant d'un nitrite alcalin. Les meilleurs résultats sont obtenus de la manière suivante :

1° 100 parties de lithopone recuit et moulu sont traitées dans l'eau avec 1/2 à 5 parties d'un nitrite alcalin et autant de carbonate de magnésie, ce traitement ayant lieu à la température atmosphérique ordinaire, et étant continué pendant un certain temps ; ou bien, le mélange est bouilli au moyen de vapeur directe pendant 1 à 5 heures et plus longtemps, en remuant constamment le liquide, ou bien le tout est pétri à la température atmosphérique ordinaire, avec peu d'eau, en une pâte homogène, puis séché et moulu ;

2° Pour la préparation par voie sèche, on mélange sur un broyeur 100 parties de lithopone ordinaire du commerce, avec 1/2 à 5 parties d'un nitrite alcalin et autant de carbonate de magnésie.

Les procédés 1 et 2 peuvent aussi être combinés avantageusement dans leur ordre. Le procédé convient aussi pour des lithopones contenant des combinaisons de calcium.

Il est connu par le mémoire descriptif du brevet n° 7819 du 31 mars 1906 et par la demande de brevet allemand E. 10756, classe 22 f, du 1^{er} avril 1905, de traiter du lithopone ne résistant pas à l'action de la lumière, exclusivement avec les sels neutres du cadmium et du sodium qui sont capables de précipiter du zinc des solutions de ses sels. D'après le procédé qui fait l'objet de la présente invention, le lithopone est traité avec des nitrites alcalins seuls ou avec des additions de mélanges de nitrite alcalin et de carbonate de magnésie et de zinc respectivement. Or, les nitrites alcalins sont des sels neutres qui sont incapa-

bles de précipiter du zinc des solutions de ses sels ; de plus, les nitrites alcalins présentent comme antichlore et comme agents d'oxydation certaines compositions et effets chimiques de toute autre nature que les sels neutres sur lesquels est basé le mémoire descriptif du brevet anglais précité. Les carbonates de magnésie et de zinc respectivement ne sont ni des composés solubles dans l'eau, ni des sels de potassium ou de sodium, ils ne sont pas non plus capables de précipiter du zinc des solutions de ses sels. Ils servent, dans le présent procédé, uniquement comme agglomérants pour agir contre les propriétés hygroscopiques des nitrites alcalins.

377.509. — Perfectionnement apporté à la fabrication des explosifs à base de nitrates

Par M. Alfred ERMEL.

On sait que le mélange d'un hydrocarbure (particulièrement ceux de la série aromatique) non nitré ou faiblement nitré, avec un ou plusieurs nitrates minéraux, constitue une matière explosive.

On entend par hydrocarbures faiblement nitrés les hydrocarbures dans lesquels un, deux et même trois atomes d'hydrogène ont été remplacés par le groupe AzO^2 et qui nécessitent l'addition d'un comburant pour obtenir une combustion complète de leurs éléments.

Il est à remarquer que, si l'on fabrique la série d'explosifs que l'on peut former avec un même nitrate en mélange avec un hydrocarbure et la série de ses dérivés nitrés, on constate :

1° Que la sécurité au choc de ces différents explosifs est d'autant plus grande que le combustible employé est moins nitré.

2° Que le mélange conserve d'autant mieux son pouvoir détonant que le combustible est plus nitré.

C'est ainsi que les explosifs formés d'hydrocarbures non nitrés et de nitrates minéraux présentent l'inconvénient de ne plus détoner après quelques jours d'emmagasinage.

Tels sont, par exemple, les mélanges de :

Toluol et nitrate d'ammoniaque,

Naphtaline et nitrate d'ammoniaque.

On est donc obligé, en pratique, pour que le mélange conserve ses propriétés explosives, d'employer les hydrocarbures faiblement nitrés, solides à la température ordinaire, dont la fabrication n'offre aucun danger et qu'on obtient industriellement avec facilité et à bon marché. Les plus employés sont : le bini-

trotoluol, le trinitrotoluol, la binitrobenzine, la binitronaphtaline et les dérivés nitrés des phénols. Ces composés nitrés sont ensuite mélangés au comburant, formé de un ou de plusieurs nitrates suivant l'usage auquel doit servir le mélange.

Le comburant le plus employé est le nitrate d'ammoniaque seul, parce qu'il donne un mélange explosif offrant la plus grande puissance et la plus grande sécurité sous l'action du choc et du feu.

Tels sont les mélanges de :

Binitronaphtaline et nitrate d'ammoniaque,
Binitrobenzine et nitrate d'ammoniaque,
Binitrotoluol et nitrate d'ammoniaque.

Cependant, à côté de ces avantages, ces explosifs présentent les inconvénients suivants :

1° Celui de devoir employer un détonateur de forte charge (1 gr. 5 à 2 grammes de fulminate) pour produire et transmettre la détonation ;

2° Celui de ne détoner que partiellement en laissant dans le trou de mine des portions d'explosif intact, qu'on appelle en termes de métier « des culots » ;

3° Celui d'empêcher le mineur de comprimer l'explosif et d'accroître par le bourrage la densité de chargement et par conséquent la puissance de l'explosif, car dans ces conditions il ne détone plus.

