

REVUE  
DE CHIMIE INDUSTRIELLE

Ayuntamiento de Madrid







REVUE  
DE  
CHIMIE INDUSTRIELLE

ET

Revue de Physique et de Chimie et de leurs Applications Industrielles

---

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

---

QUINZIÈME ANNÉE — 1904

---

PARIS

LIBRAIRIE BERNARD TIGNOL

PUBLICATIONS DE LA LIBRAIRIE DE L'ÉCOLE CENTRALE DES ARTS ET MANUFACTURES

53 bis, Quai des Grands-Augustins (VI<sup>e</sup>)

Téléphone.

Ayuntamiento de Madrid







# REVUE DE CHIMIE INDUSTRIELLE

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

N° 469

TOME XV

JANVIER 1904

## LE RADIUM

### I

M. Becquerel a découvert en 1896 que l'uranium et ses composés émettent spontanément des radiations qui présentent des analogies avec les rayons de Röntgen. Ces rayons nouveaux impressionnent la plaque photographique et rendent l'air qu'ils traversent conducteur de l'électricité. Ces rayons ne se réfléchissent pas, ne se réfractent pas, ils peuvent traverser le papier noir et les lames métalliques minces (1).

Les composés du thorium émettent des radiations analogues et d'une intensité comparable (2). On a appelé *rayons de Becquerel* les rayons émis ainsi spontanément par certains corps, et nous avons appelé *substances radio-actives* les substances susceptibles de les émettre.

Nous avons découvert, Mme Curie et moi, des substances radio-actives nouvelles qui ne sont qu'à l'état de traces dans certains minéraux, mais dont la radio-activité est très intense. Nous avons ainsi séparé le *polonium*, substance radio-active analogue au bismuth

(1) Becquerel, C. R. de l'ac. des sciences, plusieurs notes, 1896 et 1897. Rutherford, *Phil. Mag.*, 1899.

(2) Schmidt, *Wied. Ann.*, t. LXV, p. 441. Mme Curie, C. R. de l'ac. des sciences, avril 1898.

par ses propriétés chimiques, et le *radium* (1) qui est un corps voisin du baryum. M. Debierne a depuis séparé l'*actinium*, substance radio-active que l'on peut rapprocher des terres rares (2).

Le polonium, le radium, l'actinium émettent des radiations qui, comme ordre de grandeur, sont un million de fois plus intenses que celles émises par l'uranium et le thorium. Avec des substances aussi actives, les phénomènes de la radio-activité ont pu être étudiés en détail et un grand nombre de recherches ont été exécutées sur ce sujet par divers physiciens dans ces dernières années. Nous ne parlerons ici que du *radium*, parce que nous sommes parvenus à prouver que ce corps constitue un élément nouveau et que nous avons pu l'isoler à l'état de sel pur (3). Enfin, ce corps est celui qui a été le plus fréquemment utilisé dans les recherches de physique sur les propriétés des substances radio-actives.

### II

Les rayons du radium impressionnent les plaques photographiques en un temps extrêmement court.

(1) Découvert dans un travail fait en commun avec M. Bémont.

(2) P. Curie et Mme Curie, C. R. de l'ac. des sciences, juillet 1898. P. Curie, Mme Curie et M. Bémont, C. R. de l'ac. des sciences, déc. 1898. Debierne, C. R. de l'ac. des sciences, oct. 1899 et avril 1900.

(3) Mme Curie, Thèse à la Faculté des sciences de Paris, 1903.



L'action peut se produire à travers un écran quelconque. Les corps sont plus ou moins transparents, mais aucun écran n'est absolument opaque pour le rayonnement du radium.

Les rayons du radium provoquent la phosphorescence d'un très grand nombre de corps : sels alcalins, alcalino-terreux, matières organiques, peau, verre, papier, sels d'urane, etc. ; le diamant, le platinocyanure de baryum et le sulfure de zinc phosphorescent de Sidot sont particulièrement sensibles. Avec le sulfure de zinc phosphorescent la luminosité persiste assez longtemps quand on supprime l'action des rayons du radium.

Le rayonnement du radium est aussi intense quand le radium est placé dans l'air liquide (à  $-180$ ) que quand il est à la température ambiante. Voici une expérience qui montre les effets du rayonnement aux basses températures : on place au fond d'une éprouvette en verre une ampoule contenant un sel de radium et un petit écran au platinocyanure de baryum que le voisinage du radium rend lumineux. On plonge ensuite l'éprouvette dans l'air liquide et l'on constate que l'écran au platinocyanure de baryum est au moins aussi lumineux qu'avant l'immersion (expérience). Quand on répète cette expérience avec un écran au sulfure de zinc de Sidot, la luminosité de l'écran diminue fortement à la température de l'air liquide, mais cette diminution est due à la baisse du pouvoir phosphorescent du sulfure de zinc aux basses températures.

Les substances phosphorescentes sont, peu à peu, altérées par une action prolongée des rayons du radium, elles deviennent alors moins excitables et sont moins lumineuses sous l'action de ces rayons.

Les sels de radium sont spontanément lumineux ; on peut admettre qu'ils se rendent eux-mêmes phosphorescents par l'action des rayons de Becquerel qu'ils émettent. Le chlorure et le bromure de radium anhydres sont les sels qui donnent la luminosité la plus intense. On peut en obtenir d'assez lumineux pour que la lumière puisse se voir en plein jour. La lumière émise par les sels de radium rappelle alors comme teinte celle émise par le ver luisant (lampe). La luminosité des sels de radium diminue avec le temps sans jamais disparaître complètement, et en même temps les sels d'abord incolores se colorent en gris, en jaune ou en violet.

### III

Les rayons du radium rendent l'air qu'ils traversent conducteur de l'électricité. Quand on approche

quelques décigrammes d'un sel de radium d'un électroscope chargé, celui-ci se décharge immédiatement. La décharge se produit encore, bien que plus lentement, lorsque l'on protège l'électroscope par une paroi solide épaisse. Le plomb, le platine absorbent fortement les radiations ; l'aluminium est le métal le plus transparent, les corps organiques absorbent relativement peu les rayons de Becquerel (expériences).

Les rayons du radium rendent également légèrement conducteurs les liquides diélectriques tels que l'éther de pétrole, le sulfure de carbone, la benzine, l'air liquide (1).

Les rayons du radium dans certaines conditions facilitent le passage de l'étincelle entre deux conducteurs placés dans l'air. On peut faire l'expérience avec une bobine d'induction B (fig. 1) ; les pôles du circuit induit P et P' sont reliés par des fils métalliques à deux micromètres à étincelles M et M' éloignés l'un de l'autre et offrant deux chemins distincts à peu près équivalents pour le passage de l'étincelle. On règle les micromètres de telle sorte que les étincelles passent à peu près aussi abondamment entre les boules de chacun d'eux. Quand on approche le radium de l'un des deux micromètres, les étincelles cessent de passer à travers l'autre.

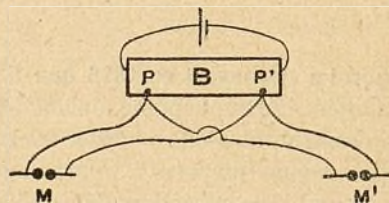


Figure 1.

Les rayons les plus pénétrants semblent être les plus efficaces pour la production de ce phénomène ; car, en faisant agir le radium au travers d'une plaque de plomb de 2 centimètres d'épaisseur, l'action sur l'étincelle n'est pas fortement diminuée, alors que la plus grande partie du rayonnement est arrêtée par la plaque.

### IV

Les rayons du radium ne se réfléchissent pas, ne se réfractent pas. Ils forment un mélange hétérogène, et nous les diviserons en trois groupes, que nous désignerons par les lettres  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  suivant la notation employée par M. Rutherford.

L'action d'un champ magnétique permet de les dis-

(1) P. Curie, C. R. de l'ac. des sciences, 17 fév. 1902.



tinguer : dans un champ magnétique intense, les rayons  $\alpha$  sont légèrement déviés de leur trajet rectiligne et cela de la même manière que les « rayons canaux » des tubes à vide, tandis que les rayons  $\beta$  sont déviés comme des rayons cathodiques, et que les rayons  $\gamma$  ne sont pas déviés et se comportent comme des rayons de Röntgen (1).

Le radium R (fig. 2) est situé au fond d'une petite cavité cylindrique dans un bloc de plomb P. A l'abri de toute action magnétique, le rayonnement s'échappe de la cavité cylindrique sous la forme d'un pinceau rectiligne. Dans un champ magnétique uniforme normal au plan de la figure et dirigé vers l'arrière de ce plan, les rayons  $\beta$  sont fortement déviés vers la droite et suivent un trajet circulaire, les rayons  $\alpha$

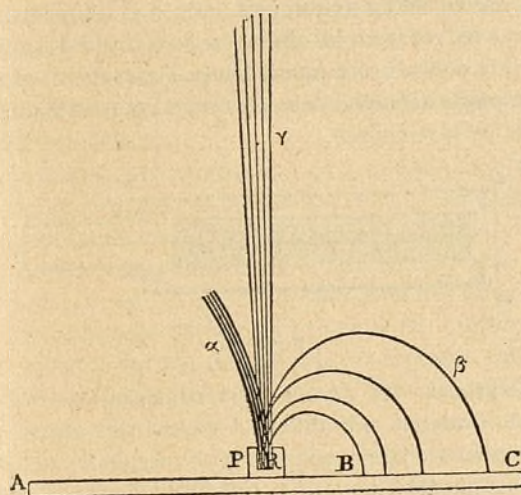


Figure 2.

sont à peine déviés vers la gauche, les rayons  $\gamma$ , de beaucoup les moins intenses, continuent à s'échapper rectilignement.

Les rayons  $\alpha$  sont très peu pénétrants. Une lame d'aluminium de quelques centièmes de millimètre les absorbent. Ces rayons ne sont que faiblement déviés par les champs magnétiques les plus intenses, et pour mettre en évidence cette déviation il faut en réalité employer un dispositif plus délicat que celui de la figure 2 qui n'est qu'une figure schématique (2). On peut assimiler ces rayons à des projectiles dont la masse serait comparable à celle des atomes ; ces projectiles seraient chargés d'électricité positive et se

(1) Giesel, *Wied. Ann.*, 2 nov. 1899. Meyer et Von Schweidler, *Akad. Anzeig. Wien*, 3 et 9 nov. 1899. Becquerel, *C. R.*, 11 déc. 1899, 26 janv. et 16 fév. 1903. P. Curie, *C. R.*, 8 janv. 1900. Villard, *C. R. de l'ac.*, t. CXXX, p. 1010. Rutherford, *Physik. Zeitsch.*, 15 janv. 1903.

(2) Rutherford, *Phil. Mag.*, fév. 1903. Becquerel, *C. R. de l'ac. des sciences*, t. CXXXVI, p. 199.

déplaceraient avec une grande vitesse. En dehors de l'action du champ magnétique, les lois de l'absorption des rayons  $\alpha$  par des écrans très minces superposés suffiraient pour caractériser ces rayons et en faire un groupe distinct (1). En traversant des écrans successifs les rayons  $\alpha$  deviennent en effet de moins en moins pénétrants (tandis que, dans les mêmes conditions, le pouvoir pénétrant des rayons de Röntgen va en augmentant). Il semble que l'énergie de chaque projectile diminue à la traversée de chaque écran.

Les rayons  $\alpha$  sont ceux qui semblent actifs dans la très belle expérience réalisée dans le *spinthariscopes* de sir William Crookes. Dans cet appareil un fragment très petit d'un sel de radium (une fraction de milli-

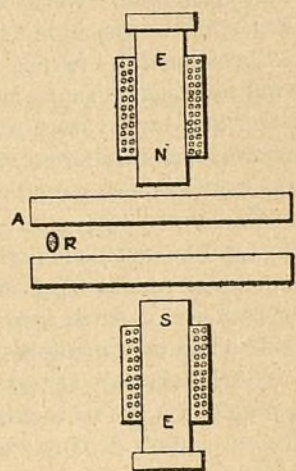


Figure 3.

gramme) est maintenu par un fil métallique à une faible distance (1/2 millimètre) d'un écran au sulfure de zinc phosphorescent. En examinant dans l'obscurité avec une loupe la face de l'écran qui est tournée vers le radium, on aperçoit des points lumineux parsemés sur l'écran et faisant songer à un ciel étoilé ; ces points lumineux apparaissent et disparaissent continuellement. Dans la théorie balistique, on peut imaginer que chaque point lumineux qui apparaît résulte du choc d'un projectile. On aurait affaire pour la première fois à un phénomène permettant de distinguer l'action individuelle d'un atome.

Les rayons  $\beta$  sont analogues aux rayons cathodiques. Ils sont déviés par le champ magnétique de la même façon que ces derniers et se comportent comme des projectiles chargés d'électricité négative qui s'échapperaient du radium avec une grande vitesse ; ces

(1) Mme Curie, *C. R. de l'ac.*, 8 janv. 1900.



projectiles (électrons) auraient une masse environ 1.000 fois plus petite que celle d'un atome d'hydrogène. L'expérience suivante donne la démonstration de la déviation magnétique des rayons  $\beta$ . Une ampoule en verre renfermant un sel de radium R est placée à l'une des extrémités d'un tube de plomb à parois très épaisses A B (fig. 3, coupe de l'appareil). On place un électroscope E un peu au delà de l'autre extrémité du tube. Le pincéau de rayons issus du radium et limité par le tube provoque la décharge de l'électroscope. Le tube de plomb est situé entre les branches d'un électroaimant E E et orienté normalement à la ligne des pôles N S. Quand le courant circule dans le fil de l'électroaimant, les rayons  $\beta$  sont rejetés sur les parois du tube de plomb; ils ne concourent plus à la décharge de l'électroscope, et cette décharge se fait lentement. Quand le courant est supprimé dans l'électroaimant, les rayons  $\beta$  agissent sur l'électroscope qui se décharge rapidement.

On peut prouver que les rayons  $\beta$  transportent de l'électricité négative, et ce résultat est en accord avec l'hypothèse dans laquelle on les considère comme des projectiles chargés d'électricité (1). On peut employer pour cela le dispositif expérimental de la fig. 4; le radium R R émet des rayons  $\beta$ ; parmi ces rayons ceux qui s'échappent vers la partie supérieure traversent successivement une feuille mince d'aluminium E E E E reliée électriquement à la terre et une couche isolante de paraffine i i i i; ils sont ensuite absorbés par un bloc de plomb M M qui est réuni à un électromètre au moyen d'un fil métallique isolé. On constate que le bloc de plomb M se charge continuel-

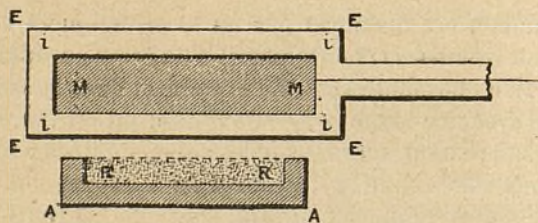


Figure 4.

lement d'électricité négative. Dans cette expérience les rayons  $\alpha$  sont absorbés par la feuille d'aluminium en relation avec la terre. La couche de paraffine est nécessaire pour obtenir un isolement convenable du bloc de plomb M M; cet isolement serait en effet tout à fait défectueux si le bloc de plomb était entouré d'air rendu conducteur par les rayons, et il serait alors impossible de constater à l'électromètre

la charge électrique qui se dégage sur le morceau de plomb.

On peut faire l'expérience inverse: l'auge métallique A A (fig. 5) est en relation avec l'électromètre et contient le radium R. Le tout est entouré de paraffine i i i i et d'une enveloppe métallique E E E en relation électrique avec la terre. Les rayons  $\alpha$  très peu pénétrants ne peuvent s'échapper; les rayons  $\beta$  traversent la paraffine et emportent de l'électricité négative, pendant que l'auge métallique se charge positivement.

Une ampoule de verre scellée et contenant un sel de radium se charge spontanément d'électricité comme une bouteille de Leyde. Si au bout d'un temps suffisant on fait avec un couteau à verre un trait sur les parois de l'ampoule, il part une étincelle qui perce le verre en un point où la paroi est amincie sous le couteau; en même temps l'opérateur éprouve une petite secousse dans les doigts, par suite du passage de la décharge.

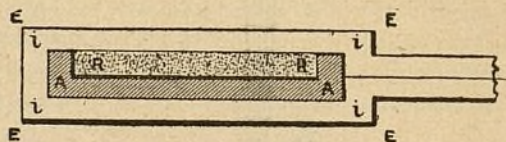


Figure 5.

