

REVUE DE CHIMIE INDUSTRIELLE

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

N° 170

TOME XV

FÉVRIER 1904

Préparation du chlorure de radium pur et ses propriétés⁽¹⁾

Par Madame SKŁODOWSKA CURIE

La radioactivité mesurée par la détermination de la conductibilité électrique acquise par l'air sous son influence a démontré que tous les minéraux qui se montrent radioactifs contiennent de l'uranium ou du thorium ; leur activité n'a donc rien d'étonnant, mais l'intensité du phénomène pour certains minéraux est inattendue. Ainsi on trouve des pechblendes (minerais d'oxyde d'urane) qui sont quatre fois plus actives que l'uranium métallique. La chalcopite (phosphate de cuivre et d'urane cristallisé) est deux fois plus active que l'uranium. L'autunite (phosphate d'urane et de chaux) est aussi active que l'uranium. Ces faits étaient en désaccord avec les considérations précédentes, d'après lesquelles aucun minéral n'aurait dû se montrer plus actif que l'uranium ou le thorium.

Pour éclaircir ce point j'ai préparé de la chalcopite artificielle par le procédé de Debray, en partant de produits purs. Ces procédés consistent à mélanger une dissolution d'azotate d'uranyle avec une dissolution de phosphate de cuivre dans l'acide phosphorique et

(1) **Le Radium.** — Par suite d'une erreur typographique le remarquable article paru dans notre précédent numéro a été signé de M. et M^{me} Curie. Son auteur est M. P. Curie ; ce n'est, en somme, qu'une erreur de forme car si le texte est de M. P. Curie, le travail est l'œuvre de la féconde collaboration de M. et M^{me} Curie.

à chauffer vers 50° ou 60°. Au bout de quelque temps des cristaux de chalcopite se forment dans la liqueur.

La chalcopite ainsi obtenue possède une activité tout à fait normale, étant donnée sa composition ; elle est deux fois et demie moins active que l'uranium. Il devenait dès lors très probable que si la pechblende, la chalcopite, l'autunite ont une activité si forte c'est que ces substances renferment en petite quantité une matière fortement radioactive, différente de l'uranium, du thorium et des corps simples actuellement connus. J'ai pensé que, s'il en était effectivement ainsi, je pouvais espérer extraire cette substance du minéral par les procédés ordinaires de l'analyse chimique.

Méthode de recherches. — Les résultats de l'étude des minéraux radioactifs obtenus nous ont engagés, M. Curie et moi, à chercher à extraire de la pechblende une nouvelle substance radioactive. Notre méthode de recherches ne pouvait être basée que sur la radioactivité, puisque nous ne connaissions aucun autre caractère de la substance hypothétique. Voici comment on peut se servir de la radioactivité pour une recherche de ce genre. On mesure la radioactivité d'un produit, on effectue sur ce produit une séparation chimique, on mesure la radioactivité de tous les produits obtenus, et l'on se rend compte si la substance radioactive est restée intégralement avec l'un d'eux, ou bien si elle s'est partagée entre eux et dans quelle proportion. On a ainsi une indication qui peut être comparée, en une certaine mesure, à

celle que pourrait fournir l'analyse spectrale. Pour avoir des nombres comparables, il faut mesurer l'activité des substances à l'état solide et bien desséchées.

Polonium, radium, actinium. — L'analyse de la pechblende, avec le concours de la méthode qui vient d'être exposée, nous a conduits à établir l'existence, dans ce minéral, de deux substances fortement radioactives, chimiquement différentes : le polonium trouvé par nous et le radium que nous avons découvert en collaboration avec M. Bémont (1).

Le polonium est une substance voisine du bismuth au point de vue analytique et l'accompagnant dans les séparations. On obtient du bismuth de plus en plus riche en polonium par l'un des procédés de fractionnement suivants :

1° Sublimation des sulfures dans le vide ; le sulfure actif est beaucoup plus volatile que le sulfure de bismuth ;

2° Précipitation des solutions azotiques par l'eau ; le sous-nitrate précipité est beaucoup plus actif que le sel qui reste dissous ;

3° Précipitation par l'hydrogène sulfuré d'une solution chlorhydrique extrêmement acide ; les sulfures précipités sont considérablement plus actifs que le sel qui reste dissous.

Le radium est une substance qui accompagne le baryum retiré de la pechblende ; il suit le baryum dans ses réactions et s'en sépare par différence de solubilité des chlorures dans l'eau, l'eau alcoolisée ou l'eau additionnée d'acide chlorhydrique.

Nous effectuons les séparations des chlorures de baryum et de radium, en soumettant leur mélange à une cristallisation fractionnée, le chlorure de radium est moins soluble que celui de baryum.

Une troisième substance fortement radioactive a été caractérisée dans la pechblende par M. Debierne qui lui a donné le nom d'actinium (2). L'actinium accompagne certains corps du groupe du fer contenu dans la pechblende ; il semble surtout voisin du thorium dont il n'a pu encore être séparé. L'extraction de l'actinium de la pechblende est une opération très pénible, les séparations étant généralement incomplètes. Toutes les trois substances radioactives nouvelles se trouvent dans la pechblende en quantité absolument infinitésimale. Pour les obtenir à l'état concentré, nous avons été obligés d'entreprendre le traitement de plusieurs tonnes de résidus de minéral d'urane. Le gros traitement se fait dans une usine ;

il est suivi de tout un travail de purification et de concentration. Nous arrivons ainsi à extraire de ces milliers de kilogrammes de matière première quelques décigrammes de produits qui sont prodigieusement actifs par rapport au minéral dont ils proviennent.

Il est bien évident que l'ensemble de ce travail est long, pénible et coûteux (1).

D'autres substances radioactives nouvelles ont encore été signalées à la suite de notre travail. M. Giesel d'une part, MM. Hoffman et Strauss, d'autre part, ont annoncé l'existence probable d'une substance radioactive voisine du plomb par ses propriétés chimiques. On ne possède encore que peu de renseignements sur cette substance (2).

De toutes les substances radioactives nouvelles, le radium est, jusqu'à présent, la seule qui ait été isolée à l'état de sel pur.

Spectre du radium. — Il était de première importance de contrôler, par tous les moyens possibles, l'hypothèse faite dans ce travail, de l'existence d'éléments nouveaux radioactifs. L'analyse spectrale est venue, dans le cas du radium, confirmer d'une façon complète cette hypothèse.

M. Demarçay a bien voulu se charger de l'examen des substances radioactives nouvelles, par les procédés rigoureux qu'il emploie dans l'étude des spectres d'étincelle photographiés.

Le concours d'un savant aussi compétent a été pour nous un grand bienfait, et nous lui gardons une reconnaissance profonde d'avoir consenti à faire ce travail. Les résultats de l'analyse spectrale sont venus nous apporter la certitude, alors que nous étions

(1) Nous avons de nombreuses obligations envers tous ceux qui nous sont venus en aide dans ce travail. Nous remercions bien sincèrement MM. Mascart et Michel Lévy pour leur appui bienveillant. Grâce à l'intervention bienveillante de M. le professeur Suess, le gouvernement autrichien a mis à notre disposition la première tonne de résidu traitée (provenant de l'usine de l'Etat à Joachimsthal en Bohême). L'Académie des Sciences de Paris, la Société d'Encouragement pour l'industrie nationale, un donateur anonyme, nous ont fourni le moyen de traiter une certaine quantité de produit. Notre ami M. Debierne a organisé le traitement du minéral qui a été effectué dans l'usine de la Société centrale de produits chimiques. Cette société a consenti à effectuer le traitement sans y chercher de bénéfice. A tous nous adressons nos remerciements bien sincères.

Tout récemment l'Institut de France a mis à notre disposition une somme de 20.000 fr. pour l'extraction des matières radioactives. Grâce à cette somme nous avons pu mettre en train le traitement de 5 tonnes de minéral. Ce traitement n'est pas encore achevé.

(2) Giesel, *Ber. deutsch. chem. Gesell.*, t. XXXIV, 1901, p. 3775. — Hoffman et Strauss, *Ber. deutsch. chem. Gesell.*, t. XXXIII, 1900 p. 3.126.

(1) P. Curie et Mme Curie, C. R., juillet et décembre 1898.

(2) Debierne, Comptes rendus, octobre 1899 et avril 1900.

encore dans le doute sur l'interprétation des résultats de nos recherches (1).

Les premiers échantillons de chlorure de baryum radifère médiocrement actif, examinés par Demarçay lui montrèrent, en même temps que les raies du baryum, une raie nouvelle d'intensité notable et de longueur d'onde $\lambda = 381 \mu\mu, 47$ dans le spectre ultra-violet. Avec des produits plus actifs, préparés ensuite, Demarçay vit la raie $381 \mu\mu, 47$ se renforcer ; en même temps d'autres raies nouvelles apparurent, et dans le spectre les raies nouvelles et les raies du baryum avaient des intensités comparables. Une nouvelle concentration a fourni un produit, pour lequel le nouveau spectre domine, et les trois plus fortes raies du baryum, seules visibles, indiquent seulement la présence de ce métal à l'état d'impureté. Ce produit peut être considéré comme du chlorure de radium à peu près pur. Enfin j'ai pu, par une nouvelle purification, obtenir un chlorure extrêmement pur, dans le spectre duquel les deux raies dominantes du baryum sont à peine visibles.

Voici d'après Demarçay (2) la liste des raies principales du radium pour la portion du spectre comprise entre $\lambda = 500,0$ et $\lambda = 350,0$ millièmes de micron ($\mu\mu$).

L'intensité de chaque raie est indiquée par un nombre, la plus forte raie étant marquée 16.

λ	Intensité	λ	Intensité
482,63.....	10	460,03.....	3
412,69.....	5	433,35.....	9
469,98.....	3	443,61.....	8
469,21.....	7	434,06.....	12
468,30.....	14	381,47.....	16
464,49.....	4	364,96.....	12

Toutes les raies sont nettes et étroites ; les trois raies 381,47, 468,30 et 434,06 sont fortes ; elles atteignent l'égalité avec les raies les plus intenses actuellement connues. On aperçoit également dans le spectre deux bandes nébuleuses fortes. La première, symétrique, s'étend de 463,40 à 462,19 avec maximum à 462,75. La deuxième, plus forte, est dégradée vers l'ultra-violet ; elle commence brusquement à 446,37, passe par un maximum à 445,52 ; la région du maximum s'étend jusqu'à 445,34 puis une bande

nébuleuse, graduellement dégradée, s'étend jusque vers 439.

Dans la partie la moins réfrangible non photographiée du spectre d'étincelle, la seule raie notable est la raie 566,5 (environ), bien plus faible cependant que 482,63. — L'aspect général du spectre est celui des métaux alcalino-terreux ; on sait que ces métaux ont des spectres de raies fortes avec quelques bandes nébuleuses.

D'après Demarçay, le radium peut figurer parmi les corps ayant la réaction spectrale la plus sensible. J'ai, d'ailleurs, pu conclure, d'après mon travail de concentration, que, dans le premier échantillon examiné qui montrait nettement la raie 3814,7, la proportion du radium devait être très faible (peut-être de 0,02 pour 100). Cependant il faut une activité 50 fois plus grande que celle de l'uranium métallique pour apercevoir nettement la raie principale du radium dans les spectres photographiés. Avec un électromètre sensible, on peut déceler la radioactivité d'un produit quand elle n'est que $\frac{1}{100}$ de celle de l'uranium métallique. On voit que, pour déceler la présence du radium la radioactivité est un caractère plusieurs milliers de fois plus sensible que la réaction spectrale. Le bismuth à polonium très actif et le thorium à actinium très actif, examinés par Demarçay, n'ont encore respectivement donné que les raies du bismuth et du thorium.

Dans une publication récente M. Giesel (1) qui s'est occupé de la préparation du radium, annonce que le bromure de radium donne lieu à une coloration carmin de la flamme. — Le spectre de la flamme du radium contient deux belles bandes rouges, une raie dans le bleu vert et deux lignes faibles dans le violet.