L'addition de nitrate de plomb, en certaines proportions, remédie à ces trois inconvénients.

En effet, si on mélange, en proportion convenable, du nitrate de plomb à un explosif à base de nitrate d'ammoniaque et d'un des hydrocarbures nitrés cités plus haut, le mélange détone complètement avec un détonateur de 0 gr. 6 à 0 gr. 8, la charge étant comprimée à refus. Le nitrate de plomb a donc pour effet d'augmenter la sensibilité de l'explosif et de propager la détonation dans la masse du mélange.

Mais, d'un autre côté, la présence du nitrate de plomb dans l'explosif donne naissance à deux inconvénients :

1° Il diminue la sécurité de l'explosif au choc ; le mélange détone aussi facilement que la dynamite sous le choc du marteau comme le font du reste les hydrocarbures nitrés cités, en mélange avec le nitrate de plomb seul ;

2° L'introduction d'un sel de plomb pulvérisé dans la fabrication de l'explosif produit chez l'ouvrier, chargé des manipulations, l'intoxication saturnine.

Le perfectionnement qui fait l'objet de la présente invention a pour but de remédier à ces inconvénients. Il consiste à introduire dans le mélange un faible pourcentage, 3 p. 100 maximum, d'un hydrocarbure ou

dérivé d'hydrocarbure, liquide à la température ordinaire, présentant une température de distillation élevée, et en tout cas supérieure à la température de séchage à laquelle on soumet les explosifs à base de nitrate.

Parmi ces substances, il y a lieu de citer tout spécialement la glycérine.

L'introduction d'un faible pourcentage (3 p. 100 maximum) de glycérine pure dans les explosifs à base de nitrate de plomb a pour effet de réaliser les avantages suivants :

1° Réduction de la sensibilité aux chocs ;

2° Suppression des poussières pendant les manipulations et partant la suppression de l'intoxication par les sels de plomb ;

3° Le produit conserve toutes ses propriétés explosives et particulièrement celle qui est due à l'introduction du nitrate de plomb, c'est-à-dire la possibilité d'augmenter artificiellement, sans danger aucun, la densité de chargement par la compression de l'explosif dans le trou de mine, ce qui a pour effet :

a) De faire épouser à la matière explosive la forme du trou de mine, quel que soit le diamètre de la cartouche fabriquée, de sorte que la substance vient faire corps avec la roche ;

b) D'éviter toute détente au moment de l'explosion, de façon à réaliser un effet utile maximum de l'explosif employé ;

c) De permettre, en outre, à l'exploitant d'obtenir à volonté (en réglant le degré de compression) la pression qui convient le mieux pour réaliser l'effet voulu suivant la nature de la matière à exploiter, pierre minerais, etc.

La glycérine semble devoir être choisie de préférence dans ce cas, parce qu'elle permet, après que le broyage et le malaxage du nitrate de plomb ont été faits, d'effectuer un séchage complet du mélange. Ce séchage s'effectuant entre 70° et 100°, on n'a pas en effet à craindre l'élimination de la glycérine, dont la température de volatilisation est de 275 degrés.

Toutefois, les dérivés mononitrés de la série aromatique peuvent également remplir le même office que la glycérine dans les explosifs à base de nitrate de plomb.

En effet, ces dérivés mononitrés, qu'ils soient liquides ou solides à la température ordinaire, ont une température de volatilisation très élevée (200° à 300°).

D'autre part, les dérivés mononitrés solides ont une température de fusion variant de 30° à 70°, de sorte qu'ils se liquéfient sous l'influence d'une faible température et permettent, par conséquent, mélangés en

faible proportion avec le nitrate de plomb, le broyage et les manipulations de ce corps sans production de poussières.

Enfin, mélangés aux explosifs à base de nitrate de plomb, ces composés, vu leur faible degré de nitration, réduisent la sensibilité de ces explosifs au choc et remplissent donc le même office que la glycérine et autres hydrocarbures liquides.

378.515. — Procédé de blanchiment de graisses, huiles, résines, cires et autres substances analogues

VEREGINIGTE CHEMISCHE WERKE AKTIENGELLSCHAFT

Le présent procédé de blanchiment d'huiles, graisses, résines, cires, suint, huiles minérales et autres substances analogues consiste à traiter ces matières avantageusement à des températures d'environ 100° par des peroxydes organiques. Il a été constaté, fait inconnu jusqu'ici, que les peroxydes organiques, tout aussi bien ceux de la série aliphatique que ceux de la série aromatique, sont solubles dans les huiles, graisses, cires, résines, huiles minérales, graisses minérales et autres substances analogues, et notamment sous l'influence de la chaleur mais également déjà à froid, se décomposent en exerçant un effet de blanchiment. Ce procédé présente notamment l'avantage qu'on évite complètement les émulsions qui, autrement, se forment en cas d'emploi de décolorants aqueux et causent de grandes difficultés en cours de fabrication. L'huile reste, au contraire, absolument blanche, il ne se produit nulle séparation ni formation d'un sédiment, etc., et partant toute filtration ou décantation de l'huile blanchie sont rendues superflues.