Le gronde des rayons  $\beta$  est constitué par la réunion de rayons qui diffèrent les uns des autres par leur pouvoir pénétrant. Certains rayons  $\beta$  sont absorbés par une lame de 1/100 de millimètre d'épaisseur en aluminium, tandis que d'autres peuvent passer en se diffusant à travers une plaque de plomb de plusieurs millimètres d'épaisseur. On constate encore que les rayons  $\beta$  diffèrent les uns des autres par la courbure de la circonférence qu'ils décrivent dans un champ magnétique uniforme. Dans l'expérience représentée fig. 2, les rayons  $\beta$  déviés par le champ magnétique impressionnent la plaque photographique A B C depuis B jusqu'en C. Les rayons les moins déviés impressionnent la plaque dans la région C, les rayons les plus déviés dans la région B. Sur la plaque on aura un véritable spectre produit par les rayons plus ou moins déviés séparés par le champ magnétique. En interposant une lame mince de métal sur le trajet des rayons contre la plaque photographique, on constate que les rayons les plus déviés sont supprimés. Les rayons les plus pénétrants sont donc les moins déviés (1).

(1) M. et Mme Curie, C. R. de l'ac. des sciences, 5 mars 1900.

(1) Becquerel, C. R. de l'ac. des sciences, t. CXXX, pp. 206, 372, 810.



Dans la théorie balistique, on suppose que les rayons  $\beta$  sont formés par des électrons animés d'une vitesse plus ou moins grande. Les rayons les plus pénétrants sont ceux dont la vitesse est la plus grande. Les recherches de Kaufmann interprétées dans la théorie des électrons (sous la forme que lui a donnée M. Abraham) conduisent à des conclusions d'une grande importance générale (1) : certains rayons  $\beta$  très pénétrants seraient constitués par les électrons animés d'une vitesse atteignant les  $9/10$  de celle de la lumière ; la masse des électrons et peut-être celle de tous les corps serait la conséquence de réactions électromagnétiques ; l'énergie nécessaire pour donner à un corps chargé d'électricité une vitesse de plus en plus grande tendrait vers l'infini quand la vitesse du corps tendrait vers la vitesse de la lumière.

Les rayons  $\gamma$  non déviés et analogues aux rayons de Röntgen ne forment qu'une très faible partie du rayonnement total. Certains rayons  $\gamma$  sont extrêmement pénétrants et peuvent traverser plusieurs centimètres de plomb.

On peut utiliser les rayons de Becquerel pour faire des radiographies sans appareils spéciaux. Une petite ampoule en verre contenant quelques centigrammes d'un sel de radium remplace le tube de Crookes. On utilise les rayons  $\beta$  et  $\gamma$ . Les radiographies ainsi obtenues manquent de netteté par suite de la diffusion des rayons  $\beta$  par les corps qu'ils rencontrent. On obtient des radiographies bien nettes en faisant dévier les rayons  $\beta$  avec un électroaimant puissant et en utilisant seulement les rayons  $\gamma$  ; mais les rayons  $\gamma$  étant peu intenses, il faut alors plusieurs jours de pose pour obtenir une radiographie.

#### V

Les sels de radium dégagent continuellement de la chaleur (2). Ce dégagement est assez fort pour qu'on puisse le montrer par une expérience grossière faite à l'aide de deux thermomètres à mercure ordinaires. On utilise deux vases isolateurs thermiques à vide, identiques entre eux (A et A', fig. 6). Dans l'un de ces vases A on place une ampoule de verre *a* contenant 7 décigrammes de bromure de radium pur ; dans le deuxième vase A' on place une ampoule de verre *a'* qui contient une substance inactive quelconque, par exemple du chlorure de baryum. La température de chaque enceinte est indiquée par un thermomètre

dont le réservoir est placé au voisinage immédiat de l'ampoule. L'ouverture des isolateurs est fermée par du coton. Dans ces conditions le thermomètre *t* qui se trouve dans le même vase que le radium, indique constamment une température supérieure de  $3^\circ$  à celle indiquée par l'autre thermomètre *t'*.

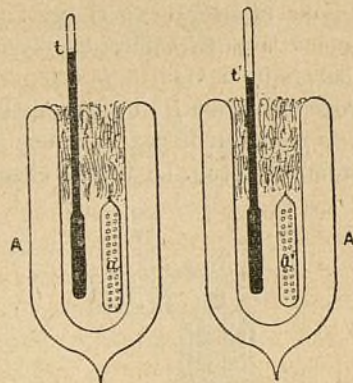


Figure 6.

On peut évaluer la quantité de chaleur dégagée par le radium à l'aide du calorimètre à glace de Bunsen. En plaçant dans ce calorimètre une ampoule de verre qui contient le sel de radium, on constate un apport continu de chaleur qui s'arrête dès que l'on éloigne le radium. La mesure faite avec un sel de radium préparé depuis longtemps indique que chaque gramme de radium dégage environ 80 petites calories pendant chaque heure. Le radium dégage donc pendant chaque heure une quantité de chaleur suffisante pour fondre son poids de glace. Cependant le sel de radium utilisé semble toujours rester dans le même état et, du reste, aucune réaction chimique ordinaire ne pourrait être invoquée pour expliquer un pareil dégagement continu de chaleur.

On constate encore qu'un sel de radium qui vient d'être préparé dégage une quantité de chaleur relativement faible. La chaleur dégagée en un temps donné augmente ensuite continuellement et tend vers une valeur déterminée qui n'est pas encore tout à fait atteinte au bout d'un mois.

Quand on dissout dans l'eau un sel de radium et que l'on enferme la solution dans un tube scellé, la quantité de chaleur dégagée par la solution est d'abord faible ; elle augmente ensuite et tend à devenir constante au bout d'un mois. Quant l'état limite est atteint le sel de radium enfermé en tube scellé dégage la même quantité de chaleur à l'état solide et à l'état de dissolution.

On peut encore évaluer la chaleur dégagée par le

(1) Kaufmann, *Nachrichten der k. Gesell. d. Wiss. zu Göttingen*, 1901, Heft 2 ; C. R. de l'ac. des sciences, 13 oct. 1902.

(2) Curie et Laborde, C. R. de l'ac. des sciences, 16 mars 1903.



radium à diverses températures, en l'utilisant pour faire bouillir un gaz liquéfié et en mesurant le volume du gaz qui se dégage. On peut faire l'expérience avec le chlorure de méthyle (à  $-21^{\circ}$ ). L'expérience a été faite aussi par M. le professeur Dewar et M. Curie avec l'oxygène liquide (à  $-180^{\circ}$ ) et l'hydrogène liquide (à  $-292^{\circ}$ ). Ce dernier corps convient particulièrement bien pour réaliser l'expérience : un tube A, fig. 7 (fermé à la partie inférieure et entouré d'un isolateur thermique à vide de Dewar), contient un peu d'hydrogène liquide H ; un tube de dégagement *t t* permet de recueillir le gaz dans une éprouvette graduée E remplie d'eau. Le tube A et son isolateur

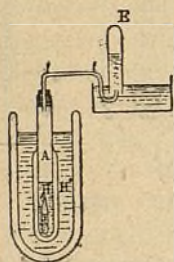


Fig. 7 :

plongent tous deux dans un bain d'hydrogène liquide H. Dans ces conditions aucun dégagement gazeux ne se produit dans le tube A. Lorsque l'on place une ampoule *a* contenant 7 décigrammes de bromure de radium dans l'hydrogène du tube A, il se fait un dégagement continu de gaz hydrogène, et l'on recueille 73 centimètres cubes de gaz par minute.

## VI

Les rayons du radium provoquent diverses actions chimiques. Ils agissent sur les substances employées en photographie de la même façon que la lumière. Ils colorent le verre en violet ou en brun, les sels alcalins en jaune, en violet, en bleu ou en vert. Sous leur action la paraffine, le papier, le celluloïd jaunissent, le papier devient cassant, le phosphore ordinaire se transforme en phosphore rouge. D'une manière générale, les corps qui sont phosphorescents sous l'action des rayons du radium, subissent une transformation, et en même temps leur pouvoir phosphorescent tend à disparaître. Enfin, dans le voisinage des sels de radium on peut constater dans l'air la production d'ozone.

## VII

Les rayons du radium provoquent diverses actions physiologiques.

Un sel de radium, situé dans une boîte opaque en

carton ou en métal, agit cependant sur l'œil et donne une sensation de lumière. Pour obtenir ce résultat on peut placer la boîte contenant le radium devant l'œil fermé ou contre la tempe. Dans ces expériences les milieux de l'œil deviennent lumineux par phosphorescence sous l'influence des rayons du radium et la lumière que l'on aperçoit a sa source dans l'œil lui-même (1).

Les rayons du radium agissent sur l'épiderme ; si on tient pendant quelques minutes une ampoule contenant du radium sur la peau, on n'éprouve aucune sensation particulière, 15 à 20 jours après, il se produit sur la peau une rougeur, puis une escharre dans la région où a été appliquée l'ampoule ; si l'action du radium a été assez longue, il se forme ensuite une plaie qui peut mettre plusieurs mois à guérir. L'action des rayons du radium sur l'épiderme est analogue à celle produite par les rayons de Röntgen. On essaye actuellement d'utiliser cette action dans le traitement des lupus et des cancers (2).

Les rayons du radium agissent encore sur les centres nerveux et déterminent alors des paralysies et la mort. Ils semblent aussi agir d'une façon particulièrement intense sur les tissus vivants en voie d'évolution (3).

## VIII

Lorsque l'on place un corps solide quelconque dans le voisinage d'un sel de radium, on constate que ce corps acquiert les propriétés radiantes du radium ; il devient radio-actif. Cette *radio-activité induite* persiste encore un certain temps quand on éloigne le corps du radium, cependant elle s'affaiblit progressivement, elle diminue de moitié environ pendant chaque demi-heure et finit par s'éteindre.

Ce phénomène se produit d'une façon régulière et particulièrement intense si l'on enferme les corps avec un sel de radium dans une enceinte close. Il y a aussi grand avantage à placer dans l'enceinte une solution d'un sel de radium plutôt que le sel solide (4).

Une solution d'un sel de radium est située en A, fig. 8, dans un réservoir en verre qui communique par les tubes *t* et *t'* avec deux autres réservoirs en

(1) Giesel, *Naturforscherversammlung München*, 1899. Himstedt et Nagel, *Ann. der Physik*, t. IV, 1901.

(2) Walkhoff, *Phot. Rundschau*, oct. 1900. Giesel *Berichte d. deutsch. chem. Gesell.*, t. XXIII. Becquerel et Curie, *C. R. de l'ac.*, t. CXXXII p. 1289.

(3) Danysz, *C. R. de l'ac. des sciences*, 16 fév. 1903. G. Bohn, *C. R. de l'ac. des sciences*, 27 avril 1903.

(4) M. et Mme Curie, *C. R. de l'ac. des sciences*, 6 nov. 1899. Curie et Debierne, *C. R. de l'ac. des sciences*, 4 mars 1901, 29 juillet 1901, 25 mars 1901.



verre remplis d'air B et C. On constate que les parois des réservoirs B et C sont radio-actifs, ils émettent des rayons de Becquerel analogues à ceux émis d'ordinaire par le radium lui-même, tandis que, au contraire, la solution du sel de radium émet très peu de rayons, la radio-activité est en quelque sorte extériorisée.

Les phénomènes qui viennent d'être décrits se produisent aussi bien dans un autre gaz que l'air et cela quelle que soit la pression du gaz. La radio-activité se communique de proche en proche par une sorte de conduction à travers les gaz ; elle peut même se propager d'un réservoir à un autre par un tube capillaire. Le gaz qui a séjourné près du radium a donc acquis la propriété de rendre les corps solides radio-actifs, le gaz lui-même est du reste radio-actif mais il n'émet que des rayons très peu pénétrants (Les rayons émis par le gaz ne peuvent pas traverser les parois d'un réservoir en verre). Lorsque le gaz ainsi modifié est entraîné loin du radium, il conserve assez longtemps ses propriétés ; il continue à émettre des rayons de Becquerel très peu pénétrants et à provoquer la radio-activité des corps solides. Son activité à ce double point de vue diminue cependant de moitié pendant chaque période de quatre jours et finit par s'éteindre.

M. Rutherford suppose que le radium dégage constamment une substance gazeuse radio-active qui se répand dans l'espace et provoque les phénomènes de la radio-activité induite. Il donne à cette substance hypothétique le nom d'*émanation du radium* et pense qu'elle se trouve à l'état de mélange dans les gaz qui ont séjourné dans le voisinage du radium. Sans admettre nécessairement la nature matérielle de l'émanation, on peut employer cette expression pour désigner l'énergie radio-active de forme spéciale emmagasinée dans le gaz (1).

L'air chargé d'émanation provoque la phosphorescence des corps qui se trouvent en sa présence ; le verre (plus particulièrement le verre de Thuringe) donne une belle phosphorescence blanche ou verte. Le sulfure de zinc de Sidot devient excessivement brillant sous l'action de l'émanation (2). On peut faire l'expérience avec l'appareil représenté fig. 8.

Le robinet R étant fermé l'émanation radio active qui se dégage de la solution de sel de radium en A

se répand dans l'air au-dessus de la solution. Lorsque l'émanation s'est ainsi accumulée en A pendant quelques jours, on fait le vide dans les réservoirs B et C, dont les parois intérieures sont enduites de sulfures de zinc phosphorescent. On ferme ensuite le robinet R', et on ouvre le robinet R. L'air chargé d'émanation est alors aspiré brusquement dans les réservoirs B et C qui deviennent aussitôt lumineux.

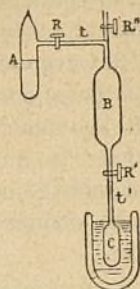


Fig. 8.

L'émanation du radium se comporte comme un gaz à bien des points de vue : elle se partage comme un gaz entre deux réservoirs qui communiquent entre eux. Elle se diffuse dans l'air suivant la loi de diffusion des gaz et possède un coefficient de diffusion voisin de celui de l'acide carbonique dans l'air (2).

MM. Rutherford et Soddy ont découvert que l'émanation a la propriété de se condenser à la température de l'air liquide (3). On peut montrer les effets de cette condensation en faisant encore usage de l'appareil représenté fig. 8. Le robinet R' étant fermé et l'émanation étant répandue dans tout l'appareil comme à la fin de l'expérience précédemment décrite les réservoirs B et C (couverts intérieurement d'une couche de sulfure de zinc de Sidot) sont lumineux. On ferme alors le robinet R et on plonge le réservoir C dans l'air liquide. Au bout d'une demi-heure, on constate que le réservoir B a perdu toute sa luminosité, tandis que le réservoir C est encore lumineux. L'émanation a en effet quitté le réservoir B et est venue se condenser en C dans la partie refroidie. Cependant le réservoir C n'est pas très lumineux, parce que la phosphorescence du sulfure du zinc est plus faible à la température de l'air liquide qu'à la température ambiante. On ferme ensuite le robinet R, ce qui interrompt la communication entre les

(1) Rutherford, *Phil. Mag.* 1900, 1901, 1902, plusieurs mémoires Dorn, *Abh. Naturforsch. Gesell. Halle*, juin 1900. P. Curie, C. R. de l'ac. des sciences, 17 novembre 1902, 26 janvier 1903.

(2) Curie et Debierne, C. R. de l'ac. 2 déc. 1901.

(3) Curie et Danne, C. R. de l'ac. des sciences, 1903. Rutherford et miss Brookes, *Chemical News*, 1902, 29 avril.

(2) Rutherford et Soddy, *Phil. Mag.*, mai 1903.



deux réservoirs B et C, on retire le réservoir C de l'air liquide et on le laisse revenir à la température ambiante. Le réservoir C est alors vivement illuminé tandis que le réservoir B est toujours obscur; l'émanation qui, au début de l'expérience, était répandue dans les deux réservoirs se trouve en effet, tout entière, maintenant dans le réservoir C.

Les expériences précédentes conduisent à assimiler l'émanation à un gaz analogue à un gaz matériel. Cependant, jusqu'ici, l'hypothèse de l'existence d'un pareil gaz est uniquement basée sur des manifestations radio-actives. Remarquons encore que, contrairement à ce qui se passe pour la matière ordinaire, l'émanation disparaît spontanément dans un tube scellé qui la renferme; la quantité d'émanation diminue de moitié en quatre jours, et cette constante de temps est une donnée caractéristique de l'émanation du radium.

### IX

Après avoir énuméré les propriétés principales du radium, il convient de rappeler brièvement l'origine de sa découverte à laquelle Mme Curie a pris une très grande part (1).

L'étude des corps renfermant de l'uranium et du thorium avait montré que la radio-activité est une propriété atomique qui accompagne partout l'atome de ces deux corps simples; la radio-activité d'une substance composée est en général d'autant plus forte, que la proportion du métal radio-actif contenue dans cette substance est elle-même plus grande. Certains minéraux d'uranium : la pechblende, la chalcocite, la carnotite, ont, cependant, une radio-activité plus forte que celle de l'uranium métallique. Nous nous sommes demandés si ces minéraux ne renfermaient pas, en petite proportion, quelques substances encore inconnues et fortement radio-actives, et nous avons recherché ces substances hypothétiques par les voies de l'analyse chimique, en nous guidant constamment par la radio-activité des matières traitées. Nos prévisions ont été vérifiées par l'expérience; la pechblende contient des substances radio-actives nouvelles, mais ces substances sont dans le minerai dans une proportion excessivement faible. Une tonne de pechblende, par exemple, contient une quantité de radium de l'ordre de grandeur de 1 décigramme. Dans ces conditions la préparation des sels de radium est pénible et coûteuse. Une tonne de minerai fournit quelques

kilogrammes de bromure de baryum radifère, d'où l'on extrait ensuite le bromure de radium par une série de fractionnements.