Extraction des substances radioactives nouvelles. — La première partie de l'opération consiste à extraire des minerais durane le baryum radifère, le bismuth polonifère et les terres rares contenant l'actinium. Ces trois premiers produits ayant été obtenus, on cherche pour chacun d'eux à isoler la substance radioactive nouvelle. Cette deuxième partie du traitement se fait par une méthode de fractionnement. On sait qu'il est difficile de trouver un moyen de séparation très parfait entre des éléments très voisins ; les méthodes de fractionnement sont donc tout indiquées. D'ailleurs quand un élément se trouve mélangé à un autre à l'état de trace, on ne peut appliquer au mélange une méthode de séparation parfaite, même en admettant que l'on en connaisse

(1) Tout récemment nous avons eu la douleur de voir mourir ce savant si distingué, alors qu'il poursuivait ses belles recherches sur les terres rares et sur la spectroscopie, par des méthodes dont on ne saurait trop admirer la perfection et la précision.

Nous conservons un souvenir ému de la parfaite obligeance avec laquelle il avait consenti à prendre part à notre travail.

(2) Demarçay, Comptes rendus, décembre 1898 et juillet 1900.

(1) Giesel, *Phys. Zeitschrift*, 15 septembre 1902.

une; on risquerait, en effet, de perdre la trace de matière qui aurait pu être séparée dans l'opération.

Je me suis occupée spécialement du travail ayant pour but l'isolement du radium et du polonium. Après un travail de quelques années, je n'ai encore réussi que pour le premier de ces corps.

La pechblende étant un minerai coûteux, nous avons renoncé à en traiter de grandes quantités. En Europe l'extraction de ce minerai se fait dans la mine de Joachimsthal en Bohême. Le minerai broyé est grillé avec du carbonate de soude, et la matière résultant de ce traitement est lessivée d'abord à l'eau chaude, puis à l'acide sulfurique étendu. La solution contient l'uranium qui donne à la pechblende sa valeur. Le résidu insoluble est rejeté.

Ce résidu contient des substances radioactives; son activité est quatre fois et demie plus grande que celle de l'uranium métallique. Le gouvernement autrichien, auquel appartient la mine, nous a gracieusement donné une tonne de ce résidu pour nos recherches, et a autorisé la mine à nous fournir plusieurs autres tonnes de cette matière.

Il n'était guère facile de faire le premier traitement du résidu à l'usine par les mêmes procédés qu'au laboratoire. M. Debiérne a bien voulu étudier cette question et organiser le traitement dans l'usine. Le point le plus important de la méthode qu'il a indiquée consiste à obtenir la transformation des sulfates en carbonates par l'ébullition de la matière avec une dissolution concentrée de carbonate de soude. Ce procédé permet d'éviter la fusion avec le carbonate de soude.

Le résidu contient principalement des sulfates de plomb et de chaux, de la silice, de l'alumine et de l'oxyde de fer. On y trouve en outre, en quantité plus ou moins grande, presque tous les métaux (cuivre, bismuth, zinc, cobalt, manganèse, nickel, vanadium, antimoine, thallium, terres rares, niobium, tantale, arsenic, baryum, etc.), le radium se trouve, dans ce mélange, à l'état de sulfate et en constitue le sulfate le moins soluble. Pour le mettre en dissolution, il faut éliminer autant que possible l'acide sulfurique.

Pour cela on commence par traiter le résidu par une solution concentrée et bouillante de soude ordinaire. L'acide sulfurique combiné au plomb, à l'alumine, à la chaux, passe, en grande partie, en dissolution à l'état de sulfate de soude que l'on enlève par des lavages à l'eau. La dissolution alcaline enlève en même temps, du plomb, de la silice, de l'alumine. La portion insoluble lavée à l'eau est attaquée par l'acide chlorhydrique ordinaire. Cette opération désa-

grège complètement la matière et en dissout une grande partie. De cette dissolution on peut retirer le polonium et l'actinium: le premier est précipité par l'hydrogène sulfuré, le second se trouve dans les hydrates précipités par l'ammoniaque dans la dissolution séparée des sulfures et peroxydée. Quant au radium, il reste dans la portion insoluble. Cette portion est lavée à l'eau, puis traitée par une dissolution concentrée et bouillante de carbonate de soude. S'il ne restait plus que peu de sulfates non attaqués, cette opération a pour effet de transformer complètement les sulfates de baryum et de radium en carbonates. On lave alors la matière très complètement à l'eau, puis on l'attaque par l'acide chlorhydrique étendu exempt d'acide sulfurique. La dissolution contient le radium ainsi que du polonium et de l'actinium. On la filtre et on la précipite par l'acide sulfurique. On obtient des sulfates bruts de baryum radifère contenant aussi de la chaux, du plomb, du fer ayant entraîné un peu d'actinium.

La dissolution contient encore un peu d'actinium et de polonium qui peuvent en être retirés comme de la première dissolution chlorhydrique.

On retire d'une tonne de résidu de 10 kg. à 20 kg. de sulfates bruts, dont l'activité est de 30 à 60 fois plus grande que celle de l'uranium métallique. On procède à leur purification. Pour cela on les fait bouillir avec du carbonate de soude et on les transforme en chlorures. La dissolution est traitée par l'hydrogène sulfuré, ce qui donne une petite quantité de sulfures actifs contenant du polonium. On filtre la dissolution, on la peroxyde par l'action du chlore et on la précipite par l'ammoniaque pure.

Les oxydes et hydrates précipités sont très actifs, et l'activité est due à l'actinium. La dissolution filtrée est précipitée par le carbonate de soude. Les carbonates alcalino-terreux précipités sont lavés et transformés en chlorures.

Ces chlorures sont évaporés à sec et lavés avec de l'acide chlorhydrique concentré pur. Le chlorure de calcium se dissout presque entièrement, alors que le chlorure de baryum radifère reste insoluble. On obtient ainsi, par tonne de matière première, 8 kg. environ de chlorure de baryum radifère, dont l'activité est environ 60 fois plus grande que celle de l'uranium métallique. Ce chlorure est prêt pour le fractionnement.

Polonium. — Comme il a été dit plus haut, en faisant passer l'hydrogène sulfuré dans les diverses dissolutions chlorhydriques obtenues au cours du traite-

ment, on précipite des sulfures actifs dont l'activité est due au polonium.

Ces sulfures contiennent principalement du bismuth, un peu de cuivre et de plomb; ce dernier métal ne s'y trouve pas en forte proportion, parce qu'il a été en grande partie enlevé par la dissolution sodique et parce que son chlorure est peu soluble.

L'antimoine et l'arsenic ne se trouvent dans les oxydes qu'en quantité minime, leurs oxydes ayant été dissous par la soude. Pour avoir de suite des sulfures très actifs, on employait le procédé suivant : les dissolutions chlorhydriques très acides étaient précipitées par l'hydrogène sulfuré : les sulfures qui se précipitent dans ces conditions sont très actifs, on les emploie pour la préparation du polonium ; dans la dissolution il reste des substances dont la précipitation est incomplète en présence d'un excès d'acide chlorhydrique (bismuth, plomb, antimoine). Pour achever la précipitation, on étend la dissolution d'eau, on la traite à nouveau par l'hydrogène sulfuré et l'on obtient une seconde portion de sulfures beaucoup moins actifs que les premiers et qui, généralement, ont été rejetés. Pour la purification ultérieure des sulfures on les lave au sulfure d'ammonium, ce qui enlève les traces restantes d'antimoine et d'arsenic. Puis on les lave à l'eau additionnée d'azotate d'ammonium et on les traite par l'acide azotique étendu.

La dissolution n'est jamais complète ; on obtient toujours un résidu insoluble plus ou moins important que l'on traite à nouveau si on le juge utile. La dissolution est réduite à un petit volume et précipitée soit par l'ammoniaque, soit par beaucoup d'eau. Dans les deux cas le plomb et le cuivre restent en dissolution ; dans le second cas un peu de bismuth à peine actif reste dissous également. Le précipité d'oxydes ou de sous-azotates est soumis à un fractionnement de la manière suivante : on dissout le précipité dans l'acide azotique, on ajoute de l'eau à la dissolution, jusqu'à formation d'une quantité suffisante de précipité : pour cette opération il faut tenir compte de ce que le précipité ne se forme, quelquefois, qu'au bout d'un certain temps. On sépare le précipité du liquide surnageant, on le redissout dans l'acide azotique ; sur les deux portions liquides ainsi obtenues on refait une précipitation par l'eau, et ainsi de suite. — On réunit les diverses portions en se basant sur leur activité et l'on tâche de pousser la concentration aussi loin que possible. On obtient ainsi une très petite quantité de matière dont l'activité est énorme, mais qui, néanmoins, n'a encore donné au spectroscope

que les raies du bismuth. On a malheureusement peu de chances d'aboutir à l'isolement du polonium par cette voie.

La méthode de fractionnement qui vient d'être décrite présente de grandes difficultés, il en est de même pour d'autres procédés de fractionnement par voie humide. Quel que soit le procédé employé, il se forme avec la plus grande facilité des composés absolument insolubles, dans les acides étendus ou concentrés.

Ces composés ne peuvent être redissous qu'en les ramenant préalablement à l'état métallique, par la fusion avec le cyanure de potassium, par exemple, étant donné le nombre considérable des opérations à effectuer, cette circonstance constitue une difficulté énorme pour le progrès du fractionnement. Cet inconvénient est d'autant plus grave que le polonium est une substance qui une fois retirée de la pechblende, diminue d'activité. Cette baisse d'activité est d'ailleurs lente : c'est ainsi qu'un échantillon de nitrates de bismuth à polonium a perdu la moitié de son activité en onze mois.

Aucune difficulté analogue ne se présente pour le radium. La radioactivité reste un guide fidèle pour la concentration ; cette concentration elle-même ne présente aucune difficulté, et les progrès du travail ont pu, depuis le début, être constamment contrôlés par l'analyse spectrale, quand les phénomènes de la radioactivité induite ont été connus, il a paru naturel d'admettre que le polonium, qui ne donne que les raies de bismuth et dont l'activité diminue avec le temps, n'est pas un élément nouveau, mais du bismuth activé par le voisinage du radium dans la pechblende. Je ne suis pas convaincue que cette manière de voir soit exacte. Au cours de mon travail prolongé sur le polonium, j'ai constaté des effets chimiques que je n'ai jamais observé ni avec le bismuth ordinaire, ni avec le bismuth activé par le radium. Ces effets chimiques sont, en premier lieu, la formation extrêmement facile des composés insolubles dont j'ai parlé plus haut (spécialement sous-nitrates), en deuxième lieu, la couleur et l'aspect des précipités obtenus en ajoutant de l'eau à la solution azotique du bismuth polonifère. Ces précipités sont parfois blancs, mais plus généralement d'un jaune plus ou moins vif, allant au rouge foncé.

L'absence des raies, autre que celles du bismuth, ne prouve pas péremptoirement que la substance ne contient que du bismuth, car il existe des corps dont la réaction spectrale est peu sensible.

Il serait nécessaire de préparer une petite quantité de bismuth polonifère à l'état de concentration aussi avancé que possible, et d'en faire l'étude chimique, en premier lieu, la détermination du poids atomique du métal.

Cette recherche n'a encore pu être faite à cause des difficultés de travail chimique, signalées plus haut.

S'il était démontré que le polonium est un élément nouveau, il n'en serait pas moins vrai que cet élément ne peut exister indéfiniment à l'état fortement radioactif, tout au moins quand il est retiré du minerai. On peut alors envisager la question de deux manières différentes : 1° ou bien toute l'activité du polonium est la radioactivité induite par le voisinage de substances radioactives par elles-mêmes ; le polonium aurait alors la faculté de s'activer atomiquement d'une façon durable, faculté qui ne semble pas appartenir à une substance quelconque ; 2° ou bien l'activité du polonium est une activité propre qui se détruit spontanément dans certaines conditions et peut persister dans certaines autres conditions qui se trouvent réalisées dans le minerai. Le phénomène de l'activation atomique au contact est encore si mal connu que l'on manque de base pour se former une opinion cohérente sur ce qui touche à cette question.

Tout récemment a paru un travail de M. Markwald sur le polonium (1). Markwald plonge une baguette de bismuth pur dans une solution chlorhydrique du bismuth extrait du résidu du traitement de la pechblende. Au bout de quelque temps la baguette se recouvre d'un dépôt très actif, et la solution ne contient plus que du bismuth inactif. M. Markwald obtient aussi un dépôt très actif en ajoutant du chlorure d'étain à une solution chlorhydrique du bismuth radioactif. M. Markwald conclut de là que l'élément actif est analogue au tellure et lui donne le nom de radiotellure. La matière active de M. Markwald semble identique au polonium, par sa provenance et par les rayons très absorbables qu'elle émet. Le choix d'un nom nouveau pour cette matière est certainement inutile dans l'état actuel de la question.