Dans certains cas, il a été reconnu qu'il se produit, non pas un blanchiment parfait, mais simplement une inversion des teintes. Toutefois, lors de la saponification effectuée ensuite, l'on constate qu'il s'est cependant produit un effet de blanchiment, le savon obtenu étant en effet beaucoup plus clair que ceux qu'on obtient au moyen d'huiles ou de graisses non traitées. Ces phénomènes se présentent, par exemple, en ce qui concerne l'huile de pulpe.

En certains cas, il a été reconnu avantageux aussi de procéder, après traitement par des peroxydes organiques, à un traitement complémentaire par d'autres agents épurateurs tels que par exemple une lessive alcaline ou autre solution analogue.

Le procédé est applicable aussi aux acides gras, aux huiles minérales, cires minérales, à la paraffine, etc...

La quantité de peroxyde à employer varie selon la teinte de la matière primitive et selon la teinte que doit avoir le produit final. En général, une quantité de 0,1 à 0,2 pour cent a donné de bons résultats. Mais on peut aussi employer des quantités plus grandes ou plus petites.

Pour mettre le procédé en œuvre, on fait dissoudre le peroxyde, par exemple du peroxyde de benzoyl, dans l'huile ou la graisse. Quand on opère sur des graisses solides, la dissolution se fait de préférence à chaud. On peut également appliquer la chaleur en traitant des graisses liquides. Il y a avantage aussi à chauffer à environ 100-110° pendant l'opération de blanchiment.

On peut aussi faire dissoudre les graisses dans une matière indifférente telle que la benzine, le tétrachlorure de carbone, et ajouter le peroxyde à cette dissolution.

Il a été constaté que tous les peroxydes connus conviennent, tels par exemple le peroxyde acétylique, le peroxyde benzoylique, le peroxyde d'acétone, les produits d'oxydation formés lorsqu'on fait agir le tétraoxyde d'azote sur des combinaisons organiques, ces produits d'oxydation devant être, d'après la manière de voir la plus moderne, également considérés comme peroxydes.

Exemple. — L'on fait fondre 1.000 kilogr. d'huile de palme rouge dans un récipient à double paroi et on les chauffe à 100° C. Puis on y ajoute peu à peu, en remuant, 2 kilogr. de peroxyde benzoylique. La fusion s'établit rapidement. On laisse ensuite la masse reposer encore pendant quelque temps à chaud et, dans ces conditions, la teinte rouge passera au jaune clair.

Selon l'huile, la graisse, la cire, etc., employées et selon la quantité de peroxyde ajoutée ainsi que selon la durée du traitement, la blancheur ou incoloration sera plus ou moins parfaite.

378.539 — Procédé de désilication de l'aluminate de soude dans la fabrication de l'alumine.

Compagnie des PRODUITS CHIMIQUES d'Alais et de la Camargue,

La présente invention est relative à l'application du carbonate de chaux, en vue de réaliser la désilication plus ou moins complète des solutions d'aluminate de soude destinées notamment à la fabrication de l'alumine.

L'idée d'employer la chaux comme précipitant de la silice soit en la faisant agir dans l'attaque même de

la bauxite par la soude (carbonate de soude ou lessives de soude, par voie sèche ou par voie humide sous pression) soit en la faisant agir dans les lessives d'aluminate elles-mêmes portées à l'ébullition, a été très souvent émise et même expérimentée sous des formes diverses. Mais les résultats de tous ces essais ont été peu encourageants. Ils n'ont donné qu'une élimination insuffisante de la silice et l'emploi de la chaux entraînait toujours des pertes sensibles d'alumine — par insolubilisation à l'état d'aluminate de chaux — en même temps qu'il donnait des dépôts calciques collants, poisseux, très difficiles à filtrer.

Le carbonate de chaux se comporte, lui, vis-à-vis de la silice de l'aluminate de soude d'une façon très différente de celle de la chaux : 1° Il favorise très nettement la formation du silicate insoluble ; 2° Il ne donne lieu à aucune perte secondaire d'alumine, c'est-à-dire en dehors de l'alumine du silico-aluminate. Voici comment on peut procéder :

A la liqueur d'aluminate de soude qui doit être épurée en silice (cette liqueur provient de la dissolution et de la filtration de l'aluminate de soude brut obtenu par l'attaque au four de la bauxite par le carbonate de soude) on ajoute sous forme de lait de carbonate de chaux, la proportion de carbonate de chaux voulue pour précipiter la silice. Il est important, mais non essentiel que ce lait de carbonate de chaux soit préparé avec du carbonate de chaux précipité, non séché.

Il y a lieu de mentionner, en outre, mais à titre de simple indication, que, lorsque les liqueurs d'aluminate contiennent par litre environ 100 grammes d'alumine et 3 grammes de SiO_2 , le lait de carbonate employé doit contenir 450 grammes à 500 grammes de carbonate de chaux par litre et est ajouté à la liqueur d'aluminate dans la proportion de 3 p. 100 de son volume.