Pendant la séparation du radium, Demarçay, dont nous avons à déplorer la mort récente, a bien voulu examiner les spectres des produits que nous avions préparés. Ce concours nous a été précieux; dès le début de nos recherches, l'analyse spectrale est venue confirmer nos prévisions, en nous apportant la preuve que le baryum radio-actif que nous avions retiré de la pechblende contenait un élément nouveau. C'est à Demarçay que nous devons la première étude du spectre du radium (1).

Le radium a une réaction spectrale très sensible, aussi sensible que celle du baryum, on peut reconnaître au spectroscope la présence du radium dans un sel de baryum radifère qui ne contient que  $1/10000^e$  de radium. Mais la radio-activité du radium donne une réaction 10.000 fois plus sensible encore. Un électromètre ordinaire bien isolé permet de déceler facilement la présence du radium lorsqu'il est mélangé à des substances inactives dans la proportion de  $1/10^8$ .

Le radium est l'homologue supérieur du baryum dans la série des métaux alcalino-terreux; son poids atomique égal à 225 a été déterminé par Mme Curie.

Bien que cet élément soit très voisin du baryum, il ne s'en trouve pas, même à l'état de trace, dans les minerais ordinaires de baryum. Le radium n'accompagne le baryum que dans les minerais d'urane, et ce fait a probablement une grande importance théorique.

### X

Le radium nous donne l'exemple d'un corps qui, tout en conservant le même état, donne lieu à un dégagement d'énergie continu et assez considérable. Ce fait paraît en désaccord avec les principes fondamentaux de l'énergetique et diverses hypothèses ont été proposées pour éviter cette contradiction.

Parmi ces hypothèses nous en retiendrons deux qui ont été émises dès le début des études sur la radio-activité (2).

Dans la première hypothèse, on suppose que le radium est un élément en voie d'évolution. On doit alors admettre que cette évolution est extrêmement lente de telle sorte qu'aucun changement d'état

(1) Demarçay, C. R. de l'ac. des sciences, déc. 1898 et juillet 1900.

(2) Mme Curie, *Revue générale des sciences*, 30 janv. 1899

(1) Mme Curie, Thèse à la Faculté des sciences, Paris 1903.



appréciable ne se fait sentir au bout de plusieurs années. L'énergie que le radium dégage pendant une année correspondrait donc à une transformation insignifiante de ce corps. Il semble d'ailleurs naturel de supposer que la quantité d'énergie mise en jeu dans la transformation des atomes est considérable.

La deuxième hypothèse consiste à supposer qu'il existe dans l'espace des rayonnements encore inconnus et inaccessibles à nos sens. Le radium serait capable d'absorber l'énergie de ces rayons hypothétiques et de la transformer en énergie radio-active.

Les deux hypothèses que nous venons d'énoncer ne sont pas du reste incompatibles.

M. ~~et M<sup>me</sup>~~ P. CURIE.

### Fabrication de la Crème de Tartre

Le tartre et la lie sont broyés avant d'être employés, puis ensachés par parties de 100 kilos et

séparés selon leur composition : les lies et tartres riches en tartrate de chaux sont gardés pour la fabrication de l'acide tartrique, ceux qui contiennent peu de tartrate de chaux sont destinés à la crème de tartre.

On fait la dissolution dans une grande chaudière en cuivre, fig. 1. A, chauffée à feu nu au moyen d'un foyer F. Les flammes frappent d'abord le fond de la chaudière, puis montent pour circuler autour de la chaudière. La chaudière étant emplie d'eau on ajoute lorsque commence l'ébullition de la lie et du tartre, de façon que pour 1.000 litres on mette 200 kilos d'un mélange à 30 0/0 de bitartrate de potasse.

Dans ces conditions, tout le bitartrate de potasse se dissout et favorise également la dissolution de tartrate de chaux.

On peut ajouter également une petite quantité de bisulfate de potasse qui donne avec le tartrate de chaux du bitartrate de potasse et du sulfate de chaux. On maintient l'ébullition pendant une demi-heure à trois quarts d'heure en brassant constam-

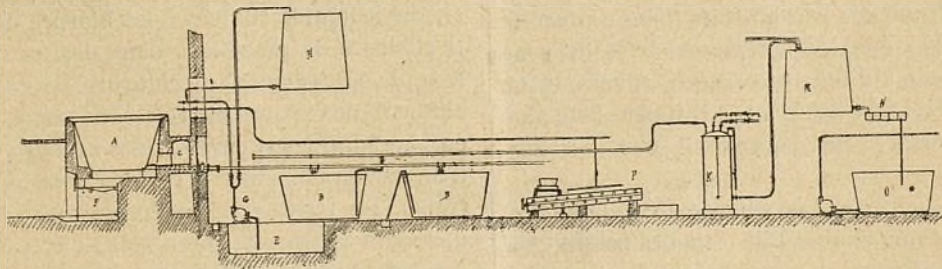


Fig. 1.

ment la masse pour éviter que le tartre ne vienne adhérer au fond de la chaudière.

On laisse déposer dans la chaudière pendant un quart d'heure, puis ouvrant le robinet R on fait écouler tout le liquide dans l'un des cristalliseurs B. On abandonne alors au refroidissement pendant quatre jours et on continue à faire d'autres opérations.

Quand le liquide est refroidi, on décante les eaux par un siphon dans une rigole qui les conduit à une citerne D d'où une pompe P peut les renvoyer soit dans la chaudière A, soit dans un bac d'attente E où elles attendent d'être prise pour une opération suivante.

Lorsque les eaux ont servi à faire plusieurs dissolutions de tartre, elles deviennent très sales, boueuses et très propres à fermenter. Aussi les aspire-t-on au moyen d'un ballon G dans lequel on fait le vide, et de là on les remonte dans un réservoir en bois I d'où elles s'écoulent lentement dans un canal disposé en chicane H où elles abandonnent les cristaux

qu'elles peuvent encore tenir en suspension avant de couler dans le réservoir K.

Une pompe peut alors les prendre pour les envoyer à la fabrication de l'acide tartrique. Les fabricants qui ne font que la crème de tartre, précipitent ces eaux par de la craie et de la chaux afin de faire du tartrate de chaux qui peut entrer dans une opération ultérieure. Mais ce procédé a l'inconvénient de forcer l'addition d'acide ou de bisulfate pour bien épuiser les boues. On n'a pas ce désavantage dans les fabriques d'acide tartrique où les boues provenant de la crème de tartre peuvent être également lavées à l'acide muriatique dilué et filtre-pressées.

On détache ensuite les cristaux des cristalliseurs, ce sont des cristaux rouges, très durs et très adhérents, on emploie soit des cristalliseurs en bois qui s'usent rapidement par arrachement avec les cristaux, soit des cristalliseurs en cuivre rouge sur lesquels la crème de tartre adhère moins, mais qui coûtent un prix plus élevé.



Cette crème de tartre de première cristallisation, appelée les « cristaux rouges » est portée dans un laveur à hélice L. On verse les cristaux dans une trémie T où deux rouleaux séparent les cristaux les uns des autres.

Le lavage a pour but d'entraîner les boues qui souillent la cristallisation et qui, par un conduit, vont à la citerne. Le produit cristallisé ainsi obtenu contient de 85 à 92 0/0 de bitartrate de potasse.

La seconde cristallisation se fait par dissolution des cristaux rouges dans des chaudières et des cristallisoirs semblables aux premiers. Lorsque la dissolution est faite, on ajoute du noir animal (lavé à l'acide chlorhydrique et à l'eau) pour décolorer et selon les usines on additionne soit de bisulfate de potasse, d'acide sulfurique ou d'acide muriatique qui ont pour but de dissoudre tout le tartrate de chaux qui peut exister et d'en empêcher la cristallisation avec la crème de tartre.

Dans certaines usines, la dissolution est passée bouillante au filtre presse pour séparer le noir et envoyée à la cristallisation. Dans d'autres, le liquide est envoyé tel quel aux cristallisoirs. Dans ce dernier cas, les cristaux sont désagregés et lavés dans un laveur semblable à celui des cristaux rouges, et on obtient une crème de tartre assez blanche. Dans l'un et l'autre cas ces cristaux sont séchés dans des turbines.

La crème de tartre peut être livrée soit telle quelle, soit en poudre impalpable. Elle est alors passée dans un moulin blutoir.

Dans le travail acide, ou au bisulfate de potasse, on obtient de la crème de tartre relativement très pure et qui peut titrer jusqu'à 99,6 0/0 de bitartrate de potasse. Dans le travail sans acide, on n'obtient que 92 à 95 0/0, parfois beaucoup moins. Certains fabricants emploient aussi le tannin, la colle, le sang de bœuf et le kaolin pour décolorer, purifier ou éclaircir les liquides.

Les eaux mères peuvent servir ou à d'autres opérations, ou à la première cristallisation, ou encore à l'acide tartrique.

#### Fabrication de l'acide tartrique

1° *Séparation de l'acide tartrique des tourteaux.* — Le mélange des lies et tartres est attaqué par de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique, on y joint les eaux mères résiduelles de la crème de tartre et, soit les boues, soit les lavages des boues de la crème de tartre. Le tout étant bien délayé dans une cuve en bois A à agitateur mécanique est envoyé par un

caniveau B dans de grandes cuves de décantation C.C. Après dépôt la partie claire est décantée dans une citerne D d'où une centrifuge E peut la prendre pour l'envoyer à la saturation. La partie boueuse est envoyée au moyen d'un ballon F dans lequel on peut à volonté faire la pression ou le vide, dans un filtre presse P. Les eaux sont jointes aux précédentes et les lavages servent à une autre attaque.

On obtient ainsi un tourteau très estimé comme engrais et qui est vendu directement à l'agriculture. Ce tourteau est quelquefois mélangé aux phosphates obtenus dans la purification du noir, ce qui en augmente la valeur agricole.

2° *Précipitation du tartrate de chaux.* — Nous avons une dissolution qui contient : acide tartrique, chlorure de calcium et chlorure de potassium. Elle arrive dans des bacs en bois à agitateur mécanique G que l'on remplit à demi. On ajoute alors de la craie en poudre par petites quantités. L'acide carbonique se dégage et il se précipite du tartrate de chaux. On finit la précipitation avec un peu de chaux et on envoie le liquide contenant le chlorure de calcium et le chlorure de potassium dans des bacs d'évaporation où on recueille le chlorure de potassium. Le chlorure de calcium est rejeté. Le tartrate de chaux en pâte liquide est envoyé dans un filtre H composé d'un bac en bois muni d'un faux fond à surface filtrante. Le tartrate de chaux égoutté est placé sur une série de bacs-filtres en bois K, K, K où il est lavé à l'eau chaude. Le tartrate obtenu est neutre au tournesol et contient comme impuretés : du carbonate de chaux, des traces de chlorure de calcium et de potassium oxyde de fer et alumine. Les eaux de lavage et de filtration sont envoyées également par un canal L à l'évaporation.

3° *Décomposition du tartrate de chaux.* — Le tartrate de chaux ainsi obtenu est mis en digestion dans l'eau dans une cuve en bois N à agitateur mécanique chauffée par la vapeur dans laquelle on verse la quantité d'acide sulfurique nécessaire à la mise en liberté de l'acide tartrique. Lorsque l'attaque est terminée et qu'il y a un léger excès d'acide sulfurique on envoie le liquide par la pompe M dans une série de bacs-filtres F où il peut être décoloré par du noir animal bien lavé. L'acide tartrique décoloré coule dans des bacs en chicane P où il laisse déposer du sulfate de chaux. Les eaux de lavage peuvent être renvoyées dans une opération suivante, et l'acide tartrique liquide, au moyen d'un monte-jus R, se rend à l'évaporation.



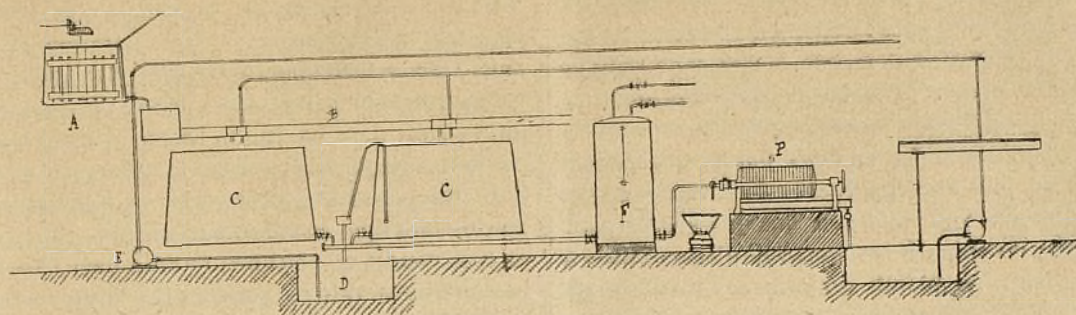


Fig. 1.

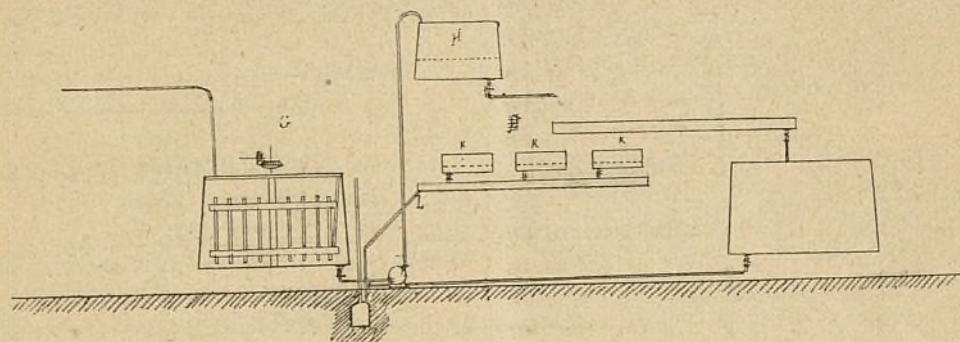


Fig. 2.

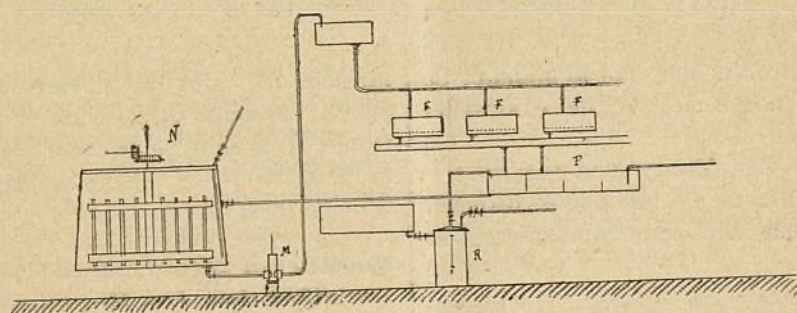


Fig. 3.

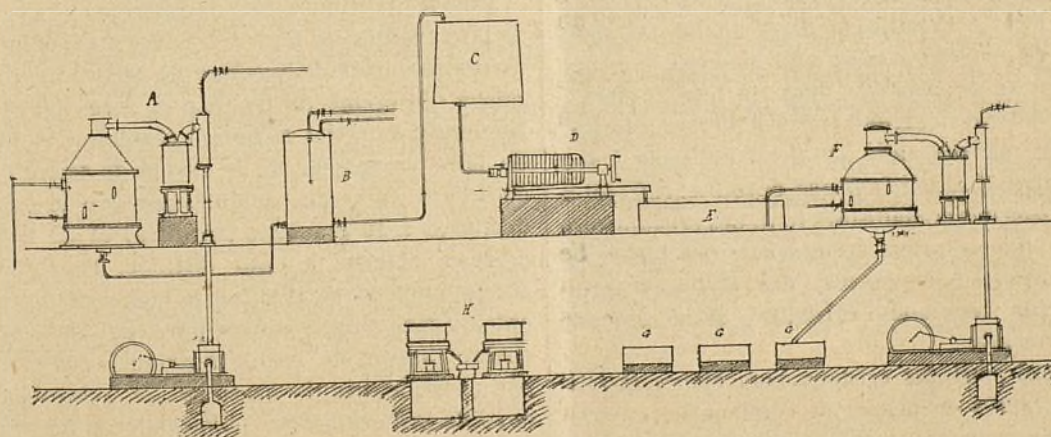


Fig. 4.