Préparation du chlorure de radium pur. — Le procédé que j'ai adopté pour extraire le chlorure de radium pur du chlorure de baryum radifère consiste à soumettre le mélange des chlorures à une cristallisation fractionnée dans l'eau pure d'abord, dans l'eau additionnée d'acide chlorhydrique pur ensuite. On utilise la différence des solubilités des deux chlo-

rures, celui de radium étant moins soluble que celui de baryum.

Au début du fractionnement on emploie l'eau pure distillée. On dissout le chlorure et l'on amène la dissolution à être saturée à la température de l'ébullition, puis on laisse cristalliser par refroidissement dans une capsule couverte. Il se forme alors au fond de beaux cristaux adhérents et la dissolution saturée, surnageante, peut être facilement décantée. Si l'on évapore à sec un échantillon de cette dissolution, on trouve que le chlorure obtenu est environ cinq fois moins actif que celui qui a cristallisé. On a ainsi partagé le chlorure en deux portions : A et B, la portion A étant beaucoup plus active que la portion B. On recommence sur chacun des chlorures A et B la même opération, et l'on obtient avec chacun d'eux deux portions nouvelles. Quand la cristallisation est terminée on réunit ensemble la fraction la moins active du chlorure A et la fraction la plus active du chlorure B, ces deux matières ayant sensiblement la même activité. On se trouve alors avoir trois portions que l'on soumet à nouveau au même traitement.

On ne laisse pas augmenter constamment le nombre des portions. A mesure que ce nombre augmente, l'activité de la portion la plus soluble va en diminuant. Quand cette portion n'a plus qu'une activité insignifiante, on l'élimine du fractionnement. Quand on a obtenu le nombre de portions que l'on désire, on cesse aussi de fractionner la portion la moins soluble (la plus riche en radium) et on l'élimine du fractionnement. On opère avec un nombre constant de portions. Après chaque série d'opérations, la solution saturée provenant d'une portion est versée sur les cristaux provenant de la portion suivante ; mais si, après l'une des séries, on a éliminé la fraction la plus soluble, après la série suivante on fera, au contraire, une nouvelle portion avec la fraction la plus soluble, et l'on éliminera les cristaux qui constituent la portion la plus active. Par la succession alternative de ces deux méthodes opératoires on obtient un mécanisme de fractionnement très régulier, dans lequel le nombre des portions et l'activité de chacune d'elles restent constants, chaque portion étant environ cinq fois plus active que la suivante, et dans lequel on élimine d'un côté (à la queue) un produit à peu près inactif, tandis que l'on recueille de l'autre côté (à la tête) un chlorure enrichi en radium. La quantité de matière contenue dans les portions va, d'ailleurs, nécessairement en diminuant, et les por-

(1) *Berichte d. deutsch. Chem. Geseill.*, juin 1902 et décembre 1902.

tions diverses contiennent d'autant moins de matière qu'elles sont plus actives.

On opérait au début avec six portions, et l'activité du chlorure éliminé à la queue n'était que 0,1 de celle de l'uranium.

Quand on a ainsi éliminé en grande partie la matière inactive et que les portions sont devenues petites, on n'a plus intérêt à éliminer à une activité aussi faible; on supprime alors une portion à la queue du fractionnement et l'on ajoute à la tête une portion formée avec le chlorure le plus actif précédemment recueilli. On recueillera donc maintenant un chlorure plus riche en radium que précédemment.

On continue à appliquer ce système jusqu'à ce que les cristaux de tête représentent du chlorure de radium pur.

Si le fractionnement a été fait d'une façon très complète, il reste à peine de très petites quantités de tous les produits intermédiaires.

Quand le fractionnement est avancé et que la quantité de matière est devenue faible dans chaque portion, la séparation par cristallisation est moins efficace, le refroidissement étant trop rapide et le volume de solution à décanter trop petit. On a alors intérêt à additionner l'eau d'une portion déterminée d'acide chlorhydrique; cette proportion devra aller en croissant à mesure que le fractionnement avance.

L'avantage de cette addition consiste à augmenter la quantité de la dissolution, la solubilité des chlorures étant moindre dans l'eau chlorhydrique que dans l'eau pure.

De plus, le fractionnement est alors très efficace; la différence entre ces deux fractions provenant d'un même produit est considérable; en employant de l'eau avec beaucoup d'acide, on a d'excellentes séparations et l'on peut opérer avec trois ou quatre portions seulement. On a tout avantage à employer ce procédé aussitôt que la quantité de matière est devenue assez faible pour que l'on puisse opérer ainsi sans inconvénients. Les cristaux, qui se déposent en solution très acide, ont la forme d'aiguilles très allongées, qui ont absolument le même aspect pour le chlorure de baryum et pour le chlorure de radium. Les uns et les autres sont biréfringents.

Les cristaux de chlorure de baryum radifère se déposent incolores, mais quand la proportion de radium devient suffisante, ils prennent au bout de quelques heures une coloration jaune, allant à l'orange, quelquefois une belle coloration rose. Cette coloration disparaît par la dissolution. Les cristaux de chlorure de radium pur ne se colorent pas ou tout

au moins pas aussi rapidement, de sorte que la coloration paraît due à la présence simultanée du baryum et du radium. Le maximum de coloration est obtenu pour une certaine concentration en radium et l'on peut, en se basant sur cette propriété contrôler les progrès du fractionnement.

Tant que la portion la plus active se colore, elle contient une quantité notable de baryum; quand elle ne se colore plus, et que les portions suivantes se colorent, c'est que la première est sensiblement du chlorure de radium pur.

J'ai remarqué parfois la formation d'un dépôt composé de cristaux dont une partie restait incolore, alors que l'autre partie se colorait. Il semblait possible de séparer les cristaux incolores par triage, ce qui n'a pas été essayé.

A la fin du fractionnement, le rapport des activités des portions successives n'est ni le même, ni aussi régulier qu'au début; toutefois il ne se produit aucun trouble sérieux dans la marche du fractionnement. La précipitation fractionnée d'une solution aqueuse de chlorure de baryum radifère par l'alcool conduit aussi à l'isolement du chlorure de radium qui se précipite en premier. Cette méthode que j'employais au début a été ensuite abandonnée pour celle qui vient d'être exposée et qui offre plus de régularité. Cependant, j'ai encore quelquefois employé la précipitation par l'alcool pour purifier le chlorure de radium qui contient une petite quantité de chlorure de baryum. Ce dernier reste dans la dissolution alcoolique légèrement aqueuse et peut ainsi être enlevé.

M. Giesel, qui dès la publication de nos premières recherches s'est occupé de la préparation des corps radio-actifs, recommande la séparation du baryum et du radium par la cristallisation fractionnée dans l'eau du mélange des bromures. J'ai pu constater que ce procédé est en effet très avantageux, surtout au début du fractionnement.

Quel que soit le procédé de fractionnement dont on se sert, il est utile de contrôler par des mesures d'activité. Il est nécessaire de remarquer qu'un composé de radium qui était dissous, et que l'on vient de ramener à l'état solide, soit par précipitation, soit par cristallisation, possède au début une activité d'autant moins grande qu'il est resté plus longtemps en dissolution. L'activité augmente ensuite pendant plusieurs mois pour atteindre une certaine limite, toujours la même. L'activité finale est cinq ou six fois plus élevée que l'activité initiale. Ces variations, sur lesquelles je reviendrai plus loin, doivent être prises

en considération pour la mesure de l'activité. Bien que l'activité finale soit mieux définie, il est plus pratique au cours d'un traitement chimique, de mesurer l'activité initiale du produit solide.

L'activité des substances fortement radioactives est d'un tout autre ordre de grandeur que celle du minerai dont elles proviennent (elle est 10 fois plus grande). Quand on mesure cette radioactivité par la méthode qui a été exposée au début de ce travail (*Revue de Chimie Industrielle*, 1904, janvier) on ne peut pas augmenter, au delà d'une certaine limite, la charge que l'on met dans le plateau du quartz. Cette charge, dans nos expériences, était de 4.000 g. au maximum, correspondant à une quantité d'électricité dégagée égale à 25 unités électrostatiques. Nous pouvons mesurer des activités qui varient, dans le rapport de 1 à 4.000, en employant toujours la même surface pour la substance active. Pour étendre les limites des mesures, nous faisons varier cette surface dans un rapport connu. La substance active occupe alors sur le plateau B une zone circulaire centrale de rayon connu. L'activité n'étant pas, dans ces conditions, exactement proportionnelle à la surface, on détermine expérimentalement des coefficients qui permettent de comparer les activités à surface active inégale.

Quand cette ressource elle-même est épuisée, on est obligé d'avoir recours à l'emploi d'écrans absorbants et à d'autres procédés équivalents sur lesquels je n'insisterai pas ici.

Tous ces procédés, plus ou moins imparfaits, suffisent pour guider les recherches.

Nous avons aussi mesuré le courant qui traverse le condensateur quand il est mis en circuit avec une batterie de petits accumulateurs et un galvanomètre sensible. La nécessité de vérifier fréquemment la sensibilité du galvanomètre nous a empêchés d'employer cette méthode pour les mesures courantes.

Détermination du poids atomique du radium (1). — Au cours de mon travail, j'ai, à plusieurs reprises, déterminé le poids atomique du métal contenu dans des échantillons de chlorure de baryum radifère.

Chaque fois qu'à la suite d'un nouveau traitement j'avais une nouvelle provision de chlorure de baryum radifère à traiter, je poussais la concentration aussi loin que possible, de façon à obtenir de 0 gr. 1 à 0 gr. 5 de matière contenant presque toute l'activité du mélange. De cette petite quantité de matière je précipitais par l'alcool ou l'acide chlorhydrique

(1) Mme Curie, Comptes rendus, 13 novembre 1899, août 1900 et 21 juillet 1902.

quelques milligrammes de chlorure qui étaient destinés à l'analyse spectrale.

Grâce à son excellente méthode, Demarçay n'avait besoin que de cette quantité minime de matière pour obtenir la photographie du spectre de l'étincelle.

Sur le produit qui me restait je faisais une détermination de poids atomique.

J'ai employé la méthode classique qui consiste à doser, à l'état de chlorure d'argent, le chlore contenu dans un poids connu de chlorure anhydre. Comme expérience de contrôle, j'ai déterminé le poids atomique du baryum par la même méthode, dans les mêmes conditions et avec la même quantité de matière, 0 gr. 5 d'abord 0 gr. 1 seulement ensuite. Les nombres trouvés étaient toujours compris entre 137 et 138, J'ai vu ainsi que cette méthode donne des résultats satisfaisants, même avec une aussi faible quantité de matière.

Les deux premières déterminations ont été faites avec des chlorures, dont l'un était 230 fois et l'autre 600 fois plus actif que l'uranium. Ces deux expériences ont donné, à la précision des mesures près, le même nombre que l'expérience faite avec le chlorure de baryum pur. On ne pouvait donc espérer de trouver une différence qu'en employant un produit beaucoup plus actif. L'expérience suivante a été faite avec un chlorure dont l'activité était environ 3.500 fois plus grande que celle de l'uranium; cette expérience permit, pour la première fois, d'apercevoir une différence petite, mais certaine; je trouvais pour le poids atomique moyen du métal contenu dans ce chlorure, le nombre 140, qui indiquait que le poids atomique du radium devait être plus élevé que celui du baryum. En employant des produits de plus en plus actifs et présentant le spectre du radium avec une intensité croissante, je constatais que les nombres obtenus allaient aussi en croissant, comme on peut le voir dans le tableau suivant (A indique l'activité du chlorure, celle de l'uranium étant prise comme unité; M le poids atomique trouvé):

A	M	
3.500	140	{ Le spectre du radium est très faible.
4.700	141	
7.500	145,8	{ Le spectre du radium est fort, mais celui du baryum domine de beaucoup.
Ordre de grandeur 10^6	173,8	
	225	{ Les deux spectres ont une importance à peu près égale.
		{ Le baryum n'est présent qu'à l'état de trace.

Les nombres de la colonne A ne doivent être considérés que comme indication grossière. L'appréciation de l'activité des corps fortement radio actifs est en effet difficile, pour diverses raisons, dont il sera question plus loin.