La liqueur d'aluminate ainsi additionnée de carbonate de chaux est ensuite, soit portée à l'ébullition d'une façon quelconque, soit soumise à une pression de vapeur de 2 à 3 kilogrammes dans un autoclave à agitateurs, suivant le degré de purification en SiO_2 que l'on désire obtenir. Avec des liqueurs d'aluminate de la composition dite ci-dessus une ébullition pendant 2 heures suffit pour ramener la teneur en silice à moins de 0 gr. 30 par litre, c'est-à-dire pour éliminer les 9/10 de la silice en solution. Le passage à l'autoclave pendant environ 1 heure et demie donne, lui, dans ces conditions, une liqueur à moins de 0 gr. 15 de SiO_2 par litre. Bien entendu les durées d'ébullition ou de séjour à l'autoclave doivent varier

avec les teneurs en SiO_2 des solutions traitées, mais le procédé peut s'appliquer avec succès, c'est-à-dire avec le même résultat final, quelles que soient les teneurs en SiO_2 des liqueurs à traiter et cela sans augmenter notablement les durées du traitement et surtout sans qu'il soit besoin de dépasser à l'autoclave la pression de 3 kilogrammes.

L'agitation est nécessaire pour obtenir un bon résultat, toutefois dans le cas de simple chauffage à l'ébullition, cette ébullition elle-même est suffisante pour assurer une bonne réaction du carbonate de chaux.

Les dépôts de désilication qui se forment sont constitués par une masse de carbonate de chaux contenant le silicate. Ils se décantent toujours très bien et très rapidement. Leur filtration n'est nécessaire que pour leur lavage. Enfin l'aluminate ne retient en solution ou en suspension invisible que des traces très faibles de chaux.

Ce procédé est très économique en ce qu'il permet de désilicer l'aluminate de soude par un simple chauffage de durée réduite et de dépense minime en charbon, ou un passage à l'autoclave dans des conditions plus avantageuses que celles décrites dans le brevet français n° 339.049 en date du 19 septembre 1903.

376.846. — Société anonyme Chemische Fabrik-Griesheim-Elektron. — Procédé de fabrication de composés chlorés à la chaux.

376.894. — Mimet zinc (A.). — Procédé et appareil pour la préparation de la cellulose.

376.931. — Chemische Fabrik Griesheim Elektron. — Procédé d'élimination de l'arsenic des liquides de gaz.

376.794. — Société dite. Manufacture de matières colorantes. — Production de nouveaux colorants bleu-vert par condensation des galloxyaniques avec les diamines aromatiques et transformation des dits colorants, en dérivés leuconiques.

376.888. — Société Farbewerke Vorm Meister Lucius et Brüning. — Procédé de fabrication de matières colorantes substantielles solides à l'acide.

376.783. — Bolze (H.) filtre domestique à courant de rinçage contraire pour conduites sous pression.

376.785. — De Chardonnet (A.). — Procédé de récupération des vapeurs d'éther et d'alcool contenues dans l'air.

376.555. — Schmitz (A.). — Procédé pour préparer des composés gras pour l'usage dans la teinture en rouge turc.

376.789. — Hillmer (T.). — Procédé de distillation de pétrole discontinu à fonctionnement intermittent avec réchauffeurs particuliers.

376.854. — Helbronner (A.), Lévy (R. J.) de la Société l'Air liquide. — Procédé de séparation des constituants de l'air atmosphérique.

376.872. — Vallat (R.). — Dispositif de réfrigération et de condensation pour les plateaux des colonnes, servant à distiller ou rectifier les alcools, pétrole benzine ou autres liquides.

376.798. — Marmetschke (E.) de Brüning (H.). — Procédé pour l'imprégnation de bois etc. de sous pression hydraulique et avec emplois de sels de métaux lourds et de combinaison d'alumine.

376.876. — Société dite « The Waterworks Lighting and Power Investment. Procédé et appareil pour le traitement du goudron.

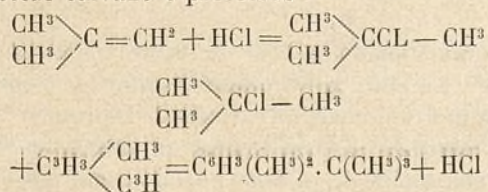
BREVETS ALLEMANDS

Analysés par M. J. DESALME

184.240. — Procédé de préparation de butylxylène et de butyltoluène tertiaires

Par AKTIEN GESELLSCHAFT FÜR ANILIN FABRIKATION, à Berlin.

Les auteurs ont trouvé que l'on obtient le butylxylène avec un rendement quantitatif quand on dirige du gaz isobutylène dans du xylène, en présence d'un peu de chlorure d'aluminium. Il est nécessaire de faire passer d'abord pendant très peu de temps un courant d'acide chlorhydrique ou d'ajouter une très petite quantité de chlorure d'isobutyle ou de chlorure de butyle tertiaire pour amorcer la réaction qui s'effectue suivant le processus :



Avec une très faible addition de chlorure d'aluminium on obtient avec un rendement théorique un produit ne contenant pour ainsi dire pas de sous produits à point d'ébullition élevé.