4° *Evaporation de l'acide tartrique.* — L'évaporation joue un grand rôle dans l'obtention de l'acide tartrique. Cette opération demande à être faite dans le vide pour éviter pendant la concentration une décomposition d'acide tartrique par l'acide sulfurique. L'opération se fait en deux phases qui tendent de plus en plus à se rapprocher de l'évaporation et de la cuite que l'on fait subir aux jus sucrés pour l'obtention du granulé. Les appareils d'évaporation A sont construits en plomb renfermant de l'étain, du bismuth et de l'antimoine, alliage moins attaqué que le plomb pur. A cause de la dépression due au

vide dans les appareils, on donne une très forte épaisseur aux chaudières d'évaporation dans le vide. L'acide tartrique est concentré dans ces appareils jusqu'à 30° B. Il est alors pris par un monte-jus B qui l'envoie dans un bac C. Le sirop est additionné de noir, quelquefois de sang desséché et de ferrocyanure de potassium et envoyé au filtre-pressé D. L'acide tartrique coule chaud encore dans le bac E en bois doublé ne plomb et se rend dans l'appareil à cuire F, où le vide est poussé plus loin que dans les appareils d'évaporation. Lorsque l'acide tartrique a atteint le degré voulu, il est coulé dans des bacs en

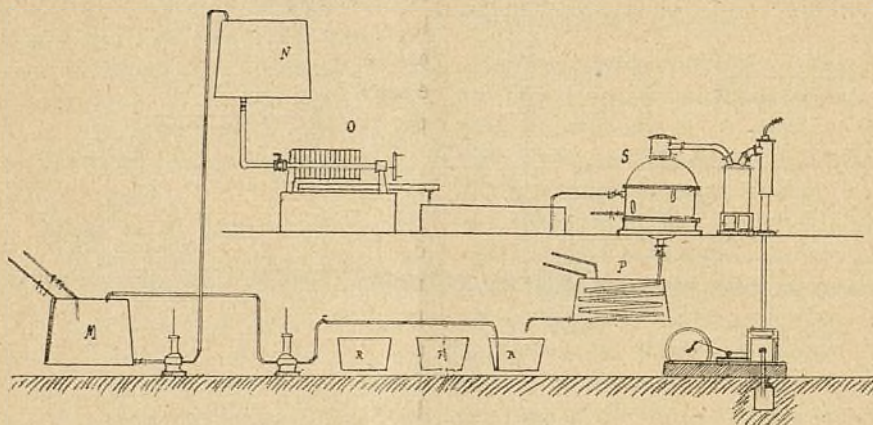


Fig. 5.

plomb G où il se refroidit et forme le granulé. Ce granulé est turbiné en H et lavé avec des eaux saturées d'acide tartrique.

On fait déjà maintenant l'évaporation dans des triple-effets semblables en tous points comme disposition à ceux de sucrerie, mais en plomb antimoné et de toute épaisseur.

5° *Cristallisation de l'acide tartrique.* — L'acide tartrique granulé, une fois essoré, ne contient plus que des traces d'acide sulfurique. Il est redissous dans de l'eau à l'ébullition dans un bac M, puis décoloré de nouveau avec du noir bien pur dans une cuve N, passe de nouveau dans un filtre presse O pour se rendre à un second appareil d'évaporation S. Le liquide marque alors 33° B., il est réglé à son point de cristallisation dans une cuve P et refroidi à sa sortie dans des cristallisoirs R, R. Ces cristallisoirs sont en plomb et portent à l'intérieur des lames de plomb verticales (supportées par des travées en bois) et sur lesquelles cristallise abondamment l'acide tartrique.

On obtient ainsi des cristaux bien blancs et très purs qui après essorage ne contiennent comme impuretés que des traces infinitésimales d'acide sul-

furique, fer, alumine et rarement des traces de plomb. Cet acide titre parfois 99,8 0/0 d'acide tartrique. Il est emballé en caisses de bois. Il peut être broyé et réduit en poudre impalpable forme sous laquelle il est très demandé.

#### **Emploi du bitartrate de potasse pour la vérification des liqueurs titrées acides et alcalines.**

Dans les fabriques d'acide tartrique et de crème de tartre toutes les liqueurs acides ou alcalines sont titrées au moyen de la crème de tartre. En voici la raison : la crème de tartre peut être obtenue très facilement à un état de pureté absolue. Il suffit soit de faire cristalliser de la crème de tartre 99 0/0 dans l'eau légèrement acidulée par l'acide chlorhydrique (5 à 10 grammes par litre) et de laver les cristaux obtenus à l'eau distillée. Pour plus de sûreté, on peut recristalliser le bitartrate de potasse obtenu dans l'eau distillée pure. Ou bien on peut encore saturer de l'acide tartrique, 100 grammes par exemple, par du carbonate de potasse pur en quantité juste suffisante, puis ajouter le même poids d'acide tartrique préalablement dissous. Le bitar-



trate de potasse précipité obtenu, lavé à l'eau est chimiquement pur. Il ne reste plus qu'à le sécher à l'étuve à 100° et à l'enfermer en flacon bouché. Voir à ce propos : *Bull. Ass. Chim. de sucrerie et Distillerie*, avril 1903, p. 1060.

Avec le bitartrate de potasse pur, il est facile de vérifier une liqueur acidimétrique quelconque.

En calcinant ce même bitartrate on obtient un carbonate de potasse très pur qui remplira le même but pour la vérification des liqueurs alcalimétriques.

Nous avons souvent employé ce mode de titrage et avons toujours eu à nous en féliciter, les résultats obtenus ayant toujours été d'une concordance absolue.

PAUL VOIGNIER.

### Traitement électro-métallurgique des minerais de zinc

Depuis que la métallurgie cherche à utiliser le four électrique, divers procédés ont été proposés pour le traitement des minerais de zinc. Presque tous sont restés dans le domaine de la théorie. Un seul a été vraiment bien étudié et a fait l'objet par son auteur M. Salguès, d'une communication à la Société des Ingénieurs civils.

*Principe.* Le principe de ce procédé est le suivant : les minerais de zinc oxydés ou sulfurés sont additionnés de fondants appropriés suivant leur composition ; on y ajoute des matières complémentaires, telles que le fer, le carbone, etc. Le tout est placé dans un four électrique clos et bien étanche.

Il se forme une scorie exempte pratiquement de zinc : le métal coule ou se volatilise, suivant les conditions du travail.

Si le principe du procédé est simple (comme en général tous les procédés au four électrique), il comporte des exigences dont l'oubli d'une seule peut entraver la réussite des opérations.

L'avantage du four électrique dans ce traitement est d'éviter les principaux inconvénients qu'on rencontre dans la métallurgie ordinaire et bien connue du zinc. C'est ainsi qu'on peut seulement employer dans les méthodes connues les minerais oxydés. De plus une grande partie du métal est perdue et dont la cause est le défaut de scorification des résidus.

Le four électrique permet de régler à volonté la composition des scories, en effet la question de leur fusibilité est secondaire puisque l'on peut élever la température à volonté.

Remarquons que la source de chaleur dans le four électrique étant intérieure, la question de la conservation des récipients, si difficile avec le chauffage extérieur des anciens procédés, est supprimée. Les parois ne sont plus corrodées, car on peut les rafraîchir et on peut employer telle composition de scories, si corrosive soit-elle ; ce qui est absolument impossible dans la métallurgie ordinaire, car les frais d'entretien et de renouvellement des cornues seraient prohibitifs.

*Résultats chimiques.* — Comme nous l'avons dit plus haut, le procédé Salguès permet l'emploi des minerais quelconques, celui des oxydes résultant du grillage des blendes, les calamines carbonatées crues ou calcinées, les calamines silicatées, les blendes crues et même les minerais mixtes plombés, inutilisables par toute autre méthode.

Tous ces minerais se chargent, dans le four, concassés à la grosseur d'un sable grossier.

En marche courante, les scories ne titrent pas plus de 1 pour cent de zinc. Avec des minerais de richesse moyenne (de 40 à 50 pour cent), la perte de métal par l'évacuation des scories se limite de 2 à 3 pour cent du zinc total introduit dans le four. Avec des minerais très pauvres, les scories sont plus abondantes et la perte un peu plus grande, mais le rendement ne descend jamais au-dessous de 90 pour cent.

Comparé avec les pertes obtenues dans les anciens procédés, c'est une économie de moitié au moins.

*Production du zinc en poussière.* — Au lieu de distiller seul, le zinc se dégage mélangé d'une quantité de gaz formés principalement d'oxyde de carbone. En théorie, en traitant de l'oxyde de zinc pur, le mélange comporte un volume de zinc pour deux volumes d'oxyde de carbone.

Il serait dangereux de chercher à réaliser la condensation du zinc sous forme liquide, car il faudrait maintenir la température du condenseur entre 912° et 930° C. De plus la condensation des vapeurs de zinc provoque des absorptions et des rentrées d'air qui produisent des mélanges tonnants d'une extrême violence.

La condensation des vapeurs de zinc ne peut donc se faire pratiquement qu'à l'état de poussière métallique. La pureté de cette poussière est de 95 pour cent. Son degré d'oxydation est faible, car on y rencontre moins de 2 pour cent à l'état d'oxyde.

Cette poussière de zinc a un débouché commercial important.

Elle sert de réducteur en chimie organique. On l'emploie pour la peinture du fer en première



couche à la place du minium. Elle sert dans la fabrication du blanc de zinc.

Quoi qu'il en soit, comme la production de la poussière de zinc est abondante, il faut la transformer en lingots de zinc. Les fours Montefiore agglomèrent le zinc par pression de la première chauffe à 420°.

*Production du zinc en lingot.* — Il est naturellement plus avantageux d'obtenir le zinc liquide.

Trois moyens se présentent :

1° Distillation du zinc à l'état de vapeurs concentrées. Pour cela on alimente le four avec des minerais déjà réduits par un chauffage préparatoire avec du charbon. Cette réduction se fait à basse température. Le four électrique fond la masse déjà réduite en en volatilissant le zinc. Les vapeurs de zinc concentrées se dégagent et sont condensées. Dans ce cas, il se forme toujours un peu de poussière de zinc, qui est repassée dans le four ;

2° Le travail du four électrique se fait à température réduite : le zinc ne distille pas et coule sous les scories.

Ce mode opératoire nécessite une variante dans la conduite du four. Au point de vue électrique, le four travaille en résistance et non à arc.

Au point de vue chimique, la composition des scories est réglée pour obtenir une grande fusibilité, sans trop augmenter la teneur en zinc. La marche du four se faisant à basse température, on alimente avec des minerais préalablement réduits, autant que possible. Si l'on ne presse pas trop la marche, on obtient le zinc liquide dans le four. Il y a très peu de poussière entraînée.

3° Cette troisième méthode tient plutôt d'un principe électrolytique.

Les minerais sont réduits à basse température par l'oxyde de carbone, après quoi ils sont chargés dans le four. Le lit de fusion est réglé de façon à produire une scorie très fusible, à basse température : le travail électrique se fait par résistance. Le métal se rassemble dans les scories, le four étant alimenté par du courant continu et non de l'alternatif. Il se produit une électrolyse des zincs silicatés. Par ce procédé, les poussières de zinc ne se produisent qu'en petite quantité.

*Four de M. Salguès.* — Ce four ne diffère pas sensiblement des fours électriques ordinaires ; l'étanchéité indispensable est obtenue par la réfrigération des orifices. La lanette d'électrode est munie d'un cadre métallique en fonte réfrigérée par une circulation d'eau ou par une ventilation active.

L'électrode a un certain jeu dans le cadre, disons 10 millimètres par exemple.

Les vapeurs de zinc en sortant du four s'engagent donc dans une fente de 10 millim. de largeur et de 1.200 millim. de longueur, si l'électrode carrée a 300 millim. de côté : par la réfrigération, ces vapeurs se condensent et forment un colmatage qui assure l'étanchéité.

Comme pour la conduite du four, il faut remuer les électrodes, il se produit de nouvelles fentes qui sont immédiatement obstruées par les vapeurs de zinc qui restaurent l'étanchéité.

La sole du four est construite en sable comme celle des fours métallurgiques ordinaires. Si elle est bien réfrigérée de façon à éviter les combinaisons chimiques qui se feraient à haute température avec les scories, on arrive à la faire durer très longtemps dans ce four, nous signalerons un point faible, c'est la grande surface réfrigérante nécessitée par ce système. On peut l'atténuer sensiblement en jumellant deux fours.

Selon la méthode employée, il faudra faire varier le voltage aux bornes des électrodes.

Pour la distillation totale, il faut un voltage relativement élevé, dans ce cas, on a intérêt à employer une seule électrode pendante. Pour la fusion, comme on travaille en résistance, il faut un voltage assez bas.

Dans ce cas, les fours à deux électrodes pendantes en série sont préférables.

Dans les deux cas, M. Salguès préconise l'emploi d'électrodes pendantes de préférence aux électrodes horizontales et placées face à face ou inclinées. L'épuisement méthodique des scories en est la raison principale.

Remarquons que le courant employé peut être continu ou alternatif, sauf dans la marche électrolytique de la troisième méthode, où il doit être continu.

*Résultats économiques du procédé Salguès.* — Nous ne saurions mieux faire que de donner les conclusions de la communication de M. Salguès :

« Tout d'abord, je rappellerai que, grâce à l'épuisement presque complet des résidus, les pertes de zinc en traitement sont réduites à moins de la moitié de celles actuelles. Il est ainsi possible de tirer un bien meilleur parti des minerais marchands qui sont les riches et les moyens et d'utiliser les pauvres qui sont délaissés et presque sans valeur.

« Je rappellerai également que le sulfure de zinc



actuellement perdu dans les charges est utilisé, de sorte qu'il n'est plus nécessaire de se préoccuper autant du parfait grillage des blendes et de les faire passer à cet effet dans des usines de grillages parfois lointaines. Un grillage grossier, fait à côté de la mine, en un lieu propice, à l'air libre et au 8/10 à 9/10 suffit.

« Je rappellerai enfin que lorsqu'on traite les minerais plombés et argentifères, le plomb et l'argent passent avec un coefficient d'utilisation voisin de celui du zinc, c'est-à-dire avec des pertes minimales. Cela permet non seulement de tirer bon parti des blendes impures, mais aussi de traiter les sulfures multiples dits minerais mixtes et dont l'emploi actuel est si défectueux que la vente ne peut s'en faire qu'à des prix très réduits, allant jusqu'au non paiement du zinc qu'ils contiennent.

« En un mot on peut traiter avec profit n'importe quel minerai de zinc et par conséquent en régler les approvisionnements de manière à faire ressortir l'achat de l'unité de zinc à un prix très bas.

« Pour une usine bien située, il y a là matière à réaliser l'énorme économie de 10 à 20 pour cent ou moins, suivant la qualité des minerais, dans le prix d'achat du zinc entrant en traitement.

« D'autre part, les grands gisements miniers sont, en général, environnés de régions montagneuses où les forces hydrauliques abondent.

« On dirait que la nature a placé ensemble les minerais et les sources naturelles d'énergie qui permettent de les traiter électriquement. Il n'y a que des profits à retirer de leur conjugaison, qui doit procurer une économie de transports, en dispensant d'expédier les minerais aussi loin qu'aujourd'hui. Et cette économie est certes bien loin d'être négligeable.

« Ce sont là deux facteurs économiques importants créant une supériorité du procédé électrique sur le mode de traitement actuel.

« Cette supériorité s'affirme par la simplicité et le prix de revient du travail électrique. L'exposé qui a été fait a mis en relief l'extrême simplicité de ce travail, qui ne le cède en rien sous ce point de vue, à la métallurgie en fours à cuve.

« Quant à son prix de revient, on comprendra que je doive me défendre d'en parler d'une façon trop précise. Mais je puis affirmer, par la pratique acquise en marche industrielle, que par l'électrométallurgie on peut avantageusement concurrencer les procédés actuels, non seulement quand on traite des minerais pauvres, ce qui est presque évident, mais aussi dans le traitement des minerais riches.

« On s'en rendra compte d'ailleurs aisément d'après les indications suivantes :

« La caractéristique des fours électriques est, entre autres choses, l'intensité extrême du travail auquel ils se prêtent. Dans de petits fours à carbure transformés, d'environ 100 kilowatts chacun, alimentés de minerais froids titrant 40 à 45 pour cent, la production de zinc atteint près de 5 kil. par kilowatt et par jour. Cela correspond à 1,8 tonne par an.

« Avec des fours semblables mais convenablement construits ayant notamment moins de pertes de chaleur et un moindre décalage du courant alternatif qui les alimente, il n'est pas douteux qu'on obtiendrait 2 tonnes de zinc par kilowatt et par an.

« Dans des fours puissants, à déperditions faibles, chargés de matières chaudes, j'estime que la production doit pouvoir se doubler.

« Mais tenons-nous en à 2 tonnes. C'est déjà très suffisant pour rendre singulièrement économique le chauffage électrique, en payant le courant aux prix que comportent les forces hydrauliques ou les gaz des hauts-fourneaux, soit environ 50 francs, le cheval continu.