A la suite des traitements décrits plus haut j'ai obtenu en mars 1902, 0 gr. 12 d'un chlorure de radium, dont Demarçay a bien voulu faire l'analyse spectrale.

Ce chlorure de radium d'après l'opinion de Demarçay était sensiblement pur ; cependant son spectre présentait encore les trois raies principales du baryum avec une intensité notable.

J'ai fait avec ce chlorure quatre déterminations successives dont voici les résultats :

	Chlorure de radium anhydre	Chlorure d'argent	M
I.....	0,1150	0,1130	220,7
II.....	0,1148	0,1119	223
III.....	0,11135	0,1086	222,8
IV.....	0,10925	0,10645	223,1

J'ai entrepris alors une nouvelle purification de ce chlorure, et je suis arrivé à obtenir une matière beaucoup plus pure encore dans le spectre de laquelle les deux raies les plus fortes du baryum sont très faibles. Etant donnée la sensibilité de la réaction spectrale du baryum, Demarçay estime que ce chlorure purifié ne contient que « des traces minimes de baryum incapables d'influencer d'une façon appréciable le poids atomique ». J'ai fait trois déterminations avec ce chlorure de radium parfaitement pur. Voici les résultats :

	Chlorure de radium anhydre	Chlorure d'argent	M
I.....	0,09192	0,08890	225,3
II.....	0,08936	0,08627	225,8
III.....	0,08839	0,08589	224,0

Ces nombres donnent une moyenne de 225, ils ont été calculés, de même que les précédents, en considérant le radium comme un élément bivalent, dont le chlorure a la formule RaCl_2 , et en adoptant pour l'argent et le chlore les nombres $\text{Ag} = 107,8$; $\text{Cl} = 35,4$.

Il résulte de ces expériences que le poids atomique du radium est $\text{Ra} = 225$. Je considère ce nombre comme exact à une unité près.

Les pesées étaient faites avec une balance apériodique Curie, parfaitement réglée, précise au vingtième

de milligramme. Cette balance, à lecture directe, permet de faire des pesées très rapides, ce qui est une condition essentielle pour la pesée des chlorures anhydres de radium et de baryum, qui absorbent lentement de l'eau, malgré la présence des corps desséchants dans la balance. Les matières à peser étaient placées dans un creuset de platine ; ce creuset était en usage depuis longtemps, et j'ai vérifié que son poids ne variait pas d'un dixième de milligramme au cours d'une opération.

Le chlorure hydraté obtenu par cristallisation était introduit dans le creuset et chauffé à l'étuve pour être transformé en chlorure anhydre.

L'expérience montre que lorsque le chlorure a été maintenu quelques heures à 100° , son poids ne varie plus, même lorsqu'on fait monter la température à 200° et qu'on l'y maintient pendant quelques heures. Le chlorure anhydre ainsi obtenu constitue donc un corps parfaitement défini.

Voici une série de mesures relatives à ce sujet : le chlorure (1 dg.) est séché à l'étuve à 55° et placé dans un exsiccateur sur de l'acide phosphorique anhydre ; il perd alors du poids très lentement ce qui prouve qu'il contient encore de l'eau ; pendant 12 heures la perte a été de 3 mg.

On reporte le chlorure dans l'étuve et on laisse la température monter à 100° . Pendant cette opération, le chlorure perd 6 mg. 3. Laissé dans l'étuve pendant 3 heures 15 minutes, il perd encore 2 mg. 5. On maintient la température pendant 45 minutes entre 100° et 120° , ce qui entraîne une perte de poids de 0 mg. 1. Laissé ensuite 30 minutes à 125° , le chlorure ne perd rien.

Maintenu ensuite pendant 30 minutes à 150° il perd 0 mg. 1. Enfin chauffé pendant 4 heures à 200° il éprouve une perte de poids de 0 mg. 15. Pendant toutes ces opérations, le creuset a varié de 0 mg. 05.

Après chaque détermination de poids atomique, le radium était ramené à l'état de chlorure de la manière suivante : la liqueur contenant après le dosage l'azotate de radium et l'azotate d'argent en excès était additionnée d'acide chlorhydrique pur ; on séparait le chlorure d'argent par filtration ; la liqueur était évaporée à sec plusieurs fois avec un excès d'acide chlorhydrique pur : l'expérience montre qu'on peut ainsi éliminer complètement l'acide azotique.

Le chlorure d'argent du dosage était toujours radioactif et lumineux. Je me suis assuré qu'il n'avait pas entraîné de quantité pondérable de radium, en déterminant la quantité d'argent qui y était conte-

nue. A cet effet, le chlorure d'argent fondu contenu dans le creuset était réduit par l'hydrogène résultant de la décomposition de l'acide chlorhydrique étendu par le zinc ; après lavage, le creuset était pesé avec l'argent métallique qui y était contenu.

J'ai constaté également dans une expérience que le poids du chlorure de radium régénéré était retrouvé le même qu'avant l'opération.

Dans d'autres expériences, je n'attendais pas, pour commencer une nouvelle opération, que toutes les eaux de lavage fussent évaporées.

Ces vérifications ne comportent pas la même précision que les expériences directes ; elles ont permis toutefois de s'assurer qu'aucune erreur notable n'a été commise.

D'après ses propriétés chimiques le radium est un élément de la série des alcalino-terreux.

Il est dans cette série l'homologue supérieur du baryum.

D'après son poids atomique, le radium vient se placer également dans le tableau de Mendeleeff, à la suite du baryum dans la colonne des métaux alcalino-terreux et sur la rangée qui contient déjà l'uranium et le thorium.

Caractères des sels de radium. — Les sels de radium chlorure, azotate, carbonate, sulfate, ont le même aspect que ceux du baryum, quand ils viennent d'être préparés à l'état solide, mais tous les sels de radium se colorent avec le temps.

Les sels de radium sont tous lumineux dans l'obscurité.

Par leurs propriétés chimiques, les sels de radium sont absolument analogues aux sels correspondants de baryum.

Cependant le chlorure de radium est moins soluble que celui de baryum ; la solubilité des azotates dans l'eau semble être sensiblement la même.

Les sels de radium sont le siège d'un dégagement de chaleur spontané et continu.

Le chlorure de radium pur est paramagnétique. Son coefficient d'aimantation spécifique K a été mesuré par MM. P. Curie et C. Chéneveau au moyen d'un appareil établi par ces deux physiciens (1). Ce coefficient a été mesuré par comparaison avec celui de l'eau et corrigé de l'action du magnétisme de l'air.

On a trouvé ainsi :

$$K = 1,05.10^{-6}$$

en admettant que l'on a pour l'eau $K = -0,79.10^{-6}$.

(1) *Soc. Phys.*, 3 avril 1903.

Le chlorure de baryum pur est diamagnétique et son coefficient d'aimantation spécifique est :

$$K = -0,40.10^{-6}$$

On trouve d'ailleurs, conformément aux résultats précédents, qu'un chlorure de baryum radifère, contenant environ 17 pour 100 de chlorure de radium et 83 pour 100 de chlorure de baryum est diamagnétique et possède un coefficient d'aimantation spécifique $K = -0,20.10^{-6}$.

MME SKLODOWSKA CURIE.

L'INDUSTRIE DE L'ACIDE CITRIQUE

Par Paul VOIGNIER, ingénieur-chimiste.

L'industrie de l'acide citrique, sœur de celle de l'acide tartrique, est comme cette dernière une industrie française, qui, depuis trente ans, a fait également de très grands progrès. Bien que les matières premières viennent presque exclusivement d'Espagne et d'Italie c'est en Angleterre, et surtout en France que se sont montées les premières usines pour la fabrication de ce produit : l'Allemagne a suivi également et de nos jours, les Etats-Unis commencent à produire aussi l'acide citrique.

Cet acide se rencontre en quantité notable dans la plupart des fruits acides : groseilles, framboises, tomates, mais principalement dans les oranges et les citrons. C'est du reste du jus de citron que l'acide citrique est presque entièrement extrait actuellement. La culture du limonier ou citronnier est maintenant faite en grand pour la fabrication de l'acide citrique. L'exploitation se fait en Italie, en Sicile, en Algérie et en Espagne. Les fruits sont récoltés alors qu'ils ne sont pas complètement mûrs, c'est-à-dire encore verts. Ils contiennent à ce moment le maximum d'acide citrique, soit 45 à 60 grammes par litre de jus.

Après la récolte, les citrons sont immédiatement pelés ; l'écorce est utilisée pour la fabrication de l'essence de citron qui est obtenue par pressoirs et distillation.

Les citrons sont alors pressés dans des pressoirs analogues à ceux qui servent pour le raisin. Le jus qui s'écoule, n'est pas très concentré, aussi doit-il être évaporé avant d'être envoyé aux fabriques. La concentration s'opère de la façon suivante : on fait couler lentement le jus de citron sur des piles de fagots, ou bâtiments de graduation, où il s'évapore au contact de l'air. Cette concentration, ne pouvant être poussée très loin, est terminée par un chauffage au bois dans de grandes marmites en terre vernissée.

Le jus est généralement concentré de cette façon jusqu'à peser 28 à 30 degrés Beaumé. Il contient alors de 350 à 450 grammes d'acide citrique par litre. Certains producteurs, pour diminuer encore les frais de manutention et de transport de cette matière première, transforment le jus en citrate de chaux, en saturant l'acide citrique par de la craie et de la chaux et en séchant le précipité ainsi obtenu. Cette façon de procéder est d'autant plus indiquée qu'elle est la première opération que subit le jus de citron à son arrivée à l'usine. La précipitation doit se faire à chaud, avec un léger excès de chaux, afin de ne pas laisser d'acide citrique ou de citrate en solution, ce citrate étant insoluble à chaud, un peu soluble à froid. La pierre d'achoppement de cette manière de faire réside principalement en ce que les citrates préparés par les producteurs contiennent un trop grand excès de carbonate de chaux et de chaux, qui entraînent par la suite une plus forte dépense d'acide dans sa décomposition ultérieure : la valeur du citrate diminue donc d'autant.

Aussi, nombre de producteurs ont-ils renoncé à ce système et envoient le jus concentré aux fabriques en pipes de 600 à 700 kgs.

Analyse des jus de citron

Cette analyse a pour but de déterminer la valeur du jus de citron par le dosage de l'acide citrique y contenu.

Le jus de citron est bien agité pour être rendu homogène, puis on en prélève dans une fiole jaugée 50 ou 100 centimètres cubes que l'on verse dans un ballon jaugé de 500 cc. ou un litre, avec les rinçages à l'eau distillée. Le volume est complété par de l'eau, puis on fait sur le liquide bien mélangé la prise d'essai pour l'analyse de façon à avoir 1 ou 2 centimètres cubes du jus concentré. On ajoute alors à cet échantillon de la potasse ou de la soude caustique en solution alcoolique, jusqu'à légère alcalinité ; puis on fait bouillir et on verse lentement 5 centimètres cubes de chlorure de calcium pur en solution concentrée (20° Bé). Après une ébullition de quelques minutes, le liquide bouillant est jeté sur un filtre sans plis pour séparer le citrate de chaux précipité qui est lavé immédiatement avec de l'eau distillée bouillante jusqu'à ce que le filtrat ne précipite plus par le nitrate d'argent en solution nitrique. Ce précipité est mis à l'étuve à 100-110° ; le filtrat et les eaux de lavage sont réunis et sont concentrés jusqu'à occuper un volume total de 10 centimètres cubes environ. Ces eaux sont filtrées bouillantes sur un second filtre où reste un

léger précipité de citrate de chaux, qui, après lavage rapide à l'eau distillée bouillante, est joint au premier.

Il est bon de concentrer une deuxième fois le filtrat et les eaux de lavage et de voir si la solution concentrée bouillante est bien claire pour s'assurer que tout le citrate de chaux a bien été précipité. Dans le cas contraire, c'est que les filtrations et les lavages auraient été faits à trop basse température ou trop lentement et il vaut mieux refaire une nouvelle précipitation sur une autre prise d'essai. Les deux filtres, une fois séchés, sont calcinés avec leur contenu dans une capsule de platine jusqu'à blancheur parfaite, ce qui indique que les filtres sont bien brûlés et le citrate bien décomposé soit en chaux, soit en carbonate de chaux, suivant la température de la calcination. Quoi qu'il en soit, le résidu de la calcination est mis dans un vase avec un excès d'acide décinormal en quantité connue. L'excès d'acide employé est dosé par la soude caustique décinormale. On en déduit directement la quantité de citrate de chaux précipité et par suite la quantité d'acide citrique.