185.042. — Procédé de préparation du camphène à partir du chlorhydrate de pinène

Par FABRIQUE CHIMIQUE BALOISE, à Bâle (Suisse).

Pour obtenir le camphène, il faut enlever HCl à

la molécule de chlorhydrate de pinène. On peut opérer cette élimination, ainsi qu'il est connu, au moyen de sels métalliques d'acides gras à poids moléculaire élevé deshydratés, facilement fusibles et en opérant à une température supérieure à 200°.

Comme sels on peut employer les sels d'acides gras et de cuivre, de manganèse de plomb et de mercure. Les auteurs opèrent dans des appareils, sans pression, en surmontant le récipient où se fait la fusion d'une colonne distillatoire faisant l'office de cohobateur et d'une contenance suffisante pour permettre d'élever la masse à 200°. La partie principale du camphène est entraînée par une distillation à la vapeur d'eau.

184.635. — Préparation d'éthers gras de l'isobornéol, à partir du chlorhydrate ou du bromhydrate de pinène

Par CHEMISCHE FABRIK VON HEYDEN, Kadebeul près Dresde.

L'auteur chauffe le chlorhydrate de pinène avec les sels d'acides gras et de zinc, cuivre ou fer, et un excès d'acide gras. En ajoutant un sel halogéné de zinc, tel que le chlorure de zinc, on favorise la réaction.

A la place des sels métalliques d'acides gras énumérés ci-dessus, on peut employer les oxydes ou les carbonates correspondants qui se transforment ultérieurement en sels pendant la réaction.

Si l'on emploie un oxyde ou un sel gras d'un autre métal lourd, par exemple si l'on utilise l'oxyde de plomb, il est indispensable alors d'ajouter du chlorure de zinc.

Il est probable qu'il y a formation de chlorure de plomb et du sel de zinc de l'acide gras. La réaction peut s'opérer depuis la température du bain-marie jusqu'à celle d'ébullition des composants. La patente comprend des exemples pour la préparation de formiate, d'acétate et d'isobutyrate d'isobornyle.

185.151. — Procédé d'obtention d'acétylcélulose solide au moyen de solutions ou de mélanges liquides d'acétylcélulose

Par LEONHARD LEDERER, à Sulzbach (Oberpfalz).

Dans l'acétylation de la cellulose au moyen d'anhydride acétique ou de chlorure d'acétyle, le produit est obtenu principalement sous la forme liquide, très peu sous la forme solide. Pour la séparation on doit employer des liquides qui n'ont aucune action dissolvante sur l'acétylcélulose et qui au contraire

dissolvent le liquide de réaction c'est-à-dire l'anhydride acétique en excès et l'acide acétique formé avec l'eau d'éthérification.

L'auteur emploie à cet effet le tétrachlorure de carbone qui n'exerce aucune action dissolvante sur l'acétylcellulose qui possède en outre les qualités de se décanter facilement et d'être ininflammable, ce qui permet une séparation commode et facile.

A l'encontre du tétrachlorure de carbone, le tétrachloréthane et la dichlorhydrine sont des dissolvants de l'acétylcellulose.

185.374. — Préparation d'un tétrachlorure d'acétyle se maintenant neutre

Par SALZBERGWERK NEU-STASSFURT à Neu Stassfurt.

Le tétrachlorure d'acétylène qui constitue un excellent dissolvant pour les résinés, les laques et autres produits à poids moléculaire élevé pourrait rendre de très utiles services dans l'industrie des vernis; malheureusement il est instable et l'action de la lumière ou de l'humidité provoquent une mise en liberté d'acide chlorhydrique qui s'oppose à l'emploi de cet excellent dissolvant. Cette mise en liberté d'acide chlorhydrique n'est pas entravée par un lavage du produit à la soude, qui opère seulement une action momentanée, la lumière et l'humidité continuant à agir.

Au contraire les auteurs ont imaginé d'absorber l'acide chlorhydrique produit au fur et à mesure de sa formation en mélangeant au tétrachlorure d'acétylène un composé organique non saturé capable de fixer de l'acide chlorhydrique. Pour cet usage, ils recommandent l'emploi de l'essence de térébenthine ou du pinène.

184.599. — Procédé de préparation de solution colloïdale d'oxydure de mercure

Par M. K. HOFFMANN, à Leipzig.

L'auteur prépare cette solution en traitant une dissolution d'un sel d'oxyde de mercure par un sel alcalin d'acide protalbinique ou lysalbinique ou d'une autre substance albuminoïde analogue en présence d'un hydrate alcalin ou d'un carbonate alcalin, puis en soumettant cette solution colloïdale à la dialyse.

Le produit obtenu présente la précieuse propriété de se transformer en solution colloïdale de mercure par un faible échauffement ou par addition d'un agent de réduction quelconque.

185.680. — Procédé de préparation de mercure sous la forme colloïdale

Par M. K. HOFFMANN, à Leipzig.