« Comme pour le chauffage, la main-d'œuvre au four électrique donne lieu à économies. Dans une batterie de fours bien installés, cette main-d'œuvre ne doit pas excéder 4 journées d'hommes par tonne de zinc produit. C'est moins que n'en exige le service des fours actuels et, de plus, il n'est pas besoin d'ouvrier spéciaux de métier, de sorte que le travail est moins cher.

« La dépense d'électrodes est, il est vrai, un facteur nouveau à la charge du travail électrique. Mais cette dépense est faible, car les électrodes peuvent être usées à fond, malgré la forme creuse et close des fours. Elle équivaut, à peu près, à la consommation des matières réfractaires dans les usines actuelles et elle se balance par conséquent avec cette dernière.

« L'entretien des fours électriques représente une dépense minime, ce qui se comprend, puisque leurs parois ne sont pas intéressées au chauffage et que le travail intérieur se développe au sein de la matière elle-même et non dans une enceinte réfractaire agissante. Il résulte de là un nouvel élément d'économie.

« Enfin les charges de capital d'une usine électrométallurgique ne sauraient être bien lourdes. Les frais d'installation d'un atelier à zinc ne dépassent pas ceux d'un atelier de même puissance à carbure de calcium. C'est dire qu'ils sont peu de chose.

« Il est impossible de méconnaître, d'après ces indi-



cations générales, que le prix de revient du zinc, dans une usine électrique bien montée et géographiquement bien située, doit ressortir à un taux fort inférieur à celui des usines actuelles.

« Ajoutons que les avantages ci-dessus ne sont pas nécessairement dépendants d'une puissante exploitation. Ils se réalisent fort bien dans des installations de petite importance : 500 à 1.000 chevaux y suffisent et même, il n'est pas nécessaire que la puissance soit constante, car les fours à zinc ont beaucoup d'élasticité d'allure. »

De l'ensemble des considérations qui précèdent, et bien qu'il soit difficile d'émettre des prévisions, il semble que les procédés électro-métallurgiques du zinc doivent avoir pour effet de décentraliser la métallurgie du zinc et de la rapprocher des régions minières.

Nous ne pouvons à titre personnel qu'approuver les conclusions de M. Salguès et croyons que la mise en exploitation rationnelle des chutes d'eau ne fera que développer les procédés électro-métallurgiques et arriver à les imposer à la grande industrie métallurgique.

PAUL DUPUY.

## BREVETS D'INVENTION <sup>(1)</sup>

### NOUVEAUX PRODUITS ET PROCÉDÉS RÉCEMMENT BREVETÉS

#### Procédé pour rendre assimilable la craie phosphatée ou les matières phosphatées par un traitement à la soude.

Par MM. Paul MARTINET et Paul TORCHON.

Ce procédé consiste à traiter les matières phosphatées par une lessive de soude dans la proportion de deux équivalents d'oxyde sodique pour un d'acide phosphorique :  $2 \text{NaO} + 1 \text{PhO}^5$ .

Après un contact de un jour à trois jours environ suivant la matière employée, on opère la fusion de ce mélange en maintenant la fusion au rouge sombre pendant le temps suffisant, suivant la richesse du produit, de une heure à 10 heures.

#### (1) Note de la Rédaction

A la demande d'un grand nombre de lecteurs, l'administration de la *Revue de chimie industrielle* a décidé de publier tous les mois un certain nombre de brevets *in extenso*, parmi ceux pris le plus récemment.

Cette publication n'implique à aucun point de vue une appréciation de la Rédaction.

N. CH.

On procède ensuite au lavage méthodique complet du produit calciné.

Les matières non dissoutes renferment environ les trois quarts de l'acide phosphorique à l'état de phosphate bicalcique soluble.

Le liquide clair siphonné contient l'autre quart de l'acide phosphorique, du phosphate tricalcique employé, à l'état de phosphate de soude en solution, dont on précipitera l'acide phosphorique : par la *chaux* pour obtenir du phosphate de chaux bicalcique, soluble dans le citrate d'ammoniaque, ou par la *dolomie* pour obtenir un précipité de phosphate double de chaux et de magnésie.

Le liquide surnageant (solution de soude caustique) ainsi régénéré sera employé, après concentration, aux opérations successives.

#### Procédé pour produire des préparations albumineuses solubles dans l'eau

Par la Société BAUER et Cie

En produisant des préparations albumineuses solubles dans l'eau, on rendait ordinairement l'albumine, — la caséine par exemple, — soluble dans l'eau à l'aide d'un alcali libre ou d'un carbonate alcalin. On a trouvé que l'on pouvait aussi atteindre le même but en faisant agir, dans certaines conditions, sur les albumines, telles que la caséine animale et végétale, ou un albuminate alcalin, les sels alcalins d'acides phosphoriques déterminés, combinés organiquement, et obtenir également comme résultat des préparations albumineuses solubles dans l'eau.

Parmi ces sels (particulièrement les sels alcalins) on emploie deux groupes de phosphates combinés organiquement :

1. Le groupe des acides phosphoglycériques substitués des acides gras, tel que l'acide monostéarylophosphoglycérique et distéarylophosphoglycérique, l'acide monopalmitoylophosphoglycérique et dipalmitoylophosphoglycérique et l'acide monooléylophosphoglycérique et dioléylophosphoglycérique.

2. Le groupe des acides phosphoriques substitués des hexites, comme les acides mannitophosphorique, dulcitolphosphorique et sorbitophosphorique.

On obtient l'acide palmitoylophosphoglycérique et oléylophosphoglycérique de la même manière que l'acide stéarylophosphoglycérique (pour la préparation, voir ci-après).

On obtient l'acide dulcitolphosphorique et sorbitophosphorique comme l'acide mannitophosphorique [pour la préparation, voir : Portes et Prunier, *Journal de Pharmacie et de Chimie* (6), p. 15, 457, et Carré, *Comptes rendus* 136 (1903) 306].



Pour produire les nouvelles préparations, on opère à peu près de la manière suivante :

Exemple :

On réunit en suspension aqueuse ou alcoolique et mélange bien 95 parties de caséine avec 10 parties d'une solution à 20 0/0 de distearyloglycérophosphate disodique (pour la préparation, voir Hundeshagen, *Journal für praktische Chemie* (2), p. 28. 240 et suiv.), après quoi on amène le mélange à siccité à la plus basse température possible (de préférence dans le vide).

Le mode de préparation des autres combinaisons est absolument identique.

Au lieu d'alcool, on peut aussi employer d'autres liquides indifférents, tels que l'éther, l'acétone, etc.

La caséine (tant animale que végétale) peut aussi être remplacée par un albuminate alcalin.

Le principe de l'invention a été exposé sous une forme précise dans la description qui précède. Il est bien entendu, toutefois, qu'elle n'est pas limitée aux données particulières de l'exemple ci-dessus ; on peut les faire varier diversement sans modifier le principe qui consiste généralement à rendre solubles dans l'eau les matières albumineuses susmentionnées en les combinant avec les sels — de préférence les sels alcalins — des acides phosphoriques combinés organiquement, énumérés plus haut.

#### Procédé de préparation d'oxyde de bismuth colloïde

Par KALLE

La présente invention concerne un procédé de préparation de certains produits contenant l'oxyde de bismuth à l'état colloïde, qui se dissolvent très nettement déjà dans l'eau froide. La présence du bismuth y contenu ne peut pas être démontrée sans destruction préalable de la molécule ; l'hydrogène sulfuré ne donne pas de précipité, mais uniquement une coloration brune.

Ces nouveaux produits à base d'oxyde de bismuth colloïde ont des propriétés très précieuses ; leur préparation peut être faite d'une manière générale, suivant l'une ou l'autre des deux méthodes suivantes :

a) On ajoute une solution de nitrate de bismuth à des solutions d'acide protalbinique ou lysalbinique ou d'albumose sodée (voir les brevets allemands n<sup>os</sup> 129.031 et 133.587) ; les précipités ainsi obtenus sont rendus alcalins à l'aide de lessive de soude étendue, puis dialysés à l'eau, jusqu'à ce que tous les produits inorganiques se trouvent enlevés. On concentre alors le résidu dans le vide.

b) Le composé d'albumine et de bismuth, dit bismuthose, décrit dans le brevet allemand n<sup>o</sup> 117.269 est chauffé à environ 90° C. avec de la lessive de soude étendue et la masse de réaction obtenue est ensuite dialysée à l'eau et apprêtée comme précédemment.

La préparation des nouveaux composés en question ressortira clairement des exemples suivants :

*Exemple I.* — On prend 140 cm<sup>3</sup> d'une solution de nitrate de bismuth par exemple dans la glycérine (50 gr. de nitrate dissous dans 200 cm<sup>3</sup> de glycérine) on l'étend d'un peu d'eau et on l'ajoute à une solution de 100 gr. de lysalbinale de sodium dans 2.000 cm<sup>3</sup> d'eau. Le précipité qui se sépare est amené en dissolution avec une petite quantité de lessive de soude pure à 20 p. 100 ; il se produit une réaction fortement alcaline et à ce moment on dialyse jusqu'à enlèvement complet de tout l'acide nitrique et de la lessive de soude libre. Le contenu du dialyseur est concentré dans le vide jusqu'à dessiccation et le produit ainsi obtenu renferme environ 11 p. 100 de bismuth. Ce produit se présente sous forme d'une poudre claire, allant du jaune au jaune-brun, qui se dissout avec une très grande facilité dans l'eau, même à froid, en lui communiquant une coloration jaune.

Si, dans l'exemple précédent, on emploie une quantité double de solution de nitrate de bismuth, on obtient un produit contenant de 20-22 p. 100 de bismuth. Les colloïdes d'oxyde de bismuth s'obtiennent également en utilisant l'acide protalbinique ou un mélange d'acides protalbinique et lysalbinique ou bien l'albumose sodée.

*Exemple II.* — En ayant soin de bien agiter on mélange 400 grammes du composé d'albumine et de bismuth (bismuthose) du brevet allemand n<sup>o</sup> 117.269 et 1.350 litres d'eau ; à ce mélange on ajoute 0,250 kg. de lessive de soude de 35 p. 100 de Na OH, exempte de fer, puis en malaxant bien on chauffe à 60° C., la masse quelque peu épaissie.

En continuant à agiter on élève graduellement la température à 80° C., éventuellement 90° C., on laisse déposer, on filtre et on dialyse la masse filtrée ; puis on traite comme dans l'exemple précédent. Le colloïde préparé de cette manière, à part une coloration un peu plus foncée, présente les mêmes propriétés chimiques et physiologiques.

#### Acide biphenol-monocarbonique, ou acide paraoxyphénylsalicylique, ses sels et dérivés, et son procédé de fabrication.

Par M. Jean FAURE

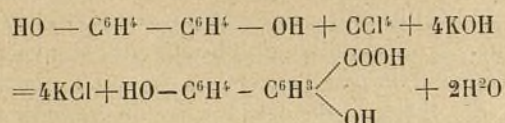
La présente invention a pour objet un nouvel acide



organique ainsi que ses sels et dérivés, et son procédé de fabrication.

La production de cet acide, qu'on peut nommer acide biphénol-monocarbonique ou biphényldiolméthyloïque ou paraoxyphénylsalicylique, est basée sur l'action du tétrachlorure de carbone sur le parabiphénol en présence d'un alcali.

La réaction qui lui donne naissance est la suivante :



Pour préparer ce nouveau produit, on peut employer par exemple le procédé suivant :

On prend :

Parabiphénol.....	75 grammes ;
Lessive de soude..	80 centimètres cubes ;
Eau distillée.....	500 centimètres cubes.

On mélange la lessive de soude et l'eau distillée et dans cette liqueur on dissout par agitation le parabiphénol. Lorsque ce résultat est atteint, on répartit la solution en deux ballons d'un litre munis d'appareils à reflux. On chauffe modérément, puis on ajoute peu à peu 60 grammes de tétrachlorure de carbone préalablement rectifié. Finalement on maintient l'ébullition pendant cent cinquante heures.

Au bout de ce temps, on réunit les contenus d'un certain nombre de ballons et on distille une petite quantité d'eau pour entraîner le tétrachlorure de carbone qui n'a pas réagi.

Le résidu de la distillation contient en dissolution, avec un excès de soude, le biphénol qui n'a pas réagi et le sel de sodium de l'acide auquel la réaction a donné naissance.

On commence par éliminer le biphénol en excès ; on y arrive facilement en faisant passer à reflux dans la liqueur refroidie un courant d'anhydride carbonique qui neutralise l'excès de soude et déplace le parabiphénol de sa combinaison sodique. Celui-ci, très peu soluble dans l'eau, se précipite.

Lorsque la réaction n'est plus alcaline, on essore le dépôt de parabiphénol et on le lave à l'eau. Toutes les liqueurs aqueuses sont ensuite réunies ; celles-ci ne contiennent plus qu'une petite quantité de biphénol, et le sel de sodium de l'acide parabiphénol-monocarbonique.

On additionne ces liqueurs d'un petit excès d'acide chlorhydrique et on épuise à plusieurs reprises à l'éther, qui enlève l'acide libéré et le biphénol en

solution dans l'eau. Les dissolutions éthérées sont ensuite agitées avec une solution de bicarbonate de potassium.

De cette façon, on laisse dans l'éther le biphénol, le bicarbonate alcalin s'emparant seulement de l'acide. L'acide est enfin libéré par l'acide chlorhydrique. Il se dépose sous forme de précipité. On le recueille et on le fait bouillir avec du noir animal en présence d'une grande quantité d'eau ; on maintient l'ébullition pendant dix minutes puis on filtre la liqueur bouillante. Par refroidissement se dépose un précipité encore légèrement coloré ; on le fait cristalliser dans l'alcool étendu bouillant.

Le produit ainsi obtenu n'est pas encore complètement pur. Pour éliminer toute impureté, on peut le transformer en sel de plomb qu'on fait cristalliser et duquel on régénère l'acide en précipitant le plomb par le sulfhydrate d'ammonium.

On dissout l'acide encore impur dans une solution ammoniacale faible, puis on chauffe légèrement pour chasser l'excès d'ammoniaque ; on ajoute peu à peu une solution aqueuse d'azotate de plomb. Les premières portions précipitées sont mises à part ; on recueille celles qui se déposent ensuite, et on les dissout dans l'eau bouillante. Par refroidissement se déposent des cristaux tout à fait blancs. Lorsque ceux-ci ont été lavés et séchés on les délaie dans l'eau distillée, puis, après avoir ajouté un petit excès de sulfhydrate d'ammonium, on porte à l'ébullition. On sépare par filtration le sulfure de plomb formé, et on décompose l'excès de sulfhydrate par la quantité nécessaire d'acide chlorhydrique.

Après ébullition et nouvelle filtration, on acidule par un excès du même acide minéral la liqueur refroidie. L'acide parabiphénolcarbonique libéré de son sel ammoniacal se dépose à peu près incolore. On le redissout par ébullition, puis on l'abandonne au refroidissement lent.

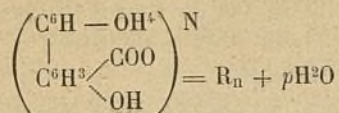
On obtient alors des cristaux qui pour être tout à fait purs exigent encore plusieurs cristallisations dans l'alcool aqueux.

L'acide parabiphénol monocarbonique se présente sous forme de petits cristaux blancs très solubles dans l'alcool chaud, le chloroforme, l'éther, moins dans l'alcool froid et le benzène. Ils fondent à 225°.

Cette dernière propriété entre autres distingue le présent produit d'un corps isomère antérieurement préparé par MM. Schmidt et Schultz, lequel fond à 270°, et est d'ailleurs obtenu au moyen d'un procédé tout différent de celui qui vient d'être décrit.



L'acide parabiphénol-monocarbonique permet d'obtenir facilement des dérivés salins de sodium, de potassium, d'ammonium, de calcium, de magnésium, de zinc, de nickel, de cobalt, de plomb, etc., par réaction de l'acide sur des solutions aqueuses de sels ou d'hydrates de ces métaux. Ces nouveaux sels sont représentés par la formule suivante :



le nombre N correspondant à l'indice  $n$  de quantivalence du radical R, et  $p$  étant un nombre variable.

#### Procédé de fabrication du carbonate de baryte, de la baryte et du bioxyde de baryum.

Par MM. Alfred-Narcisse HELOUIS, Louis MAUCLAIRE et Edouard MEYER

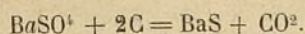
La présente invention a pour objet un procédé de fabrication du carbonate de baryte, de la baryte et du bioxyde de baryum, en prenant comme point de départ le sulfate de baryte naturel. Ce sulfate est mélangé en proportions équivalentaires ou atomiques avec un charbon pulvérisé, et plus particulièrement avec du charbon lourd additionné de 5 à 10 0/0 de brai sec, résine, cellulose ou glucose. Ces matières agglomérantes présentent la propriété de fixer le charbon sur le sulfate de baryte et d'englober toutes ses molécules, ce qui assure une réaction complète de la masse.