Cette analyse, bien conduite, doit être faite en deux heures.

Les citrates de chaux du commerce soumis à l'examen analytique comportent un dosage de l'acide citrique et un dosage de la chaux totale.

Fabrication de l'acide citrique

I. — Obtention du citrate de chaux.

Les jus de citron, arrivés à l'usine, sont versés dans une grande citerne en maçonnerie où ils peuvent subir une première purification. Le jus est dilué avec de l'eau froide, de trois à cinq fois son volume. Dans ces conditions, à basse température, une grande partie des matières mucilagineuses précipite. On favorise cette précipitation par l'addition de faibles quantités de tannin. Dans cette purification, adoptée par quelques usines, on précipite ainsi des substances qui souilleraient le citrate de chaux par la suite. Mais ce précipité entraîne de l'acide citrique et est difficile à laver. Aussi nombre de fabricants préférèrent-ils précipiter directement par la chaux pour éviter cette grande dilution des jus de citron. Quoi qu'il en soit le jus est passé au filtre-pressé et se rend dans une autre citerne maçonnée F (fig. 7). Les eaux de lavage du filtre-pressé servent à la dilution d'autres jus entrant en fabrication. De là, au moyen d'une pompe P, le liquide monté dans une cuve en bois munie d'un agitateur mécanique représentée en A, et dans laquelle toute partie métallique est exclue, à l'exception d'un barboteur

de vapeur en plomb durci. Le liquide est chauffé jusqu'à l'ébullition, puis on y ajoute lentement du carbonate de chaux naturel, mais d'une façon continue pour avoir un dégagement régulier d'acide carbonique et éviter une trop grande effervescence. On arrête l'introduction de la craie en poudre lorsque celle-ci n'est plus attaquée et on termine la précipitation au moyen d'un lait de chaux à 20° Bé jusqu'à

disparition complète d'acide citrique soluble. L'opération se fait à l'ébullition pour obtenir un citrate bien lavable. Lorsque la précipitation est terminée on laisse reposer une heure et on décante le liquide clair qui, avant d'être rejeté, est passé sur un filtre en grosse toile B qui retient le citrate de chaux qui pourrait être entraîné. Les eaux s'écoulent dans un caniveau C qui les entraîne au dehors. On remet

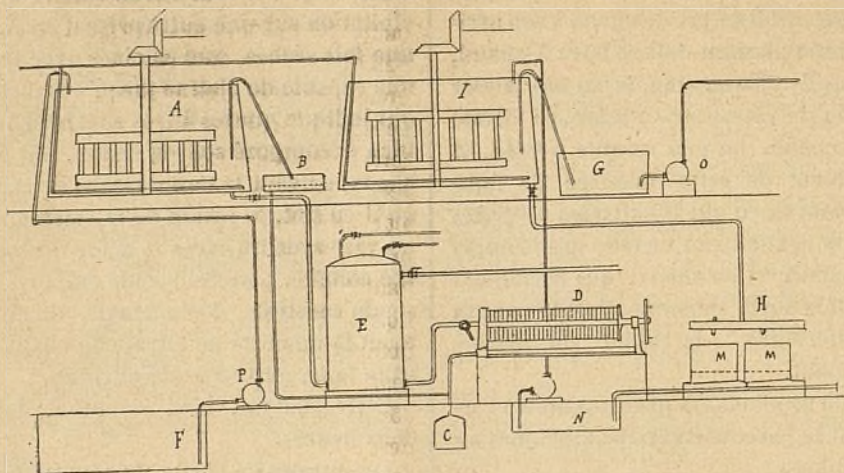


Fig. 4. — Préparation et dissolution du citrate de chaux.

alors dans la cuve de l'eau chaude et le mélange est reporté à l'ébullition; puis le tout est envoyé au filtre-press D où le lavage est terminé à l'eau chaude très rapidement.

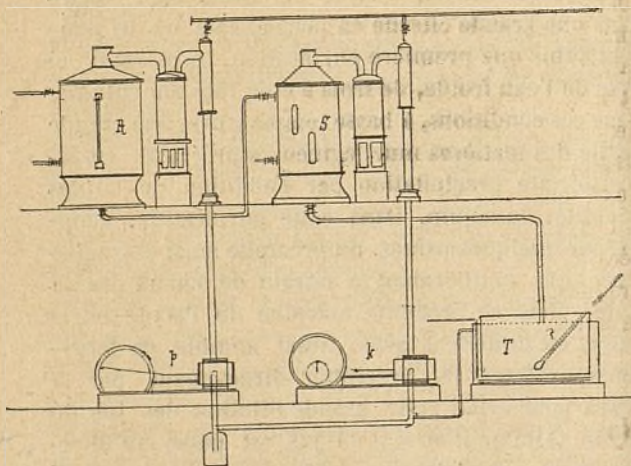


Fig. 2. — Concentration et cristallisation de l'acide citrique.

Dans certaines usines, on envoie encore le citrate de chaux dans des bacs-filtres à faux fond couvert d'une surface filtrante. Mais le citrate se lave ainsi plus difficilement, la température du mélange se refroidit vite et du citrate de chaux se redissout.

II. — Obtention de l'acide citrique liquide.

Le citrate de chaux, au sortir des filtres-presses, est alors placé dans une cuve en bois I, doublée de plomb semblable à la première, munie également d'un agitateur mécanique et d'un barboteur de vapeur. Dans cette cuve, le citrate est délayé avec de l'eau tiède; on fait alors couler de l'acide sulfurique en quantité suffisante pour décomposer le citrate de chaux. Le mélange est porté à l'ébullition pour terminer l'attaque. On laisse ensuite déposer le sulfate de chaux formé et on soutire l'acide citrique en solution. Les boues de sulfate de chaux sont envoyées au moyen d'un robinet de vidange dans des caisses de bois à double fond garnies de matière filtrante M. Elles sont lavées jusqu'à neutralité; les eaux de lavage sont reçues dans une citerne en maçonnerie N d'où une pompe les renvoie dans une cuve d'attaque où elles serviront à diluer le citrate dans une opération suivante. Le liquide fort contenant l'acide citrique est envoyé du bac d'attente G dans les appareils de concentration. Il contient un excès d'acide sulfurique de 5 % environ et est d'une couleur jaune très foncée.

III. — Concentration et cristallisation.

La concentration se faisait autrefois à l'air libre,

dans de grands bacs en bois doublés de plomb. Mais cette concentration était très lente, la température ne devant jamais dépasser 70 à 75° pour éviter un commencement d'altération de l'acide citrique qui donnerait lieu à une coloration jaune brunâtre très foncée. Aujourd'hui, on fait l'évaporation dans le vide. Le liquide est amené dans un appareil d'évaporation R où il est concentré jusqu'à 30° Baumé à une température de 60 à 65°. Puis le liquide passe dans un second évaporateur où sa température ne dépasse plus 50°. Ces appareils d'évaporation sont en plomb durci qui résiste bien à l'acide citrique. A cause de la dépression, on donne à ces appareils des épaisseurs très fortes.

La concentration est menée dans le second appareil S jusqu'à consistance sirupeuse épaisse. On envoie alors le sirop dans des cristallisoirs en bois T doublés de plomb à l'intérieur où il est abandonné au refroidissement. Après refroidissement, la masse n'a pas laissé cristalliser tout l'acide citrique cristallisable; aussi doit-on laisser encore deux jours de repos au sirop pour que le maximum d'acide se dépose. On obtient ainsi une cristallisation abondante appelée « granulé n° 1 ». Le granulé n° 2 s'obtient par l'évaporation des eaux mères du granulé n° 1. On fait aussi un granulé n° 3 dont les eaux mères sont précipitées par la craie et la chaux. Ce granulé n° 3 est redissous dans le liquide de décomposition du citrate de chaux par l'acide sulfurique et renvoyé à l'évaporation.

Les granulés 1 et 2 sont essorés à la turbine et lavés pendant le turbinage avec des eaux mères de raffinage.

Dans le but d'avoir une cristallisation plus fine, et donnant après turbinage un granulé plus propre, on fait depuis quelques années la cristallisation en mouvement. Le sirop est conduit au sortir de l'appareil dans un bac en plomb durci de forme-semi-cylindrique.

Un agitateur en bois, monté sur un axe horizontal est disposé au-dessus de ce bac, et les bras de cet agitateur, en tournant, viennent brasser le liquide pendant son refroidissement. On construit également des cristallisoirs en fer revêtus de plomb à l'intérieur. Ces cristallisoirs sont placés dans des bacs en bois et dans l'espace libre entre les cristallisoirs et les bacs circule de l'eau froide. De cette façon, la cristallisation est rapide. En outre, des ouvriers viennent brasser le sirop toutes les heures pendant cinq minutes avec des spatules de bois très solides.

Après son passage à la turbine, le granulé a une coloration brun clair.

Le granulé n° 1 peut être lavé avec des eaux-mères de raffinage, puis avec un peu d'eau pure. Il est alors presque blanc et peut servir à faire l'acide citrique « premier choix » en subissant un simple raffinage.

IV. — Raffinage.

Les granulés 1 et 2 sont redissous dans l'eau bouillante de manière à former une solution à 30-31° Baumé. On ajoute à cette solution du noir animal préalablement lavé à l'acide muriatique et à l'eau. Le liquide est filtré dans de grandes poches de toile serrée emprisonnées dans des gaines en plomb percées d'une grande quantité de petits trous sur toute leur surface. On fait aussi la filtration dans des filtres-presses munis de plateaux de bois et dans lesquels toutes les parties métalliques en contact avec le liquide acide sont couvertes de plomb. Le sirop ainsi obtenu est envoyé de nouveau dans un évaporateur semblable aux précédents où on le concentre jusqu'à 35° Baumé. A ce moment, on envoie le liquide dans des cristallisoirs. On préfère, au lieu de cristallisoirs en plomb, prendre des terrines en terre vernissée intérieurement. Elles ont une contenance d'environ 40 à 50 litres et ont l'avantage sur les cristallisoirs en plomb de donner un acide plus pur et se détachant très facilement des parois. On abandonne la solution citrique à la cristallisation pendant deux jours, puis on décante alors que la température est encore de 30 à 35°. Les cristaux sont placés sur une table cannelée inclinée où ils sont brisés légèrement et arrosés d'un peu d'eau froide qui les débarrasse des eaux mères. Lorsque ces cristaux sont égouttés, ils sont placés dans une étuve à 35° où ils achèvent de se sécher.

Lorsque les eaux du raffinage deviennent trop colorées, on les envoie à la concentration pour faire le granulé n° 1, et on se sert d'eau nouvelle pour faire le raffinage.

Note sur la fabrication du noir animal dans le four à cornues verticales

Par N. CHERCHEFFSKY, ingénieur-chimiste.

Le noir animal ou noir d'os, employé dans l'industrie de la fabrication du sucre, pour le filtrage, la décoloration, la fabrication des couleurs et une foule

d'autres applications a besoin d'une grande régularité de cuisson. Il faut donc un four facile à surveiller, d'un service commode et économique au point de vue du combustible employé.

Bien des systèmes de fours ont été essayés.

Primitivement, on calcinaient les os de la manière suivante : les os, préalablement dégraissés étaient renfermés dans plusieurs marmites en fonte qui après avoir été soigneusement lutées étaient emplies dans des fours de capacité moyenne chauffés par un ou plusieurs foyers. L'opération durait environ 24 heures. Une fois les foyers éteints, on laissait le four refroidir pendant le double du temps de la cuisson afin que les ouvriers pussent s'y introduire, retirer les marmites, les décharger et procéder au triage des matières calcinées.

Bien souvent dans ces diverses manipulations successives des marmites se brisaient, d'autres se fendaient, de telle sorte, qu'après chaque opération on était presque toujours obligé d'en remplacer un certain nombre, ce qui occasionnait des frais.