Ce procédé consiste à traiter la solution colloïdale d'oxydure de mercure obtenue d'après la patente 185.599 par un alcali caustique ou un carbonate alcalin en chauffant légèrement. On peut aussi traiter à froid par un réducteur quelconque, puis dans les deux cas on dialyse.

Enfin on peut réunir dans une même opération la préparation de l'oxydure de mercure colloïdal et sa transformation en mercure colloïdal. Pour cela on traite un sel de mercure en solution par un sel alcalin d'acide lysalbinique et protalbinique en ajoutant un agent réducteur, ou en ajoutant un alcali ou un carbonate alcalin jusqu'à réaction fortement alcaline, puis on dialyse. La solution colloïdale obtenue est très stable; par évaporation elle peut fournir du mercure colloïdal sec. On peut précipiter le colloïde de sa solution par l'acétone, l'éther ou d'autres réactifs.

187.546. — Préparation de sulfure de thorium

Par SIEMENS et HALSKE AKT.-GESELL, à Berlin.

On sait que l'on peut obtenir le sulfure de thorium à partir de l'oxyde de thorium en faisant passer sur ce dernier corps chauffé un mélange d'hydrogène et de sulfure de carbone.

Le produit obtenu que l'on considérerait comme du sulfure de thorium pur est en réalité souillé par du charbon qui provient de l'action réductrice de l'hydrogène sur l'acide carbonique formé dans la réaction, tandis qu'il se produit du méthane comme sous-produit.

L'élimination du carbone du sulfure impur est très difficile. En outre si on réduit ce sulfure on n'obtient pas du thorium, mais un carbone de thorium.

Au contraire on peut obtenir un sulfure de thorium non souillé de carbone quand on fait passer de sur l'oxyde thorium chauffé des vapeurs de sulfure de carbone non mélangées d'hydrogène libre.

Pour avoir un sulfure aussi pur que possible, il est recommandable de mélanger l'hydrogène sulfuré et le sulfure de carbone.

Le produit ainsi obtenu est apte à la préparation du thorium chimiquement pur.

Le directeur gérant : Bernard TIGNOL.

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

COMPTE RENDU DES SOCIÉTÉS SAVANTES FRANÇAISES ET ÉTRANGÈRES

Académie des sciences. — Séance du 5 août 1907. — Présidence de M. Poincaré.

Sur le siliciure de platine $SiPt$ et sur un siliciure double de platine et de cuivre, note de M. vigouroux.

Réclamation de priorité relativement à la note de MM. Lebeau et Novitzky, l'auteur montre que le siliciure $SiPt$ se forme par union directe, à condition qu'il y ait excès de silicium; l'aluminium tend à le dissocier, le cuivre à lui prendre son silicium; enfin le siliciure de cuivre paraît se comporter comme un agent de combinaison soit avec ce platine silicié, soit avec le platine libre.

Séance du 12 août 1907. — Présidence de M. Bouquet de la Grye.

Sur des accidents constatés pendant la manipulation de l'oxygène comprimé et sur un dispositif permettant de les éviter. — Note de M. G. Claude, présentée par M. Vieille.

L'auteur donne une explication des explosions qui se sont produites dans quelques cas dans le détendeur lors de l'ouverture de bouteilles d'oxygène. La cause est la compression très rapide du gaz contenu dans le canal du détendeur, compression qui se traduit par une élévation possible très grande de la température, c'est un phénomène comparable à celui du briquet à air, mais compliqué par le coup de bélier que produit l'irruption brusque du gaz comprimé il peut même en résulter une inflammation du métal qui continue à brûler dans l'atmosphère d'oxygène. L'auteur recommande de visser près de l'extrémité du canal fermée par l'ébonite, un petit appendice creux dans lequel viendra se produire la fin de la compression de l'air du canal.

Sur le poids atomique du radium. — Note de Mme Curie. — L'auteur a pu effectuer des déterminations sur 4 décigrammes de chlorure de radium parfaitement pur. Les réactifs nécessaires ont été préparés spécialement dans des appareils en platine. Quant à la cristallisation du chlorure de radium, elle a été opérée rapidement dans une capsule de porcelaine, car le platine est attaqué par le sel de radium en présence d'acide chlorhydrique. Le chlore a été dosé à l'état de chlorure d'argent dans le chlorure de radium anhydre. Le poids atomique du radium est égal à 226,2 avec une erreur inférieure à une demi-unité.

Sur la dissociation du carbonate de chaux, note de M. Lavrieff, présentée par M. Le Châtelier d'où il résulte qu'à 910° la tension de dissociation du carbonate de chaux est de l'atmosphère.

Sur l'action de quelques corps sur l'iodure de potassium, note de M. B. Szilard transmise par M. A. Haller. Un grand nombre de substances solides insolubles dans l'eau ont la propriété de mettre en liberté une certaine quantité d'iode.