Ce mélange bien homogène est introduit dans des cornues analogues aux cornues à gaz ou autres et chauffées au rouge comme pour la fabrication du gaz d'éclairage.

Il se produit ainsi du sulfure de baryum qui est ensuite traité soit par voie sèche, soit par voie humide.

1° Si le sulfure de baryum est traité par voie sèche, on procède comme suit :

Dans la période précitée de formation de ce sulfure de baryum, il se dégage de l'acide carbonique suivant la formule :

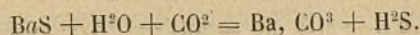


Si au lieu de le laisser perdre, on recueille l'acide carbonique dans un gazomètre, on peut l'utiliser de la manière suivante :

Le sulfure de baryum anhydre est refroidi à l'abri du contact de l'air dans des étouffoirs en tôle ; puis une fois refroidi, on le mouille légèrement et on

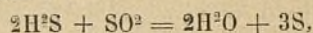
l'étale dans des caisses en tôle ou en fonte semblables à celles employées pour l'épuration du gaz d'éclairage.

On fait alors arriver dans ces caisses l'acide carbonique qui a été recueilli dans le gazomètre ; il se produit du carbonate de baryte artificiel, *presque pur* suivant la formule :

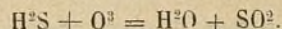


L'hydrogène sulfuré se dégage et peut être utilisé pour faire de la fleur de soufre ou de l'acide sulfureux, ou pour toute autre application industrielle.

Pour la production de la fleur de soufre on utilisera la réaction :



réaction qui se produit dans une solution de chlorure de calcium. Pour réaliser cette réaction, il suffira de brûler un tiers de l'hydrogène sulfuré au contact de l'air, dans des appareils appropriés, et il se transformera en acide sulfureux suivant la formule :



On conduit ensuite deux tiers d'hydrogène sulfuré et un tiers d'acide sulfureux dans une solution de chlorure de calcium et on produit ainsi la fleur de soufre.

On peut également utiliser l'hydrogène sulfuré en le transformant intégralement en acide sulfureux par simple combustion au contact de l'air, suivant les moyens connus qui permettront de recueillir et d'emmagasiner cet acide sulfureux, ou même de le liquéfier pour les emplois industriels.

2° Quand on opère par voie humide, le sulfure de baryum extrait des cornues est versé dans des réservoirs contenant une quantité d'eau convenable pour assurer la dissolution du sulfure de baryum.

Cette eau est maintenue en ébullition au moyen de serpentins de barboteurs de vapeur ou de tout autre mode convenable.

On ajoute à cette solution de sulfure de baryum une quantité convenable d'oxydes métalliques tels que : oxyde de manganèse, oxyde de zinc, oxyde de fer, etc., en proportion suffisante pour s'emparer de tout le soufre du sulfure de baryum.

Il se produit dans cette réaction de la baryte et un sulfure métallique qui se précipite.

Le sulfure métallique peut recevoir toute application industrielle quelconque ou être ramené à l'état d'oxyde pour rentrer dans la fabrication.

La baryte qui reste en dissolution est séparée du



précipité, puis est amenée à l'état anhydre par évaporation de l'eau qui la tient en dissolution. Elle est ensuite transformée en bioxyde de baryum par des procédés économiques connus et notamment par le chauffage de la baryte au rouge naissant dans un courant d'air dont l'oxygène se porte sur la baryte pour former le bioxyde de baryum.

Au lieu de partir du sulfate de baryte naturel, on pourrait partir du carbonate de baryte naturel, ce qui représente, au point de vue économique, un avantage sur le deuxième procédé exposé plus haut, puisqu'on peut ainsi obtenir directement des produits à l'état anhydre.

Il suffira, pour le traitement, d'ajouter au carbonate de baryte 80/0 de charbon et de chauffer ce mélange au rouge sombre pour le transformer en baryte caustique mélange d'une très petite quantité de charbon (1 à 20/0 au plus) qui ne présentera aucun inconvénient pour fabriquer le bioxyde de baryum suivant la méthode décrite plus haut.

#### **Nouveau procédé d'épuration de la résine et de la térébenthine**

Par M. Louis LALANNE

La résine brute, c'est-à-dire la gemme, qui coule directement des incisions faites aux conifères en général, et qui, plus spécialement, est fournie par le pin maritime, etc., est tantôt distillée à cru, et tantôt, au contraire, elle n'est distillée qu'après avoir été transformée en térébenthine, c'est-à-dire après avoir été soumise à une épuration méthodique qui a pour but de la liquéfier et de la débarrasser des matières colorantes, des corps étrangers et de l'eau qu'elle contient naturellement.

Cette transformation préalable de la gemme en térébenthine épurée, anhydre, facilite la distillation, diminue sa durée et permet d'obtenir des essences plus pures et aussi des colophanes supérieures, pâles ou extra-pâles.

Quelles que soient les théories émises par les inventeurs, il est aujourd'hui scientifiquement démontré que tous les systèmes de préparation de la térébenthine ont pour but d'augmenter la différence de densité qui existe entre la résine et l'eau qui, naturellement, lui est intimement mêlée, de faciliter ainsi leur séparation et, partant, de déshydrater la térébenthine et de la débarrasser de toutes les matières colorantes et de toutes les impuretés qu'elle peut contenir.

La préparation de la térébenthine qui, pour être bien conduite, exige un tour de main spécial, ne

réussit pas toujours de la même manière, même entre les mains des spécialistes les plus soigneux et les plus expérimentés.

L'introduction dans la chaudière à térébenthine, soit avant tout chauffage, soit après avoir retiré le feu, des solutions aqueuses de sels alcalins, de concentration déterminée, non miscibles à la résine, augmente la densité de l'eau contenue dans la gemme et, partant, facilite très notablement sa séparation d'avec cette dernière.

Les solutions qui ont été effectivement employées sont : celles de carbonate de soude et celles de chlorure de sodium.

Les solutions dans l'eau de NaCl, dont l'emploi a été repris dernièrement pour opérer la transformation de la résine en térébenthine, ont de tout temps été employées en savonnerie, dans le même but, c'est-à-dire pour obtenir la purification et la décoloration de la résine.

Le carbonate de soude ou le chlorure de sodium en solution donnent des résultats identiques, qu'ils soient employés avant tout chauffage, pendant ce dernier, ou après avoir éteint les feux.

L'emploi de ces solutions offre de graves inconvénients auxquels on remédie absolument par le procédé, objet du présent brevet. C'est-à-dire en employant le NaCl sec anhydre.

Il n'ajoute pas en effet inutilement à la gemme, qui en contient déjà trop, puisqu'on cherche à l'en débarrasser, une notable quantité d'eau qui retarde l'ébullition, prolonge la durée du chauffage et partant, augmente la coloration de la térébenthine et des colophanes, tout en augmentant aussi les frais de chauffage.

Il n'augmente pas encore inutilement la dépense, en nécessitant pour arriver au même résultat, au même degré de concentration de l'eau précipitée, l'emploi d'une plus grande quantité de sel.

L'emploi du nouveau procédé supprime un autre inconvénient, plus grand encore, des solutions alcalines qui est d'ajouter, inutilement aussi, à l'eau de végétation et de constitution absolument pure que contient naturellement la gemme, de l'eau de puits ou, de source chargée de sels de chaux ou de fer qui, à la suite d'un contact plus ou moins prolongé avec les acides de la résine, forment des sels colorés, quelques-uns insolubles dans l'eau qui dénaturent les colophanes pâles, les ternissent et leur enlèvent cette transparence, cette limpidité, cette blancheur caractéristiques des colophanes produites par la dis-



tillation des belles térébenthines absolument anhydres, très bien épurées.

C'est en se basant sur ce principe que la dissolution d'un sel dans l'eau augmente la densité du liquide ainsi obtenu proportionnellement au degré de concentration de la solution que l'inventeur a été conduit, pour éviter tous ces inconvénients, à employer le chlorure de sodium à l'état de sel le plus sec, le plus divisé, le plus anhydre possible, c'est-à-dire à l'état où il a le plus d'affinité pour l'eau et à le mélanger le plus intimement possible à la résine brute, soit très longtemps avant la mise en chaudière, soit immédiatement avant, pendant ou après le chauffage de la gemme.

D'ailleurs, si l'emploi du chlorure de sodium sous forme de sel le plus sec possible doit, en toutes circonstances, être préféré à l'emploi des solutions alcalines dont il supprime tous les inconvénients, le choix du moment où le sel marin doit être introduit dans la gemme n'est pas sans avoir une importance capitale.

A conditions égales d'ailleurs de division et de brassage, le NaCl, aussi sec que possible, mélangé à la résine brute dans les chaudières à térébenthines avant, pendant, ou après le chauffage, donne des résultats identiques, bien que toujours très supérieurs à ceux que procurait l'emploi des solutions alcalines.

Tout au contraire, l'action du chlorure de sodium, NaCl, absolument sec, sur les résines avant tout chauffage (les conditions de division et de brassage restant égales) est d'autant plus active et permet la séparation d'autant plus rapide de l'eau et des impuretés d'avec la térébenthine elle-même, dès qu'on chauffe la masse, que le sel a été mélangé à la résine depuis un temps plus long, huit à dix jours par exemple.

L'adjonction de sel marin bien sec à la résine dans le pot même où elle coule, diminue d'une façon notable son oxydation.

Nous avons remarqué, en outre, que l'eau de constitution de la gemme, qui avait dissous le chlorure de sodium aussi sec que possible était d'autant plus dense, d'autant plus colorée et précipitait, entraînait et retenait d'autant mieux avec elle au fond de la chaudière les matières colorantes acides ou non et toutes les autres impuretés de la résine, que le sel plus divisé avait été mieux mêlé à la gemme.

L'inventeur a encore constaté que c'était aussi lorsque le NaCl, aussi sec que possible, avait été

mélangé intimement à la résine depuis le plus de temps, qu'à résine identique et à quantités égales, les chaudières à térébenthine avaient besoin d'être chauffées pendant le moins de temps, d'où économie de combustible et diminution de coloration.

Le meilleur de tous les résultats obtenus comme qualité et comme quantité de térébenthine absolument anhydre, comme quantité consécutive, supérieure, limpidité, décoloration, des colophanes, comme économie de chauffage et de main-d'œuvre, ont été fournis par des résines dans lesquelles le NaCl, chlorure de sodium, aussi sec et aussi divisé que possible, avait été très intimement mélangé à la résine, dans la barrique même, de huit à dix jours avant d'être transformée en térébenthine.

Le nouveau procédé objet du présent brevet consiste donc à incorporer à chaque barrique de 235 litres de résine par brassage, le plus tôt et le plus intimement que faire se pourra, de 975 grammes à 1 kilogr. 350 gr., suivant la saison, de chlorure de sodium à l'état de sel, aussi sec et aussi divisé que possible, à brasser régulièrement et à porter à 80° ou 85° centigrades.

Ce mélange intime du sel NaCl à la gemme peut être fait dans la forêt au moment même de sa récolte et de sa mise en barrique ou en barrique, dès son arrivée en barrique à l'usine ou bien encore avant, pendant ou après le chauffage de la térébenthine dans des chaudières couvertes ou non.

La quantité de NaCl à employer devra varier avec la quantité d'eau de végétation ou de pluie naturellement et intimement mêlée à la gemme, pour se rapprocher le plus possible d'une solution de 60/0 de chlorure de sodium.

Ce système présente les avantages suivants :

1° Suppression de l'eau inutilement ajoutée avec les solutions.

2° Economie de chlorure de sodium.

3° A quantité égale de NaCl, densité plus considérable de l'eau précipitée plus sûrement.

4° Térébenthinisation plus sûre et plus rapide mise à la portée de l'ouvrier le plus inexpérimenté.

5° Economie de chauffage, coloration moins grande de la térébenthine et des colophanes.

6° Suppression absolue des produits colorés, que les sels de fer contenus dans l'eau des puits des solutions forment avec les acides de la résine et que l'on retrouve ensuite dans les colophanes.

7° Décantation possible de la totalité de la térébenthine anhydre et épurée sans troubler la masse.



Augmentation considérable du rendement en colophanes pâles. Suppression presque complète des résidus de fabrication du grepp et des brais.

8° La pureté des térébenthines ainsi obtenues permet de les filtrer avec les filtres les plus fins, c'est-à-dire de les débarrasser des impuretés les plus fines et par conséquent d'obtenir des colophanes plus pâles, plus blanches et plus brillantes que par tout autre procédé.

## Séparateur magnétique

### « Knowles New Century »

Les métallurgistes américains ont depuis quelques années tourné leur regard vers certains minerais complexes, jusqu'à ces derniers temps fort peu exploités par suite des difficultés nombreuses que rencontraient les propriétaires des mines pour obtenir une séparation avantageuse des différents métaux constituant ces gisements. Le lavage dans les jigs a bien permis d'obtenir quelques résultats, mais c'est à la séparation magnétique que l'on s'est adressé. Comme traitement préliminaire le lavage et le grillage ont été utilisés notamment dans le cas des mélanges de sulfures de zinc, de plomb, que l'on rencontre dans la région montagneuse de Rocky, dans le district de Wisconsin sud occidental, et dans une certaine zone du pays de Joplin, de Missouri et Kansas.

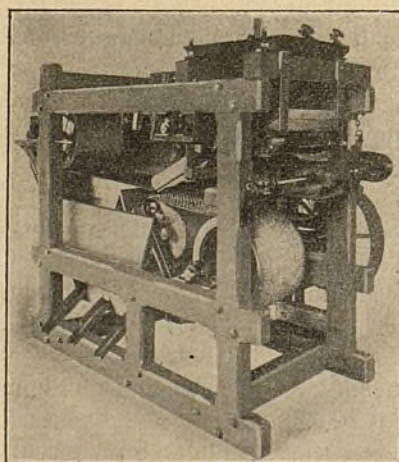


Fig. 1.— Séparateur magnétique « Knowles New Century ».

De très grands perfectionnements ont été portés dans l'utilisation du champ magnétique dans les séparateurs en vue du traitement métallurgique et

parmi les séparateurs actuellement en service, le trieur « Knowles New Century » construit par l'« American Concentrator Company » de Joplin paraît devoir donner un rendement économique.

Il mérite une description détaillée au point de vue des dispositions prises pour son fonctionnement régulier et automatique.

Le schéma (fig. 2) donne une idée nette de ce séparateur : A et B sont les pièces polaires en acier fondu ayant leurs faces inférieures planes, inclinées l'une sur l'autre et de polarité contraire.

C et D, tambours en bois autour desquels se meut dans le sens de la flèche une courroie spéciale. Cette courroie porte d'un bout à l'autre sur la face qui est en contact avec les tambours des rivets en acier doux.

Une contrevirure *d*, avec ses bords relevés dentelés est faite à l'extrémité des rivets qui font saillie à l'extérieur sur toute la longueur de la courroie et qui sont rivetés vers le bas. Il y a environ 300 rivets par chaque 0 mq. 0929 cmq. E trémie pour l'alimentation automatique du minerai provenant d'un magasin situé au-dessus du séparateur.

G est une auge à secousse placée au-dessus de l'orifice du fond de la trémie réglé par la planchette F. On obtient ainsi une distribution uniforme sur le fond du châssis à secousses H, lequel est suspendu par des tiges de ressorts en chêne et s'étend entièrement au-dessous de la face plane de l'aimant supérieur A. Il finit en *z*, point où les deux pièces polaires se trouvent le plus rapproché l'une de l'autre. Il se tient en tout point au-dessus de la ligne neutre XY.

Q est un arbre horizontal sur lequel est claveté un disque avec quatre pièces polaires S à l'intérieur desquelles et tournant avec l'arbre, est placée une bobine de fil de cuivre. Concentriquement, mais non claveté à l'arbre, se trouve un autre disque avec quatre pièces polaires extérieures R. L'arbre tourne dans le sens de la flèche et le courant électrique parvient à la bobine au moyen de bagues fixées sur l'arbre.

Il est à remarquer que les pièces polaires extérieures ont une tendance de tourner avec les pièces polaires intérieures dans le sens de la flèche, par le fait que l'appareil devient un aimant rotatif, quand il est excité électriquement : les pièces polaires, naturellement se suivant l'une après l'autre, tourneraient ainsi indéfiniment s'il ne se présentait une résistance qui provient du mouvement saccadé fourni au châssis d'alimentation H. La pièce polaire supérieure R est réunie par une étroite pièce de chêne et



attachée à la partie inférieure du châssis à secousses H en L. La pièce polaire inférieure opposée à R c'est-à-dire T a, attachée à elle, une tige fixée dans une traverse fixe M avec un ressort en spirale N muni d'un écrou qui permet d'en régler la tension.