On a donc été amené à chercher un moyen plus pratique donnant des résultats plus sûrs et surtout plus réguliers. En outre, l'un des gros inconvénients du système à marmites provenait de l'emploi de récipients en fonte. L'on a pu constater, en effet, que le noir revivifié dans la fonte n'avait pas la même propriété décolorante que le noir revivifié dans des cornues en terre réfractaire. Cela provient de ce que le noir se sature d'oxyde de fer pendant son séjour dans les marmites ou pots en fonte. Cet avantage à lui seul suffit pour fixer au plus haut degré l'attention sur le four à cornues réfractaires, système Lesobre. Voici en quelques lignes la description de ses principaux organes et les avantages qu'il présente pour la calcination des os, la revivification, comme d'ailleurs beaucoup d'autres applications telles que la calcination des engrais, phosphates, terre végétale, bois pour la poudre, bleu d'outre-mer, déchets de cuir, déchets d'abattoirs, du plâtre, etc.

Le four se compose d'une série de cornues plus ou moins nombreuses, suivant que l'on veut donner plus ou moins de puissance de production à l'appareil.

Les cornues en terre réfractaire ordinairement de forme ovale sont ouvertes à leurs deux extrémités et d'une capacité d'environ deux hectolitres.

Elles sont placées verticalement dans le four et juxtaposées de façon à laisser entre elles un espace libre qui permet à la flamme et aux gaz chauds de lécher en les chauffant vivement, les parois de chaque cornue.

Il n'y a que la partie centrale des cornues qui soit engagée dans l'intérieur du four, de sorte que leurs extrémités supérieures et inférieures sont en dehors de l'action de la chaleur, ce qui permet d'y accéder commodément. La charge des cornues s'effectue par le haut ; quand l'opération est terminée et que la matière à calciner a subi l'action de la chaleur au degré voulu on décharge les cornues par le bas au moyen d'un registre ou d'une soupape à contrepoids.

Les produits sont reçus dans un étouffoir placé dessous chaque cornue ; aussitôt après, l'on peut recharger immédiatement par le haut, la cornue, de sorte que le four est continu, c'est-à-dire qu'il n'y a jamais la moindre interruption dans le fonctionnement de l'appareil.

Dans le cas qui nous occupe, les os sont donc introduits dans les cornues qui une fois remplies sont fermées au moyen d'un couvercle. Une fois la mise en marche, toutes les trois ou quatre heures (au lieu de 24 heures, dans le procédé à marmites), les cornues sont déchargées dans les étouffoirs, puis rechargées par le haut pour l'opération suivante.

La calcination des os durant de trois à quatre heures on peut renouveler plusieurs fois par jour l'opération. Un four de dix cornues, par exemple, peut calciner en 24 heures environ 150 hectolitres d'os.

Un ou deux hommes suffisent amplement au service du four et au point de vue du combustible, un four de dix cornues, par exemple, ne consomme guère que 500 kilos de houille par jour.

Ainsi l'emploi du four à cornues verticales permet un travail continu et facile, très économique au point de vue de la main-d'œuvre et du combustible et n'occasionne aucune fausse manœuvre ni aucune détérioration du matériel.

Comme la régularité de cuisson est parfaite, on obtient des produits de beaucoup supérieurs à ceux obtenus par les autres systèmes.

Un autre avantage considérable, c'est qu'avec ce four il est possible de recueillir les gaz, et notamment l'ammoniaque qui se dégagent pendant la calcination des os. Il suffit, pour cela, d'adapter une simple tubulure à la partie supérieure de la cornue. On peut également ramener et brûler dans le foyer les gaz d'odeur désagréable qui se dégagent pendant l'opération et qui sont si nuisibles et si insalubres pour le voisinage.

BREVETS D'INVENTION ⁽¹⁾NOUVEAUX PRODUITS ET PROCÉDÉS
RÉCEMMENT BREVETÉSUrification du xanthate de cellulose en
vue de la préparation de la viscose
(Société la VISCOSE)

Le mûrissement de la viscose, c'est-à-dire sa transformation en corps plus condensés susceptibles d'applications industrielles, s'accomplit jusqu'à présent par l'action seule du temps à la température ambiante.

Cette action est fort lente ; pour des masses considérables, elle exige 6 à 7 jours.

Pratiquement, ce long magasinage est très coûteux et souvent préjudiciable à la qualité du produit qui, tout en se polymérisant, s'altère au contact des sous-produits avec lesquels le corps pur est mélangé.

Le nouveau procédé de mûrissement qui fait l'objet de cette invention est plus rapide et beaucoup moins onéreux que le procédé actuel, et conduit au même résultat.

On part de la viscose à la température de 45° à 50° et on détermine la coagulation complète de la masse, ce qui ne demande que quelques heures. La matière agglutinée est divisée dans un appareil approprié, puis lavée à l'aide d'une solution saline susceptible de dissoudre les sous-produits sans amener l'insolubilisation du xanthate dans les lessives alcalines.

A cet effet, on peut se servir indifféremment de sel marin, de sulfate d'alumine, d'alun, de bicarbonate de soude, etc., etc.

Le xanthate en C²⁴ ainsi purifié est dissous dans la soude caustique pour reconstituer une viscose renfermant une proportion minimum de corps sulfurés solubles, et par conséquent, susceptible de recevoir de nouvelles applications.

Extraction des acides gras de leurs
éthers

CHEMISCHE WERKE, Aktiengesellschaft

La présence des ferments dédoublant les corps gras, dans les graines contenant de l'huile a été observée par Green (Proceedings of the Royal Society, 20 septembre 1890 ; « les Enzymes » par Green-Windisch, Berlin, 1901, page 230) et par Sigmund (Monatshefte für Chemie, 1890, page 268, Sitzungsberichte der Wiener Akademie der Wissenschaften,

(1) NOTE DE LA RÉDACTION. — Cette publication n'implique à aucun point de vue une appréciation de la Rédaction N. Ch.

1891, 1^{er} juillet), dans leurs recherches scientifiques sur certaines questions de physiologie végétale. Ces auteurs ont établi qu'en malaxant des graines avec de l'eau on provoquait la formation progressive d'acide, phénomène qu'ils attribuaient à la présence préalable dans les graines d'un ferment dédoublant en partie, en acide gras libre et en glycérine, le corps gras neutre qui se trouve également dans les graines. Ils admettent que la présence de petites quantités d'alcali ou d'acides rendent le ferment inactif. D'après les conditions expérimentales observées par Green et Sigmund, et comme les auteurs le spécifient eux-mêmes, le dédoublement ne peut se poursuivre que jusqu'à un degré déterminé, de sorte qu'il est impossible de réaliser un dédoublement industriel des éthers des acides gras en opérant dans les conditions fixées par ces auteurs.

Mais nous avons observé que le dédoublement des corps gras peut être obtenu d'une manière absolument industrielle au moyen des ferments qui sont présents dans un grand nombre de plantes, notamment dans les euphorbiacées, et, plus spécialement, dans la famille des ricins, si, contrairement aux remarques de Green et Sigmund, on fait agir les ferments en solution acide au lieu de les faire agir en solution neutre.

En procédant de la sorte, on obtient non seulement un dédoublement approximativement théorique de l'éther, mais encore de meilleurs résultats.

En solution acide les éthers élevés les plus importants des acides gras sont surtout attaqués, tandis qu'en observant les conditions fixées par Green et Sigmund, seuls les éthers peu importants des acides gras inférieurs sont en partie dédoublés.

L'application des observations ci-dessus exposées au dédoublement industriel des éthers des acides gras peut être pratiquement réalisée en faisant agir les ferments des plantes sur les corps gras à dédoubler en présence d'une certaine quantité d'acide, d'acide sulfurique par exemple, ajouté dès le début. Les conditions les plus favorables à observer et à maintenir sont les suivantes :

1° Maintien d'une température pas trop élevée, par exemple de 10 à 40° C.

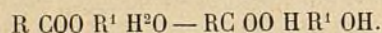
2° Présence d'une petite quantité d'acides à l'état dilué.

L'expérience nous a démontré que l'acide sulfurique à un dixième de sa concentration normale et l'acide chlorhydrique convenaient très bien, mais on peut également faire usage d'acides organiques. Ces derniers peuvent être ajoutés artificiellement au

corps gras dès le début, ou on peut les laisser se former d'eux-mêmes dans le cours du processus de dédoublement. C'est ainsi que, si l'on n'ajoute pas dès le début une certaine quantité d'acide au corps gras, il se produit peu à peu un léger dédoublement des éthers des acides gras inférieurs, mais alors ce n'est qu'après une attente de plusieurs jours que ce processus donne naissance à une quantité suffisante d'acide libre pour provoquer un dédoublement énergétique des éthers des acides gras plus élevés. Un exemple rendra plus clair le procédé décrit : Si l'on malaxe 5 gr. de graines de ricin décortiquées avec de l'eau froide, on peut déjà obtenir, après environ une demi-heure, un degré d'acidité tel qu'il faille 1 cent., 2 cube d'une solution normale de soude pour le saturer ; après deux jours, l'acidité a environ doublé (2 cmc. 5 de solution de soude) ; enfin, après quatre jours, l'acide qui s'est séparé lentement et peu à peu, a atteint une concentration suffisante pour provoquer un dédoublement vigoureux et énergique des éthers des acides gras plus élevés ; et l'on voit la quantité d'acide monter rapidement, de sorte qu'au quatrième jour il faut 50 centim. cubes de lessive de soude à 1/10° pour le saturer. Mais ce résultat aurait été atteint en quelques heures au lieu de quatre jours, si l'on avait ajouté dès le début une certaine quantité d'acide sulfurique au 1/10° à l'émulsion aqueuse de graines de ricin.

Dans leurs recherches, Green et Sigmund sont arrivés à des résultats aussi défavorables, parce qu'ils sont partis de ce point de vue erroné que les acides nuisaient à leur ferment, et parce qu'ils ont arrêté leurs expériences au moment où une action énergétique ne pouvait pas encore commencer par suite du manque d'acide.

3° La présence d'eau, au moins en quantité théorique, telle qu'elle est donnée par la formule connue :



4° Il est très important, pour la réalisation de ce procédé, que les corps gras à décomposer se présentent à l'état d'émulsion.

Cette émulsion peut être obtenue par tout moyen connu, en malaxant, par exemple, les corps gras à traiter avec les graines et de l'eau.

En observant très soigneusement ces prescriptions, il est facile d'obtenir, en 24 heures, un dédoublement approximativement théorique du corps gras neutre en mélangeant 6 kilogrammes de graines de ricin, contenant de l'huile, 100 kilogrammes de suif (huile de palme), huile de baleine ou autre corps

gras neutre, 20 kilogrammes d'eau et 100 grammes d'acide sulfurique concentré, en agitant le tout jusqu'à en faire une émulsion, puis en le laissant reposer. Les produits de ce dédoublement (acides gras et glycérine) isolés de la manière ordinaire, par exemple par compression, filtration, etc., sont par suite aussi purs que lorsqu'ils ne sont obtenus que par l'emploi de procédés de purification très coûteux.

Nous avons encore trouvé que, dans ce procédé, l'addition d'acide n'était pas absolument nécessaire, car on peut, d'une manière générale, les remplacer en provoquant une réaction acide. Une condition pour la réalisation de ce procédé est que les ferments agissent dans un milieu à réaction acide, mais il n'est pas nécessaire que cette réaction acide soit due à la présence préalable d'acides libres. On utilise cette nouvelle observation, dans le présent procédé, en faisant agir les ferments sur les corps gras en émulsion en présence de sels acides, par exemple de bisulfate de soude, de phosphate acide de soude, etc. Dans ce cas, le mode de réalisation du procédé est exactement le même que dans le cas ci-dessus décrit, où l'on fait usage d'acides.

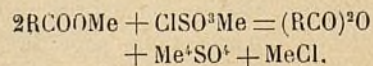
Les sels acides peuvent être ajoutés en solution. Mais on peut aussi les ajouter sous forme solide, de sorte que la solution ne se produit que peu à peu. La concentration la plus convenable est 1/10° de la concentration normale.

Anhydrides et chlorures d'acides carboxylés

BADISCHE-ANILIN et SODA-FABRIK

La chlorhydrine sulfurique agit sur les acides organiques en produisant entre autres des dérivés sulfoniques ; les chlorures acides correspondants ne se forment pas, ou en quantité insignifiante seulement. Les expériences de Baumstark, Heumann et Koechlin en font foi (voir aux *Ann. de Liebig*, 140, p. 75, et aux *Berichte*, 1882, p. 1116).