L'action la plus intense est produite par certains minéraux d'uranium (pechblende, fergusonite) et notamment la pechblende de Joachimsthal, le contact avec cette dernière n'est pas absolument nécessaire: un papier imbibé d'iodure de K et d'amidon posé au dessous du pechblende humide, en vase clos, devient bleu au bout d'une journée. La radioactivité de la pechblende n'a aucun rapport avec son activité vis-à-vis de l'iodure de potassium.

Nouvelle méthode très sensible pour la recherche qualitative du nickel. — Note de M. Pozzy-Escot transmise par M. T. Cette méthode est basée sur la remarque suivante: le molybdate de

nickel que l'on peut obtenir par double décomposition est insoluble dans une solution aqueuse neutre ou faiblement acide d'un excès de molybdate alcalin, alors que celui de cobalt est au contraire, très soluble, cette méthode ne s'applique pas en présence de sels de cobaltamine.

Préparation des halohydrines dissymétriques et propriétés des oxydes d'éthylène correspondants, note de MM. Fourneau et Tiffeneau.

Séance du 26 août 1907. — Présidence de M. Chauveau.

Sur l'oxyde de propylène $CH^3 - CH - CH^2$, note de M. Louis



Henry.

L'auteur a constaté que l'oxyde de propylène se comporte vis-à-vis des réactifs magnésiens, comme l'oxyde d'éthylène lui-même.

Théorie du rayonnement des manchons à incandescence. — Note de M. Foix d'où il résulte que le rendement lumineux peut être accru soit en diluant l'oxyde de cérium dans l'oxyde de thorium, soit en réduisant l'épaisseur de l'oxyde de cérium.

×

Royal society. — Séance du 27 juin 1907. — Présidence de Lord Rayleigh.

M. C. A. Parsons, *communication sur l'action de la température et de la pression sur le carbone.*

L'auteur a soumis le carbone sous ses différentes formes à l'action d'un courant électrique intense et d'une forte pression. Le charbon a été placé dans un tube de fer et comprimé à une très forte pression entre deux électrodes d'acier au moyen desquelles on a fait passer un courant de 50.000 ampères.

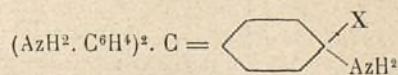
L'auteur éprouve de grandes difficultés par suite de la volatilisatation partielle des électrodes et des courts-circuits qui s'établissent entre celles-ci et le tube métallique. Le charbon se transforme ainsi en graphite floconneux qui se recouvre en outre d'un peu de carbone cristallisé et très dur.

Sir J. Dewar. — *Sur l'emploi du radiomètre pour l'évaluation de faibles pressions gazeuses.* — *Emploi à la détermination des corps gazeux radioactifs.*

×

Chemical society. — Séance du 4 juillet 1907. — Présidence de Sir A. Pedler.

Sur la structure des sels de carbonium, par F. Baker. D'après l'étude des spectres d'absorption des sulfates de différents dérivés benzylidéniques ainsi que des sulfates de triphényl et trianisyl-carbinol, l'auteur a constaté la présence de deux spectres d'absorption caractéristiques. La para-rosaniline base, ainsi que son monochlorhydrate fournissent un spectre du premier type; tandis que l'existence d'une plus grande quantité d'acide conduit à un spectre du deuxième type. L'auteur en conclut que les couleurs Magenta sont des sels de carbonium et il attribue aux sels monoacides de pararosaniline la constitution:



La purification de l'éther acétique par MM. J.-K.-H. Inglis et L.-E. Knight. Pour séparer l'alcool qui reste dans l'éther acétique, les auteurs le sèchent sur du carbonate de potasse, puis le traitent par l'anhydride phosphorique aussi longtemps qu'il y a formation d'éther

phosphoré.

Ce dernier n'est pas volatil et ne se décompose pas au point d'ébu-

lition de l'éther acétique. Comme vérification l'auteur a ajouté à 100 gr. d'éther acétique bouillant entre 76°,65 et 77°,15, 8 gr. d'alcool absolu.

La partie du mélange bouillant de 73° à 77° a été fractionnée et a fourni 21 gr. seulement de produit passant à 76°,3.

Au contraire après un traitement d'une demi-heure avec 10 gr. de P_2O_5 au réfrigérant ascendant on a obtenu par distillation 72 gr. d'un produit passant entre 76°,7 et 76°,2. Ce procédé est donc tout à fait recommandable pour la préparation de l'éther acétylacétique.

Sur l'acide permanganique, par M. P. Muir.

L'auteur a obtenu une solution contenant 17 0/0 de cet acide en décomposant une dissolution de permanganate de baryum par un équivalent d'acide sulfurique étendu, filtrant et évaporant la solution dans le vide.

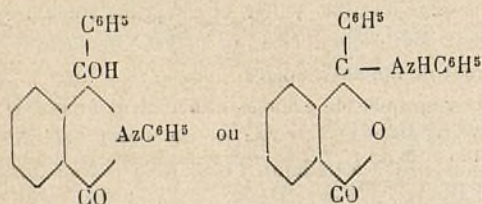
Si l'on veut concentrer plus loin cette solution, il se produit une séparation d'oxygène ozonisé et un dépôt d'oxyde de manganèse $x MnO_2$, $y Mn_2O_3$ ou $x = 20$ et y varie de 6 à 10.