Quand l'arbre Q avec ses quatre pièces planes intérieures tournent dans le sens de la flèche, les pièces polaires extérieures suivent le même mouvement poussant le châssis à secousses contre la machine jusqu'à ce que la compression du ressort N soit plus grande que la force due à l'attraction des pièces po-

laires intérieures par les pièces polaires extérieures. A cet instant celles-ci reviennent rapidement en arrière dans la direction opposée à celle de la flèche jusqu'à ce que la pièce polaire R rencontre S, quand elle aura été ramenée de nouveau en avant et cela quatre fois durant chaque révolution. Le châssis à secousses reçoit ainsi un mouvement lent en avant et un rapide en arrière. La bobine magnétique dans l'aimant rotatif est mise en série avec bobine de l'aimant principal excitant les pièces polaires A et B.

Pour arrêter l'alimentation, il suffit d'abaisser la

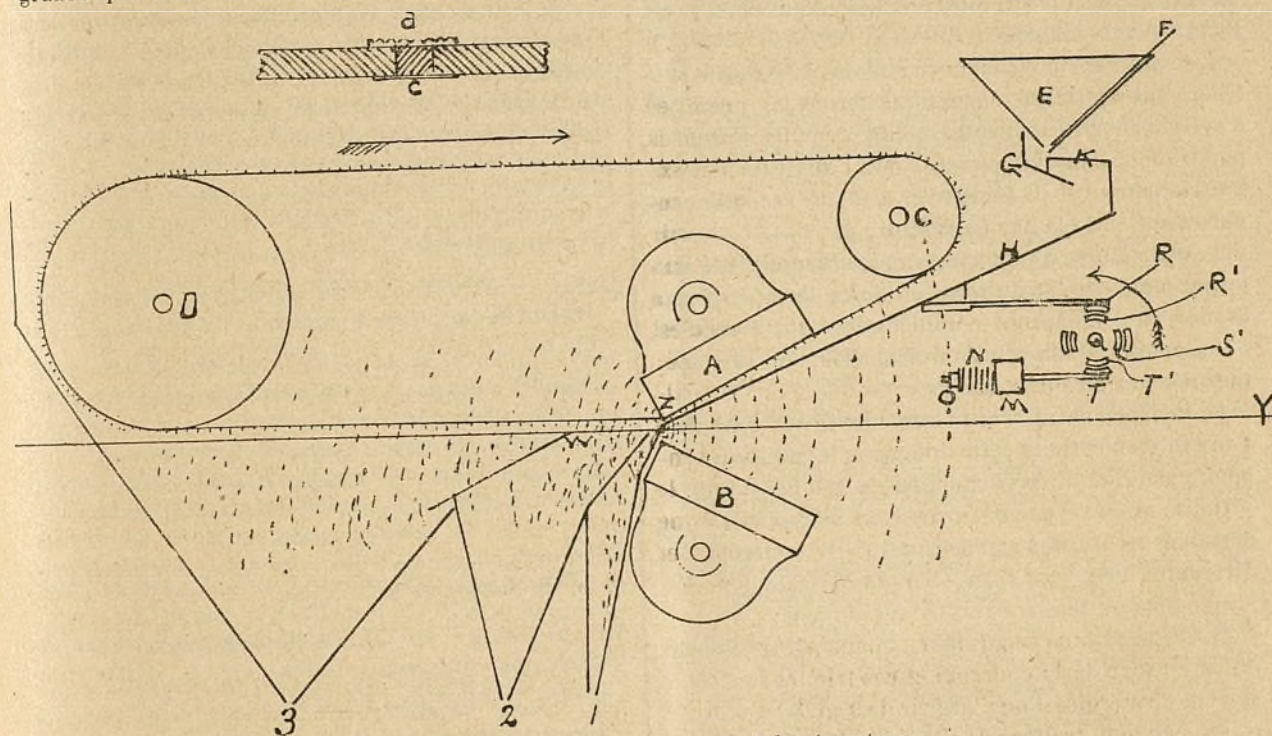


Fig. 2. — Schema du fonctionnement du séparateur.

planchette et s'il arrivait un accident à la dynamo ou dans l'enroulement des fils de l'aimant principal de sorte que les pièces polaires ne soient plus excitées et ne donnent pas une séparation complète l'alimentation s'arrête sur le champ d'une façon automatique.

Au moyen de la lame K formant liaison, l'auge G possède le même mouvement à secousses que le châssis d'alimentation H.

Quand le courant électrique parcourt les bobines des aimants principaux, l'on remplit la trémie d'alimentation A avec le mélange de minerais à séparer. La ligne de forces comprise entre les deux pièces polaires, suivant les lois bien connues du magnétisme sera très condensée au point z et l'intensité décroîtra dans chaque direction à partir de ce point, c'est-à-dire que lorsque le minerai descend sur le châssis

d'alimentation H, il pénètre dans un champ magnétique croissant graduellement d'intensité et toujours ainsi jusqu'à ce qu'il arrive au point z où le champ possède son intensité maxima.

La courroie portant les rivets en acier doux et se mouvant dans le sens de la flèche à une vitesse de 61 mètres à la minute vient en contact avec la face inférieure de la pièce polaire A. Un rouleau, ingénieusement lubrifié, se trouve en z pour empêcher l'usure excessive qui résulterait de l'angle fait par la courroie avec l'horizon, lorsque celle-ci se dirige vers le tambour D.

Lorsque les rivets en acier de la courroie approchent des pièces polaires A et subissent l'influence des lignes de force émanant de l'aimant, ils deviennent induits et constituent des aimants secondaires.



La partie fortement magnétique du mélange de minéral descendant sur le châssis à secousses H abandonne malgré son poids celui-ci et s'attache aux extrémités dentelées du rivet *d* et comme la partie magnétique tombe de la trémie et arrive en un point où l'intensité du champ est suffisante pour la soulever, les particules s'attachent instantanément aux aimants induits, les particules de moindre susceptibilité magnétique n'étant pas attirées jusqu'à ce que le point *z* soit atteint, la partie non magnétique restant dans le châssis H tombe à l'extrémité de celui-ci au point *z* dans le premier compartiment d'où il est extrait par la manche 1.

Les minerais moyens ou particules présentant une légère susceptibilité magnétique seront les premiers à se détacher des aimants induits, car ils entrent à partir de *z* dans un champ dont l'intensité décroît graduellement et ils tomberont dans le second compartiment et de là par l'ouverture 2.

Les particules d'une très grande susceptibilité resteront attachées aux aimants induits de la courroie et ne s'en détacheront complètement que lorsqu'ils s'éloigneront de *z* suffisamment pour perdre leur induction et être démagnétisés.

La distance entre *z* et le tambour D est d'environ 1 m. 40 et sur toute cette longueur le minéral magnétique s'écoule de la courroie en une fine pluie.

On ne se sert d'aucune brosse au tambour D pour détacher les parties magnétiques de la courroie. La division W peut être changée à volonté selon que l'on désire plus ou moins de minerais moyens.

La capacité de ce séparateur dépend naturellement de la largeur de la courroie et ces trieurs sont faits avec des courroies d'une largeur de 0 m. 30 à 0 m. 90 et ils peuvent traiter avec succès par 0 m. 025 de courroie et par heure de 22 tonnes à 37 tonnes, suivant le caractère du minéral à séparer.

LÉONCE FABRE,  
Ingénieur-chimiste,  
Licencié ès sciences.

## REVUE DES PÉRIODIQUES FRANÇAIS & ÉTRANGERS

**Oxydation de l'acide oléique par le permanganate de potassium en présence de faibles quantités d'alcali**, par D. HOLDE et J. MARCASSON (*D. Chem. Ges. Ber.*, 1903, 2.657).

Les auteurs ont entrepris l'oxydation de l'acide oléique par le permanganate en solution alcaline telle que la quan-

tité de lessive employée (40 cc. à 15 0/0 pour 30 gr. d'acide oléique) corresponde exactement à la neutralisation de l'acide oléique. Dans ces conditions ils obtinrent à côté de composés non déterminés, un composé prédominant reconnu pour un acide cétooxystéarique, fondant à 63°-64°, et auquel, en admettant la formule de constitution de Baruch pour l'acide oléique, les deux formules suivantes comme possibles :  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)^7\text{COCH}(\text{OH})(\text{CH}_2)^7\text{CO}_2\text{H}$  ou  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)^7\text{CH}(\text{OH})\text{CO}(\text{CH}_2)^7\text{CO}_2\text{H}$ , par traitement de cet acide oxykétonique à froid, par un peu plus que la quantité théorique d'acide chromique en solution dans l'acide acétique cristall. (1 gr. de l'acide dissous dans 20 cc. d'acide acétique crist. par 0 gr. 25 d'acide chromique dans 20 cc. d'acide acétique crist., additionné petit à petit), ils obtiennent l'acide dikétonique  $\text{C}^{18}\text{H}^{32}\text{O}^4$ , identique avec l'acide oxystéarique obtenu par Overbeck et Hazura par un autre moyen. Ce composé est de coloration jaune, difficilement soluble à froid dans l'alcool à 96°, fusible à 83°-84°. Les auteurs étudient ensuite la formation de cet acide oxykétonique, sans toutefois conclure, leurs essais étant poursuivis dans cet ordre d'idées.

**Dosage volumétrique du potassium à l'état d'hyposulfite double de bismuth et de potassium**, par KÜSTER et GRÜTERS (*Zeit. anorg. Chem.*, 1903, 325).

Selon les auteurs, la méthode de Carnot (*Comptes Rendus*, 1878, 480) pour le dosage du potassium est inexacte et inutilisable, les résultats obtenus étant erronés.

La concentration et la quantité d'alcool ajouté exercent surtout une fâcheuse et sensible influence, et même toutes choses égales, les essais parallèles ont fourni des résultats différents. Le précipité a une composition irrégulière, provenant de causes non contrôlables.

**Sur le dosage de l'acide phosphorique libre et dans les superphosphates**, par A. HERZFELDER (*Landw. Versuchsst.*, 1903, 471).

L'auteur ayant essayé les méthodes proposées pour le dosage de l'acide phosphorique libre dans les superphosphates, les a trouvées toutes inexactes. Il a donc élaboré un procédé rapide et exact, qui repose : 1) sur la facile solubilité de l'acide phosphorique libre dans l'éther, tandis que les phosphates *y* sont insolubles ; 2) sur la réaction neutre des phosphates monobasiques sur le méthylorange, tandis que les phosphates dibasiques présentent une réaction alcaline car même si à l'état pur, ils subissent une dissociation partielle. Le mode opératoire proposé est le suivant : on épuise pendant 10 heures à l'éther anhydre 1 gr. de matière finement pulvérisée, en opérant dans un appareil Soxhlet. L'éther est distillé, le résidu repris trois fois par 20 cc. d'eau et recueilli sur un filtre taré. Pour le lavage du filtre on se sert d'eau légèrement colorée avec du méthylorange et continue le lavage tant que la coloration rouge est perceptible. Le filtrat est titré avec de la soude normale. Le nombre de centimètres cubes employés multiplié par 7,1 donne directement le pourcentage de l'acide

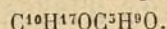


libre. Au cas où la quantité de lessive employée n'excéderait pas 0,5 cent. cubes, c'est-à-dire que la teneur en acide phosphorique libre ne dépasserait pas 3,550/0, il est recommandé de refaire l'essai sur une quantité plus grande. Pour vérifier si c'est l'acide libre seul qui s'est dissous et non un peu d'acide combiné, on poursuit le titrage en présence de phénolphthaléine jusqu'à persistance de la coloration rouge. Si l'acide libre est entré seul en solution, la différence des deux titrages ne dépasse pas 0,05 cc.

Les essais effectués sur 15 superphosphates d'après des méthodes différentes ont démontré que la solution alcoolique ne convient ni par les méthodes volumétriques, ni par les méthodes pondérales au dosage de l'acide phosphorique libre. Par contre, l'auteur croit être arrivé à la conclusion, que les solutions éthérées n'entraînent à côté de l'acide libre, que des traces d'autres composés et que cette méthode est plus précise que les autres méthodes employées à ce jour. Les travaux ultérieurs ont démontré à l'auteur que les supersphosphates français et anglais sont beaucoup plus riches en acide phosphorique et il est d'avis que la fixation d'un maximum de teneur en acide libre serait utile et devrait être mentionné dans les transactions en même temps que l'acide phosphorique soluble.

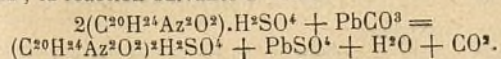
**Bornyval**, par. P. SIEDLER (*Pharm. Ztg.* 1903, 772)

Sous ce nom, la maison Riedel, de Berlin, fabrique synthétiquement l'isovalérienat de bornéol, éther qui existe dans l'huile essentielle de valériane. C'est un liquide blanc d'eau, aromatique, d'une odeur faiblement valérianique, soluble en toutes proportions dans l'alcool et l'éther, insoluble dans l'eau, bout vers 255°, répondant à la formule :



**Essai du bisulfate de quinine d'après les méthodes de Koerner et de Hesse**, par P. BIGINELLI (*Boll. Chim. Farmac.*, 1903, 209).

Pour appliquer les méthodes de Koerner et de Hesse à l'essai du degré de pureté d'autres sels de quinine que le sulfate de quinine, il faut d'abord convertir le sel à essayer en sel basique par traitement par le sulfate de sodium. Comme par ce traitement, il se forme par double décomposition un sel alcalin (par exemple le chlorure de sodium avec le chlorhydrate de quinine), qui modifie la solubilité du sulfate de quinine formé, la méthode conduit à des résultats erronés, confirmés par les essais de l'auteur. En essayant le bisulfate de quinine, on peut éviter toutes les erreurs, en traitant la solution par le carbonate de plomb ; la réaction suivante a lieu :



Comme on considère la teneur de 2 gr. de sulfate de quinine en quinine de 1 gr. 657 et que cette teneur en alcaloïde correspond à 2 gr. 162 de bisulfate de quinine anhydre, il y a lieu de procéder dans la pratique ainsi qu'il

suit : on pèse  $2,162 \times \frac{100}{100 - a}$  gr. de bisulfate de quinine,

le mélange dans un mortier avec 1 gr. 5 de carbonate de plomb pur et 20 cc. d'eau distillée. Lorsque la réaction est terminée on traite 5 cc. de filtrat par de l'ammoniaque, suivant les indications de Koerner. Dans le procédé de Hesse, on n'emploie que la moitié du bisulfate de quinine indiqué. Dans la formule ci-dessus, la lettre *a* indique la teneur en eau du sulfate de quinine essayé.

**Epuration des jus sucrés par l'aluminat de baryte en sucrerie**, par F. DUPONT (Congrès des chimistes de sucrerie et distillerie, de Reims, 23 juillet 1903).

L'auteur termine sa très intéressante communication sur les avantages de l'emploi en sucrerie de l'aluminat de baryte sur le travail ordinaire de la double carbonatation :

1) Augmentation moyenne de 1°,5 dans la pureté des jus ;

2) Augmentation de 0 à 1,5 dans le quotient salin.

Cette épuration correspond en moyenne à une augmentation de rendement en sucre de 0,30 p. 100 du poids de la betterave ;

3) Suppression ou élimination des sels de chaux ;

4) Réduction de 50 p. 100 sur la quantité de chaux habituellement employée et possibilité de supprimer la deuxième carbonatation ;

5) Décoloration sensible des jus et sirops ;

6) Grande facilité de filtration ;

7) Suppression des incrustations de l'appareil d'évaporation ;

8) En sucrerie de cannes spécialement, possibilité de filtration rapide et de défécation dans la batterie de diffusion.

**Analyse des gaz au moyen de l'amiante palladié**, par BRÜNCK (*Zeit. f. Angew. Ch.* 1903, 695).

L'auteur confirme les résultats de Winkler dont il a constaté l'exactitude dans l'analyse de certains mélanges gazeux et conteste les conclusions de Charitschkow qui a nié la valeur de cette méthode. Son intérêt réside surtout dans la séparation de l'hydrogène et du méthane, les autres gaz étant éliminés par voie d'absorption. L'auteur recommande de n'employer dans le procédé de Winkler que de l'air atmosphérique et non de l'oxygène pur, avec lequel il est impossible d'éviter une combustion au moins partielle du méthane présent. Son emploi ne s'impose qu'en présence de gaz très dilués. Il faut opérer sur 25 cc. du mélange gazeux et ne chauffer légèrement l'amiante palladié qu'à l'extrémité par où est admis le gaz, dont le courant doit être suffisamment lent, afin que l'extrémité chauffée de l'amiante soit seule légèrement incandescente. Dans ces conditions l'hydrogène seul est brûlé et le méthane reste inattaqué.

**Importance de l'électrochimie dans la chimie organique industrielle**, par BUCHNER (*Zeitschr. f. Elektrochemie*, 1903, 728).