Or, en remplaçant la chlorhydrine sulfurique par ses sels, nous avons réussi à produire de la façon la plus simple les anhydrides d'acides carboxylés, ou bien les chlorures correspondants. En faisant agir l'un sur l'autre, en proportions approximativement moléculaires, les sels respectifs de la chlorhydrine sulfurique et des acides carboxylés, suivant l'équation :



on obtient, en rendement parfait, les anhydrides en question. Les sels des acides carboxylés peuvent être

remplacés par les acides libres. D'autre part, les chlorures correspondants se forment en présence d'un excès de sel de chlorhydrine sulfurique. Il suffit, parfois, pour amorcer la réaction, de mélanger les sels, sans les chauffer.

Exemple I. — L'anhydride acétique.

Mélanger intimement :

150 kilogrammes de chlorhydrosulfite de sodium avec

170 kilogrammes d'acétate sodique anhydre, puis chauffer. La réaction se produit à 70° environ, avec un fort dégagement de chaleur ; une partie de l'anhydride distille ; on termine en chauffant à 200-250°.

Exemple II. — Le chlorure d'acétyle.

Chauffer un mélange intime de :

180 kilogrammes de chlorhydrosulfite de sodium et

80 kilogrammes d'acétate sodique déshydraté.

La chaleur dégagée par la réaction est très forte et la majeure partie du chlorure d'acétyle distille ; on fait passer le reste en chauffant.

Exemple III. — Le chlorure d'acétyle.

Mettre en pâte :

300 kilogrammes de chlorhydrosulfite de sodium avec

100 kilogrammes d'acide acétique cristallisable, aussi exempt d'eau que possible. On chauffe ; le chlorure d'acétyle distille.

Exemple IV. — L'anhydride benzoïque.

Faire un mélange intime de :

180 kilogrammes de chlorhydrosulfite de sodium et

300 kilogrammes de benzoate de sodium sec, puis chauffer.

L'anhydride benzoïque passe.

Exemple V. — Le chlorure de benzoyle.

Chauffer un mélange intime de :

170 kilogrammes de chlorhydrosulfite de sodium et

150 kilogrammes de benzoate de sodium ; on peut agiter.

Le chlorure de benzoyle distille.

Exemple VI. — Le chlorure de benzoyle.

Faire un mélange intime de :

200 kilogrammes de chlorhydrosulfite de sodium et

400 kilogrammes d'acide benzoïque déshydraté, puis chauffer, en agitant au besoin, jusqu'à ce que la totalité du chlorure de benzoyle soit distillée.

Procédé pour rendre le coton-collodion soluble dans l'alcool

Par EISENMANN et BENDIX

Pour augmenter la solidité des manchons à incandescence en vue d'un transport plus commode on utilise une solution alcoolique du coton-collodion (cellulose tétranitrique) ; afin d'éviter le rétrécissement des manchons, au moment du séchage, on ajoute à la solution différentes substances, comme par exemple du camphre, de l'huile de ricin, etc. Mais puisque la pyroxyline dont il s'agit n'est pas soluble dans l'alcool, il est indispensable d'ajouter à l'alcool une forte proportion d'éther, pour arriver à préparer la solution alcoolique susmentionnée. L'emploi de l'éther toutefois présente l'inconvénient très grand de rendre très inflammable le liquide à tremper ; les fabricants de manchons à incandescence sont conséquemment soumis à des règlements de police très rigoureux.

On a bien déjà proposé diverses substances pour remplacer l'éther, dans les solutions de trempage, mais sans grand succès au point de vue de la solidité des manchons. La présente invention maintenant a pour objet un procédé pour rendre le coton-collodion soluble dans l'alcool et pour préparer un liquide de trempage alcoolique qui ne présente aucun des inconvénients ci-dessus signalés et qui, additionné de substances appropriées, donne aux manchons en question une très grande solidité.

La cellulose tétranitrique (coton-collodion) insoluble dans l'alcool seul, est soluble au contraire dans l'acide acétique cristallisable. Pourtant, dans le but spécial visé jusqu'ici, le pouvoir dissolvant de cet acide n'est pas suffisant ; il s'agit en effet d'obtenir une solution composée en plus grande partie d'alcool et ne contenant qu'une faible proportion d'acide acétique cristallisable ; si l'on mélange maintenant le coton-collodion avec très peu d'acide et avec beaucoup d'alcool, il en résulte non pas une solution homogène, mais une masse contenant en suspension encore de nombreuses parties de coton-collodion sous forme de petits grumeaux gélatineux. Mais si l'on ajoute au mélange en question une très faible proportion d'acétone, et que l'on agite le liquide on obtient rapidement une solution claire, qui avec les additions ordinairement employées à cet effet, convient par excellence au trempage des manchons à incandescence et reste absolument neutre vis-à-vis des terres rares ce qui est un point très important.

Voici un exemple d'exécution du procédé :

On dissout 10 parties de coton-collodion dans environ 65 parties d'acide acétique cristallisable, contenant 15 parties d'acétone; à cette solution on ajoute environ 250 parties d'alcool dénaturé (à 95 0/0), et on agite le mélange énergiquement pendant quelque temps.

On peut obtenir des résultats tout aussi satisfaisants en remplaçant l'acétone ordinaire par d'autres acétones. A la place de l'alcool éthylique on peut utiliser également d'autres alcools, comme par exemple l'alcool méthylique.

Procédé de fabrication de l'amidon soluble.

Par W. WOTHER-SPOON

On fait usage, pour amener l'amidon à un état de solubilité permanente, de plusieurs procédés qui consistent à le traiter par des acides, des alcalis ou des sels. Mais la marche de la plupart de ces procédés est difficile à régler et le produit final renferme généralement les réactifs employés, soit à leur état primitif, soit sous forme de dérivés, avec des produits solubles plus ou moins complexes dérivés de l'amidon.

« Le Dictionnaire de Chimie » de Henry Watts, volume V, page 410, ligne 2, fait mention de ce que l'acide acétique glacial, chauffé en tube scellé avec l'amidon, convertit ce dernier en amidon soluble. Ce fait paraît ne pas avoir attiré l'attention et ne semble pas avoir été consigné dans aucun autre ouvrage. Dans le passage cité on n'indique pas comment on pourrait appliquer la réaction énoncée d'une manière satisfaisante; il n'y a rien non plus qui puisse faire supposer que l'amidon soluble ainsi obtenu soit un produit différent de ceux que fournissent les autres méthodes.

La présente invention a trait à la production d'amidon soluble au moyen de certains acides organiques monocarboxylés. On n'ignore pas qu'il a déjà été proposé d'employer certains acides organiques pour remplacer les acides minéraux dans les procédés bien connus qui consistent à hydroliser l'amidon en le chauffant avec de l'eau et une faible quantité d'acide ou d'alcali. Toutefois, la présente invention ne porte en aucune façon sur l'hydrolyse aqueuse de l'amidon: en fait elle se réalise mieux en l'absence de l'eau, bien que la présence de cette dernière ne nuise pas sensiblement à la réussite du procédé. Il a été reconnu qu'avec certains de ces acides organiques monocarboxylés on peut obtenir un produit différent, chimiquement parlant, de l'amidon soluble obtenu

jusqu'ici, se dissolvant complètement dans l'eau bouillante sous forme d'un liquide clair et ne se gélant pas ou ne se séparant pas, même après un certain temps. Voici maintenant, à titre d'exemples, quelques modes de réalisation du procédé.

1° On fait sécher, à une température de 80 à 100° C., de l'amidon, et de préférence de la fécule ou amidon de pommes de terre en poudre fine; on l'introduit dans un récipient, un convertisseur rotatif à enveloppe de vapeur, par exemple, et on y ajoute de l'acide acétique glacial dans la proportion de 1/2 à 1/3 environ en poids de l'amidon. On peut réduire la proportion d'acide et n'en employer que 10 à 20 0/0 seulement du poids de l'amidon, si on l'envoie en pluie, au moyen d'un pulvérisateur convenable, sur l'amidon contenu dans un mélangeur cylindrique, puis qu'on charge le mélange dans le convertisseur. On ferme alors le récipient et on le fait tourner lentement, ou bien on remue le mélange au moyen d'un agitateur, après quoi on envoie la vapeur dans l'enveloppe et on continue à chauffer pendant 1 à 2 heures, durant lesquelles le récipient ou l'agitateur doivent continuer à tourner lentement. Pendant cette opération, ou bien une fois qu'elle est achevée, on peut faire communiquer le récipient avec un condenseur pour permettre d'éliminer par distillation l'acide acétique en excès en vue de son usage ultérieur. On laisse alors refroidir l'amidon et on le lave à l'eau froide. Il ne diffère pas comme apparence de l'amidon ordinaire; le séchage et le finissage peuvent se faire d'une manière quelconque.

Au lieu d'employer l'acide acétique de la manière indiquée plus haut, on peut l'utiliser à l'état de vapeur, tel qu'on l'obtient en traitant un acétate par un acide non volatil dans un récipient séparé, et l'amener à cet état dans un mélangeur contenant l'amidon sec, jusqu'à ce que celui-ci en ait absorbé 10 à 20 0/0 de son poids. Le mélange est ensuite introduit dans le convertisseur qui est chauffé de la manière ci-dessus indiquée.

2° Dans un mélangeur cylindrique on mélange au moyen d'un pulvérisateur, de l'amidon sec avec environ 10 0/0 de son poids d'acide formique à 60 à 90 0/0 environ. On introduit ce mélange dans le convertisseur, puis on le traite comme il a été indiqué pour l'exemple précédent, de 1 à 4 heures, suivant le degré de transformation désiré, c'est-à-dire suivant le degré de solubilité de l'amidon dans l'eau chaude que l'on veut obtenir. Une fois le produit refroidi on le lave à l'eau froide, puis on le sèche; ou bien encore, on neutralise l'acide retenu dans l'ami-

don en l'additionnant d'un alcali convenable, tel que le borax ou un carbonate alcalin.

Lorsqu'on fait usage d'acide formique, on remarque quelquefois que l'amidon gonfle considérablement. Dans ce cas, on peut ajouter un déshydratant neutre; c'est ainsi qu'on peut, par exemple, mélanger l'acide formique ci-dessus mentionné avec un égal volume d'alcool du commerce.

Dans les procédés qui viennent d'être décrits il est fait usage de corps anhydres ou sensiblement tels. Si l'on n'attache pas d'importance à la durée de la transformation, on peut faire usage des acides organiques aqueux de la catégorie indiquée, pourvu que l'acide se trouve en quantité suffisante pour que son action spécifique l'emporte sur l'action hydrolysante de l'eau. Dans ce cas, le mode opératoire est le même dans la pratique. Si, par exemple, l'on mélange un excès d'une solution aqueuse d'acide lactique d'une teneur de 20 à 30 0/0 d'acide réel avec l'amidon, si l'on élimine ensuite le liquide en excès à l'aide d'une turbine et que l'on sèche le mélange dans une étuve, la transformation peut se faire de 40 à 50 heures environ. On obtient un résultat analogue si la quantité d'acide aqueux est limitée à ce qu'il en est nécessaire pour produire une poudre humide et si le mélange est fait à l'aide d'un pulvérisateur. On peut remplacer l'acide lactique par de l'acide acétique à 20 ou 40 0/0 ou de l'acide formique à 10 ou 20 0/0.

Lorsqu'on ne fait pas usage d'un acide absolu, le diluant employé n'est pas nécessairement l'eau, qui en se chauffant, provoque le gonflement des grains d'amidon; ce peut être l'alcool ou un autre liquide volatil qui n'occasionne pas le gonflement de ces grains à la température à laquelle se fait le traitement. Dans ce cas on peut opérer en vase clos et recueillir le diluant par distillation. Quand on fait usage d'un acide aqueux, on peut ajouter certaines dissolutions salines concentrées, telles qu'une dissolution de chlorure de sodium pour éviter le gonflement des grains. Toutes les fois qu'il sera fait usage d'alcool ou d'une dissolution saline, l'opération pourra être conduite à des températures plus élevées et exigera par conséquent moins de temps.

Les nouveaux progrès de la séparation magnétique des minerais

Par L. FABRE, ingénieur-chimiste, à Marseille

La technique de la préparation des minerais a fait, grâce à l'application du procédé Wetherill, de nouveaux progrès dans la séparation magnétique, et le

mineur de profession qui ne faisait autrefois qu'une distinction sommaire entre les minerais magnétiques tels que la magnétite, la pyrite magnétique, etc., et les minerais non magnétiques comprenant tous les autres, reconnaît aujourd'hui possible la séparation de toute une catégorie de minerais dits « de faible susceptibilité magnétique ».