X

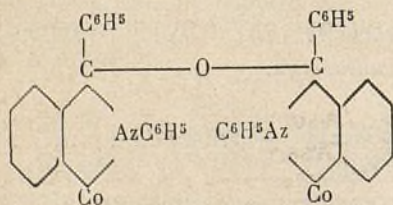
Académie des sciences de Vienne. — Section mathématiques-sciences naturelles.

Séance du 17 juillet 1907. — Présidence du professeur Suess.

H. Meyer : *Sur les acides anilides, les anilo-acides et les pseudo-anilides.* — L'action de l'aniline sur l'acide orthobenzoylbenzoïque fournit un pseudo-anilide de la forme



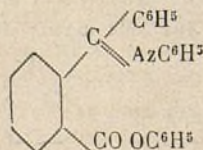
ainsi qu'un anhydride de la forme :



On peut obtenir le pseudoanilide par action de l'aniline sur le chlorure benzoylbenzoïque contenant du chlorure de thionyle.

Hans Meyer : *Sur la constitution des isomères des dérivés des acides orthocétoniques.*

Le pseudoanilide de l'acide benzoylbenzoïque fournit un éther par l'action du sulfate de diméthyle :



ce composé traité par l'acide acétique fournit l'éther de l'acide benzoylbenzoïque. L'auteur étudie les deux constitutions de cet acide au moyen du chlorure benzoylbenzoïque qu'il prépare à l'aide du pentachlorure de phosphore.

M. O. Hænigsch nied : *Sur le corindon artificiel.*

Le brevet de Kühne, relatif à la réduction, par l'aluminothermie,

des composés oxygénés du bore, ne fournit pas toujours du bore cristallisé, comme l'indique le brevet.

Il se produit aussi comme produit principal de l'alumine cristallisée, que Kühne a cru être du bore cristallisé, ainsi que du bore amorphe et des composés alumino-boriques. Le corindon artificiel obtenu a été caractérisé par l'analyse et par l'étude cristallographique.

A. Karlan : *Sur l'éthérification de l'acide phénylacétique et de l'acide benzoyl-formique.* — La vitesse d'éthérification de ces acides a déjà été étudiée par l'auteur dans un précédent article. L'éther éthylique de l'acide amygdalique a été saponifié au moyen d'une lessive de baryte titrée et non avec l'ammoniaque. Dans l'acide benzoylformique, le groupe hydroxy en α agit très peu sur la facilité d'éthérification, le groupe carboxyl, agit par contre très fortement dans l'éthérification par l'acide chlorhydrique alcoolique.

MM. Kohn et A. Schmidt : *Sur l'acide aminotriméthylacétique.*

En faisant agir l'acide bromhydrique sur l'acide oxypilavinique on obtient l'acide bromtriméthylacétique.

Par l'action de l'acide iodhydrique on obtient l'acide iodtriméthylacétique.

Par l'action de l'ammoniaque sur le dérivé bromé on obtient l'acide aminotriméthylacétique.

H. Schrotter et J. Flech : *Sur la phénylhydrazone de l'acide salicylique.* — Par l'action de la phénylhydrazine sur l'éther salicylique en présence de pipéridine, l'auteur a obtenu la phénylhydrazone de l'acide salicylique sous forme du sel pipéridique.

H. Skranp : *Sur l'hydrolyse de la caséine.* — L'auteur a obtenu l'acide caséinique (acide diaminotrioxodécanoïque de Fischer et Abderhalden) en outre des bases butylamine, pentylamine etc. Il a obtenu aussi trois combinaisons isomères non encore identifiées et de formule totale $C_{11}H_{10}Az_2O_2$ et la dicétopipérazine obtenue par condensation de la valine et de la leucine.

X

Société de Mulhouse. — Comité de chimie. — *Séance du 4 septembre 1901.*

M. Gassmann (pli cacheté du 14 déc. 1895) applique la réaction de formation du bleu indoïne (safranine diazotée et copulée sur β naphтол) aux acides carboxylés des phénols.

Le même auteur prépare des indulines (pli cacheté du 14 déc. 1896) en chauffant avec aniline et chlorhydrate d'aniline les produits d'oxydation des amines primaires, tel le noir d'aniline.

Le noir d'aniline inverdisable est l'objet de deux plis cachetés, l'un de M. Janmaire, l'autre de M. Oswald. Dans le premier, on foularde, après séchage, dans un mélange de chlorate de potasse, sulfate d'alumine et prussiate rouge ; dans le second on ajoute aux apprêts du chlorate de soude ou de potasse et des traces de chlorure de vanadium puis on sèche à 75°.

M. Battagay, rapporteur, constate l'antériorité du pli cacheté Frossard et Fleisher du 4 janvier 1907 sur le brevet de la maison Kalle et Cie (K. 33.699) relativement aux enlevages sur rouge de thioindigo au moyen de l'hydrosulfite-formaldéhyde.

J. D.