Les substances organiques sont en beaucoup de cas



mauvais conducteurs ou lorsqu'elles sont décomposées par le courant, elles engendrent des produits complexes sans valeur aucune. Les procédés électrolytiques où un des produits de l'électrolyse d'une substance inorganique doit réagir sur une substance organique sont employés plus fréquemment (chloruration de l'acide acétique, oxydation de la phthalimide en acide anthranilique à l'anode dans l'électrolyse du chlorure de sodium; oxydation électrolytique du sulfate de chrome en acide chromique dans la préparation de l'alizarine, etc.). De semblables réactions présentent l'avantage sur la préparation et application séparée des substances oxydantes, de ne pas engendrer de déchets, bien plus, tandis que le produit est à une électrode utilisé en vue de la réaction désirée, à l'autre électrode il engendre simultanément un produit de valeur. Les plus importants procédés électrolytiques en usage en chimie organique sont la réduction engendrant les amines, les aminophénols et les hydrazo composés. Une remarquable combinaison de procédés électrolytiques et chimiques a été faite en vue de la réduction du nitrobenzol. En plaçant dans la cellule cathodique une petite quantité d'étain (fer, plomb ou cuivre), la réduction en solution acide se fait très rapidement, l'étain étant alternativement dissous en effectuant la réduction et redéposé à la cathode.

Hober a également constaté, que l'addition de cuivre en poudre dans la cellule cathodique détermine en solution alcaline la réduction des dérivés nitrés en amines, en prévenant la formation des composés intermédiaires tels les azoxy-, azo- et hydrazodérivés.

Cette réaction permet d'utiliser l'hydrogène produit dans l'industrie électrolytique du chlore; ainsi en Allemagne, la production annuelle de 50,000 tonnes de chlorures décolorants électrolytiques entraîne la formation de 500 tonnes d'hydrogène, susceptible de produire 9.000 tonnes d'aniline par le procédé ci-dessus, ce qui correspondrait en définitive à une notable économie d'énergie.

#### Examen de l'éther anesthésique, par W. WOBBE (Chem. Centr. 1903, 458)

Selon l'auteur, l'éther pur destiné à l'anesthésie, doit répondre aux conditions suivantes :

- 1) La densité à 15° doit être comprise entre 0,718 et 0,720;
- 2) Le point d'ébullition doit être compris entre 34° et 35° C ;
- 3) L'éther doit être complètement indifférent à l'égard du réactif de Nessler, c'est-à-dire exempt d'alcool éthylique et d'aldéhyde ;
- 4) 20 cc. d'éther agités avec 5 cc. de solution alcaline de nitrate d'argent (8 gr. de nitrate d'argent dissous dans 20 cc. d'eau, additionné de 30 gr. d'une solution d'ammoniaque de densité 0,923 et de 10 gr. d'une solution de soude caustique à 30 0/0) ne doivent donner lieu à aucune réaction, c'est-à-dire exempt d'aldéhyde.
- 5) Si on agite 20 cc. d'éther avec 5 cc. d'une solution récente de ferricyanure ferrique (2 gouttes d'une solution

de chlorure ferrique neutre de densité = 1,280 à 1,282 étendues à 90 cc. et additionnées d'une solution fraîchement préparée de ferricyanure de potassium, goutte à goutte, jusqu'à coloration jaune-paille, et compléter le volume à 100 cc.), la couche aqueuse ne doit acquérir dans l'obscurité, ni une coloration verte, ni une coloration bleue; ce qui démontrera l'absence de peroxyde d'hydrogène.

6) Si on agite 20 cc. d'éther avec 5 cc. d'une solution d'iodure de potassium additionnée de phénolphthaléine (mélange à parties égales d'une solution à 50 0/0 d'iodure de potassium et d'une solution à 1 0/0 de phénolphthaléine), il faut que cette dernière ne rougisce pas, c'est-à-dire qu'il n'y ait en présence ni peroxyde d'hydrogène, ni peroxyde d'éthyle ;

7) Si on évapore 20 cc. d'éther, il faut n'obtenir aucun résidu ;

8) Si on évapore 20 cc. d'éther en présence de 5 cc. d'eau il faut que l'eau résiduelle ne réagisse pas sur le papier de tournesol ;

9) La vapeur de l'éther doit présenter une réaction alcaline avec le papier de tournesol.

La présence de l'eau dans l'éther peut être caractérisée le mieux avec le sodium métallique ou le papier de cobalt.

L'alcool peut être caractérisé par la réaction de l'iodoforme ou l'acétate de rosaniline, ou bien par celle de Lassar Cohu (extraction de l'alcool par agitation avec de l'eau, oxydation en aldéhyde, qu'on caractérise à l'aide du réactif de Nessler).

N. CH.

## BREVETS D'INVENTION

SOMMAIRE DES BREVETS D'INVENTION LES PLUS RÉCEMMENT DÉLIVRÉS.

### FRANCE

#### Produits et procédés chimiques

- 332 980. — 11 juin 1903. Kalle et Cie. — Préparation d'oxyde de bismuth colloïde.
- 328 245. — 5 juin 1903. — Société G. Claude. — Add. Séparation de l'oxygène et de l'azote de l'air liquide.
- 294 306. — 2 juin 1903. — Wegelin. — Add. Fabrication de noir de fumée à l'aide de goudron et autres substances contenant du carbone.
- 333 094. — 12 juin 1903. — Lalbin. — Extraction du soufre par travail continu.
- 333 264. — 22 juin 1903. — Fescourt et Maurin. — Générateur d'oxygène.
- 333 285. — 23 juin 1903. — Delplace. — Fabrication de l'acide sulfurique par les chambres.
- 326 313. — 18 juin 1903. — Kellner. — Add. Fabrication de la cellulose de bois à l'aide du chlore dégagé dans l'électrolyse de chlorures métalliques.
- 333 334. — 24 juin 1903. — Société Bauer et Cie. — Préparations albumineuses solubles dans l'eau.



- 333 306. — 23 juin 1903. — Herrenschmidt. — Condensation des oxydes d'antimoine et produits similaires.
- 333 344. — 24 juin 1903. — De Wilde. — Transformation des phosphates en phosphate bicalcique, sulfate de calcium hydraté et acide carbonique.
- 333 347. — 25 juin 1903. — Martinet. — Procédé pour assimiler la craie phosphatée par un traitement à la soude.
- 333 365. — 25 juin 1903. — Vidal. — Réduction des composés aromatiques nitrosés ou nitrés, déterminant la production d'oxydes ferreux.
- 333 533. — 3 juillet 1903. — Glogner. — Traitement du graphite par l'eau et le pétrole.
- 333 603. — 6 juillet 1903. — Artigue. — Fabrication industrielle de l'oxygène.
- 333 636. — 26 mai 1903. — Ranouille. — Lessive à l'extrait concentré des cendres végétales.
- 333 720. — 10 juillet 1903. — Faure. — Acide biphénol-monocarbonique ou acide paraoxyphénylsalicylique, ses sels et dérivés et sa fabrication.
- 333 724. — 10 juillet 1903. — Hérouis, Maclaïc et Meyer. — Fabrication du carbonate de baryte et du bioxyde de baryum.
- 333 725. — 10 juillet 1903. — Hérouis, Maclair et Meyer. — Fabrication des carbures des métaux alcalins et alcalino-terreux par l'aluminothermie.
- 325 627. — 3 juillet 1903. — Jaubert. — Add. Préparation de l'oxygène.

#### Corps gras. Huiles. Vernis. Parfumerie. Savons.

- 333 251. — 20 juin 1903. — Serve. — Extraction du parfum des fleurs.
- 332 273. — 26 juin 1903. — Poutet et Paul. — Machine automatique à frapper les savons.
- 333 304. — 23 juin 1903. — Berger. — Composition pour bougies, allumettes-bougies, fleur de cire, etc.
- 333 277. — 23 juin 1903. — Schneider. — Fabrication de colles.
- 324 432. — 18 juin 1903. — Hilbert et société Baierische A. G. — Add. Extraction de la gélatine et colle des os.
- 333 558. — 3 juillet 1903. — Lewiak. — Appareil à blanchir et concentrer les huiles végétales.
- 312 786. — 26 juin 1903. — Kremer et Shilling. — Add. Récupération des graisses.
- 333 602. — 6 juillet 1903. — Blume. — Fabrication d'un succédané du vernis. — à l'aide de résinyle.
- 333 630. — 10 juin 1903. — Lalanne. — Epuration des résines et térébenthines.
- 333 652. — 8 juillet 1903. — Société de Ronde-Osborn Co. — Composition pour enlever peintures et vernis.
- 333 671. — 8 juillet 1903. — Bonneville et Cie. — Préparation de produits plastiques moulés à base de zinc pour destinations diverses.
- 333 762. — 11 juillet 1903. — Société anonyme Union A. G. für Chemische industrie. — Enduit protecteur pour réipients de tous genres.

#### Matières colorantes. Couleurs. Encres.

- 328 080. — 10 septembre 1902. — Bardey et Boyeux. — Peintures de tous genres en tous mats.
- 332 884. — 8 juin 1903. — Société l'Industrie chimique à Bâle. — Production de quinonphénolimides (indophénols les plus simples).
- 332 885. — 8 juin 1903. — Société l'Industrie chimique à Bâle. — Nouveaux colorants monoazoïques pour laine.
- 332 926. — 9 juin 1903. — Bayer et Cie. — Colorants nouveaux de la série du triphénylméthane.
- 332 995. — 12 juin 1903. — Armsbruster et Morton. — Fabrication de couleur.
- 328 086. — 15 septembre 1902. — Badische Anilin et Soda Fabrik. — Production de couleurs laine.
- 333 096. — 12 juin 1903. — Société l'Industrie chimique à Bâle. — Production d'un colorant sulfuré (soufre noir, au moyen du dinitrophénol ( $\text{HO} : \text{NO}^2 : \text{NO}^2 = 1 : 2 : 4$ )).
- 333 130. — 17 juin 1903. — Hirschfeld. — Couleurs de peinture et composition.
- 333 144. — 17 juin 1903. — Bayer et Cie. — Préparation d'acides anthraquinones- $\alpha$ -sulfoniques.
- 333 212. — 19 juin 1903. — Nuth, Hold et Ruegg. — Préparation de nouvelles matières premières et de nouveaux colorants azoïques.
- 333 257. — 22 juin 1903. — Armsbruster et Morton. — Fabrication de couleur.
- 333 258. — 22 juin 1903. — Armsbruster et Morton. — Couleur et procédé de fabrication.
- 328 092. — 22 septembre 1902. — Compagnie parisienne de couleur d'aniline. — Fabrication de nouveaux dérivés du phénol et de matières colorantes insolubles dans l'eau qui en dérivent.
- 321 626. — 19 septembre 1902. — Société A. G. für Anilin Fabrikation. — Add. Production de nouveaux colorants polyazoïques.
- 329 079. — 29 juin 1903. — Malzac. — Add. Appropriation à la peinture des sels de zinc extraits directement par précipitation des minerais de zinc.
- 333 588. — 6 juillet 1903. — Fieux et Meynet. — Nouveau blanc pour peintures, mastics, enduits.

#### ANGLETERRE

##### Produits et procédés chimiques

- 8 722. — 27 avril 1901. — Gans. — Traitement de la levure.
- 8 777. — 29 avril 1901. — Davies. — Préparation de levure pulvérulente pure.
- 8 942. — 1<sup>er</sup> mai 1901. — Saatmann. — Appareil à sécher les phosphates.
- 8 995. — 1<sup>er</sup> mai 1901. — Bente. — Extraction de la suie et poix du goudron.
- 9 133. — 2 mai 1901. — Plath. — Appareil à distiller l'acide nitrique.
- 9 259. — 4 mai 1901. — Fallincht. — Composé solide à base de naphte.



- 18 417. — 14 septembre 1901. — Abrey. — Composition plastique isolante à l'épreuve des acides.  
 18 733. — 19 septembre 1901. — Page. — Peroxydes organiques.  
 18 748. — 19 septembre 1901. — Naef. — Appareil à traiter des solides par des liquides et gaz.  
 18 749. — 19 septembre 1901. — Naef. — Appareil à traiter des solides par des liquides.  
 9 398. — 6 mai 1901. — Gutensohn. — Acide picrique.  
 9 492. — 7 mai 1901. — Alwarmekraft Maschinen G. — Vaporisateur pour liquides à bas point d'ébullition.  
 9 570. — 8 mai 1901. Long. — Tablettes de réglisse.  
 9 936. — 14 mai 1901. — Condron. — Composition pour rendre les matériaux imputrescibles.

#### Corps gras. Huiles. Vernis. Parfumerie. Savons.

- 9 392. — 6 mai 1901. — Clarkson. — Séparation de l'huile des vapeurs et eau de condensation.  
 9 569. — 8 mai 1901. — Mac Dougall. — Récupération des graisses et huile des vapeurs d'échappement.  
 9 796. — 11 mai 1901. — Berry. — Composition lubrifiante.  
 9 828. — 11 mai 1901. — Ammundsen. — Véhicule de couleur remplaçant l'huile.

### ETATS-UNIS

#### Produits et procédés chimiques

- 709 489. — 23 septembre 1902. — Jaubert. — Fabrication d'alliages de métaux alcalins.  
 709 490. — 23 septembre 1902. — Jaubert. — Procédé pour comprimer le peroxyde de sodium.  
 709 527. — 23 septembre 1902. — Thiesen. — Traitement des gaz par les liquides.  
 709 556. — 23 septembre 1902. — Prott. — Appareil pour disperser les liquides en poussières.  
 709 570. — 23 septembre 1902. — Inkschewerdt. — Fabrication du cyanate de potassium.  
 709 704. — 23 septembre 1902. — Grill. — Séchoir rotatif.  
 709 808. — 23 septembre 1902. — Tone et Carborundum Co. — Fabrication d'objets en carborundum.  
 709 846. — 23 septembre 1902. — Young et Conrad Doersch. — Générateur d'ammoniaque.  
 709 922. — 30 septembre 1902. — Mork, Little, Walker et Chemical Products Co. — Fabrication des éthers de cellulose.  
 710 005. — 30 septembre 1902. — Page. — Fabrication des peroxydes organiques.  
 710 190. — 30 septembre 1902. — Gaertner. — Procédé d'extraction de l'albumine végétale.  
 710 221. — 30 septembre 1902. — Stroh et Osius. — Alambic à ammoniaque.  
 710 461. — 7 octobre 1902. — Hoyt. — Utilisation des sous-produits de la fabrication de l'amidon.

- 718 521. — 7 octobre 1902. — Sainders. — Procédé de fabrication de matière minérale absorbante.  
 710 607. — 7 octobre 1902. — Péterson. — Extracteur centrifuge.  
 710 626. — 7 octobre 1902. — Smith et Blackburn Co. — Séparateur centrifuge.  
 710 648. — 7 octobre 1902. — Wohl. — Préparation du chlore d'acétyle.  
 710 708. — 7 octobre 1902. — Mac Sahné. — Bouteille à médicaments.  
 710 893. — 7 octobre 1902. — Ramage. — Composé chimique peroxyde de terpène.

#### Corps gras. Huiles. Vernis. Parfumerie. Savons.

- 709 530. — 23 septembre 1902. — Wieser et Sulzbach Co. — Fabrication de plaques de métal émaillées.  
 709 544. — 23 septembre 1902. — Hoyt. — Matière adhésive.  
 709 651. — 23 septembre 1902. — Hough. — Ciment adhésif.  
 710 443. — 7 octobre 1902. — Dupont. — Machine pour émailler mécaniquement les baignoires et autres objets.  
 710 806. — 7 octobre 1902. — Rubsam. Machine à mouler les bougies.  
 710 939. — 14 octobre 1902. — Berry. — Pain de savon.  
 711 264. — 14 octobre 1902. — Rotschild. — Appareil distributeur de savon.  
 711 307. — 14 octobre 1902. — Hamilton. — Procédé d'extraction d'huile de poisson.  
 711 403. — 14 octobre 1902. — Klem et Workmann. — Savon antiseptique.  
 711 446. — 14 octobre 1902. — Tharker et Stilwell Bierce Smith Vaile Co. — Appareil séparateur d'huile.

#### Matières colorantes. — Couleurs. — Encres

- 709 954. — 30 septembre 1902. — Bailey et General Lead Co. — Appareil pour la fabrication du blanc de plomb.  
 709 955. — 30 septembre 1902. — Bailey et Union Lead Oil Co. — Fabrication du carbonate de plomb.  
 709 957. — 30 septembre 1902. — Bailey et Union Lead Co. — Fabrication du blanc de plomb.  
 710 059. — 30 septembre 1902. — Julius et Badische Anilin Soda Fabrik. — Matière colorante azoïque brun violet.  
 710 233. — 30 septembre 1902. — Adelsberger et Friedmann. — Couleur pour impression lithographique ou métallographique.  
 710 766. — 7 octobre 1902. — Dollfus et Meister Lucius Bruning. — Colorant bleu.

Le directeur gérant : Bernard TIGNOL.

LAVAL. — IMPRIMERIE PARISIENNE, L. BARNÉOUD & Co.