Sans revenir sur les différents types de séparateur Witherill, je crois utile de vous signaler les nouveaux types construits par la Metallurgische Gesellschaft, A.-G. de Frankfurt a. M. et présentant les derniers perfectionnements. Le type VI (fig. 1) qui jouit en Allemagne d'une grande faveur a les pôles de ses électro-aimants placés d'une façon particulière. Au centre, se trouve le pôle principal N et à droite et à gauche de ce dernier les deux autres pôles S, comme l'indique le croquis ci-dessous. On obtient par ce fait un centre de magnétisme très concentré et les lignes de force magnétiques agissent ainsi sur une grande longueur.

Le minerai à séparer s'écoule de la trémie, tombe sur un tambour qui tourne continuellement et alimente la bande B placée au-dessous. Celle-ci porte le minerai vers le centre même du magnétisme. Elle tourne autour du tambour R, où le minerai s'échappe de la bande. Alors qu'il est en suspension dans l'air pendant sa chute le minerai est soumis à l'action magnétique. Les parties non magnétiques tombent tout de suite de la courroie après avoir passé devant le centre d'effet des pôles, tandis que les autres parties sont attirées par les électro-aimants. La courroie B' qui tourne autour des tambours N et M passe directement au-dessous des pôles de l'aimant et suivant leur perméabilité magnétique, les particules de minerai sont plus ou moins entraînées et tombent dans l'un des trois réservoirs inférieurs. Il est à noter que dans la séparation, il arrive presque toujours que des grains assez gros ne présentent pas une parfaite homogénéité : ce sont ces parties qui occupent le compartiment médiane entre les grains magnétiques et ceux qui manquent de magnétisme. Elles peuvent être travaillées à nouveau en vue d'une deuxième séparation.

Ce séparateur est très énergique, car on peut employer une grande vitesse pour le déplacement de la courroie ; mais son rendement dépend toujours de la qualité magnétique des minerais et de la grosseur des grains. Pour une courroie d'un centimètre de large, l'effet est de 80 kilos par heure, ce qui fait pour une simple largeur de pôle de 0 m. 50, 1.500 kilos par heure. L'usure des bandes est très minime dans

ce séparateur : une garniture suffit, d'après expérience, pour trente journées de travail de vingt heures, ce qui représente une dépense de 0 h. 011 pour 1.000 kilos de minerai traités. La force motrice, seulement nécessaire pour le mouvement des tambours, est de 0,6 cheval-vapeur. Les minerais plus magnétiques

exigent pour leur séparation plus d'énergie électrique que ceux qui le sont moins. Pour la séparation du fer spathique de la blende, il faut un hectowatt-heure pour 1.000 kilos de minerai travaillés, c'est-à-dire un peu moins de ce qu'exige une lampe électrique de 32 bougies par heure. La surveillance de ce

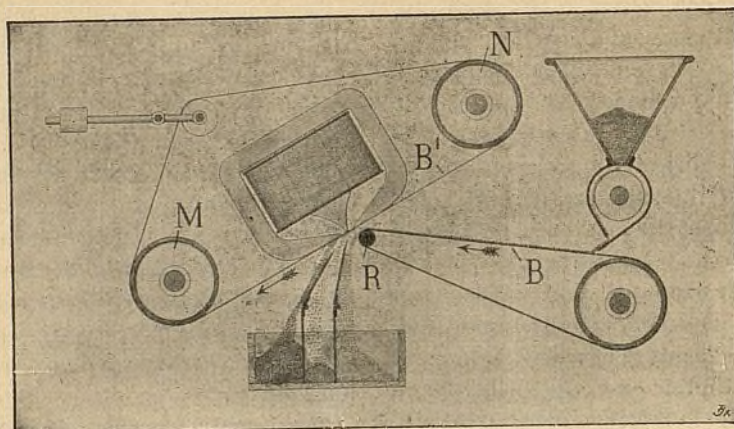


Fig. 1. — Séparateur Witherill. Type VI.

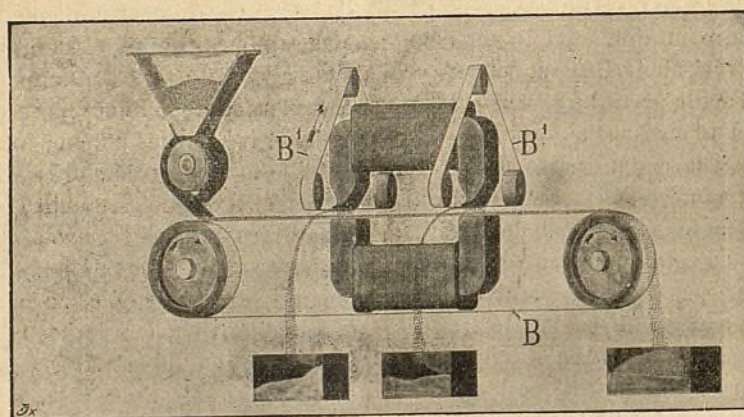


Fig. 2. — Séparateur Witherill. Nouveau type.

séparateur est très facile et il suffit d'un seul ouvrier pour une série de six machines de ce type.

Un autre séparateur dont le rendement est moindre et qui néanmoins fournit une séparation bien exacte est figuré ci-dessous. Dans le type précédent, l'on a vu que les minerais magnétiques étaient détournés horizontalement, dans celui-ci (fig. 3), ils sont complètement enlevés et entraînés en sens contraire à la direction primitivement prise. Le minerai tombe par les orifices de la trémie sur un tambour inférieur tournant d'une façon continue et il est ainsi bien également distribué sur la courroie sans fin B. Normalement à celle-ci se meuvent entre les pôles de l'ai-

mant les bandes B' et B'. Le système magnétique consiste en deux électro-aimants en forme d'U, séparés l'un de l'autre et dont les pôles sont respectivement placés l'un au-dessus de l'autre (fig. 4). Les pôles magnétiques supérieurs sont cunéiformes, tandis que les pôles inférieurs sont plats. De cette conformité, il résulte que lorsque la courroie sans fin B est épaisse les minerais magnétiques sont assez rapprochés des pôles pointus et subissent par conséquent une attraction très efficace. Le même avantage se présente pour les bandes minces B' normales à B et grâce auxquelles le minerai magnétique attiré vers les pôles supérieurs est séparé et entraîné.

Le rendement de ce nouveau type de séparateur dépend naturellement de la couche de minerais magnétiques se trouvant sur la courroie et aussi de

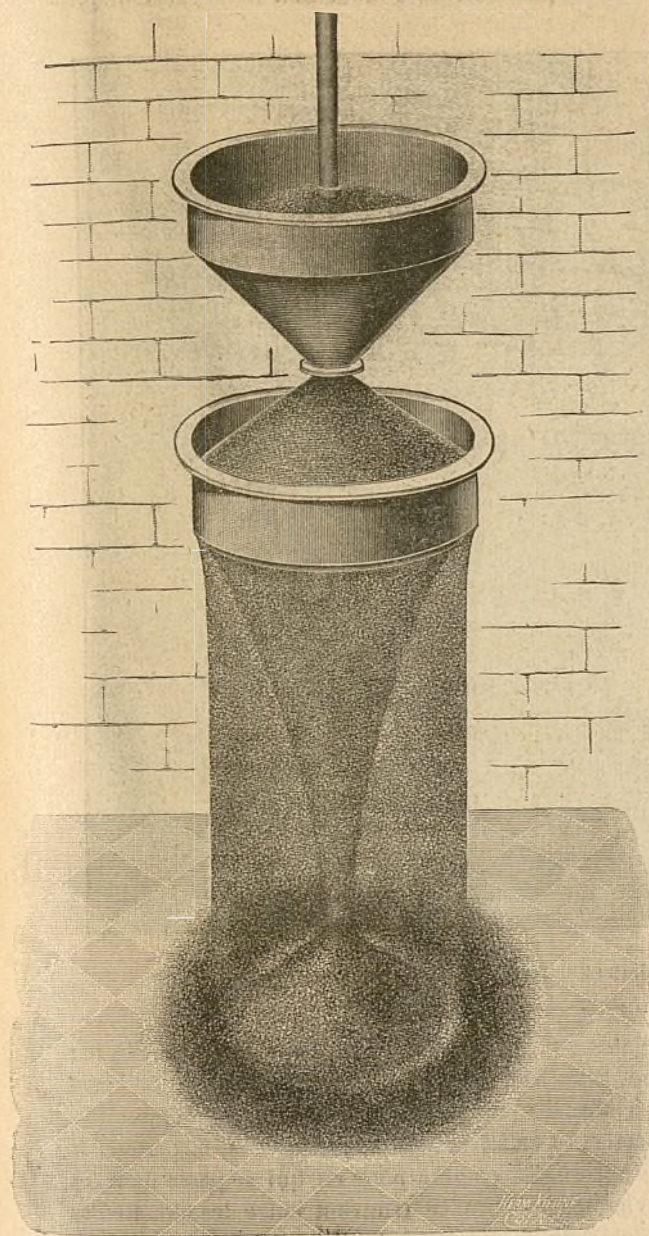


Fig. 3. — Séparateur cylindre.

la vitesse des deux bandes. La New-Jersey Zinc Cie, en vue de la séparation de la franklinite et de la willemite a installé trois systèmes d'aimants placés l'un à la suite de l'autre avec une seule courroie de transport. La quantité de minerais ainsi traités s'est considérablement augmentée grâce à cette sextuple séparation. C'est un très grand avantage pour la sépa-

ration de minerais très différemment magnétiques que de pouvoir placer un certain nombre d'aimants les uns à la suite des autres. Un séparateur peut traiter 3.000 à 4.000 kilos par heure, avec une largeur de pôle de quarante-cinq centimètres environ et avec un ouvrier pour surveiller le travail. On obtient avec ce type nouveau des produits séparés d'une très

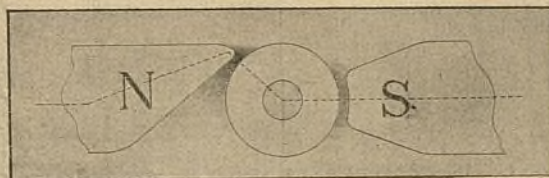


Fig. 4. — Coupe longitudinale.

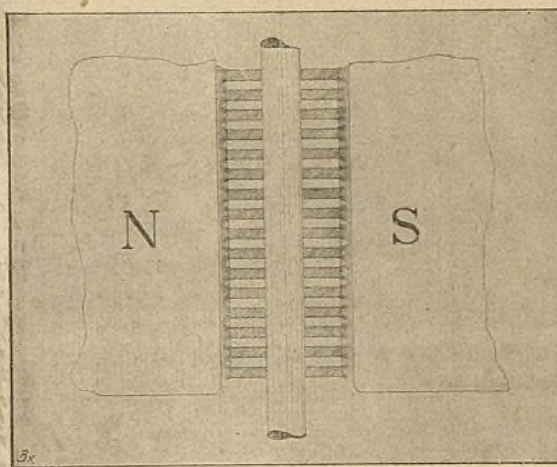


Fig. 5. — Détails. Coupe transversale par l'axe du cylindre.

grande propreté et aussi doit-on le préconiser pour le traitement des minerais précieux. D'ailleurs, cette machine est employée aux mines de la « Société De Beers consolidated Mines », à Kimberley, pour le traitement des minerais diamantifères. Dans ces mines, tombe une matière contenant du diamant et du fer en présence de magnétite, fer chromé, fer titané, etc. Par l'emploi de ce nouveau trieur, le produit magnétique séparé ne contient plus trace de diamant.

Il en est de même pour la séparation du sable monazité qui contient les terres rares : thorium, cérium, zircon, très importantes pour la technique de l'éclairage à incandescence et qui est accompagné de fer titané, d'acide tantalique, de quartz, de rutile, etc. Ce séparateur prend à chaque pôle d'abord le minerai de titane, le rutile, la monazite proprement dite et le quartz reste comme produit non magnétique. Dans ces derniers cas, il est naturelle-

ment besoin d'avoir des aimants relativement puissants et par cela même une très grande énergie électrique, ce qui n'a pas lieu avec des minerais doués de propriétés magnétiques très actives.

Dans un nouvel appareil dit « séparateur cylindre » et basé sur un principe analogue, la séparation s'effectue sur la surface d'un cylindre tournant et utilise les phénomènes d'induction. Le séparateur pos-

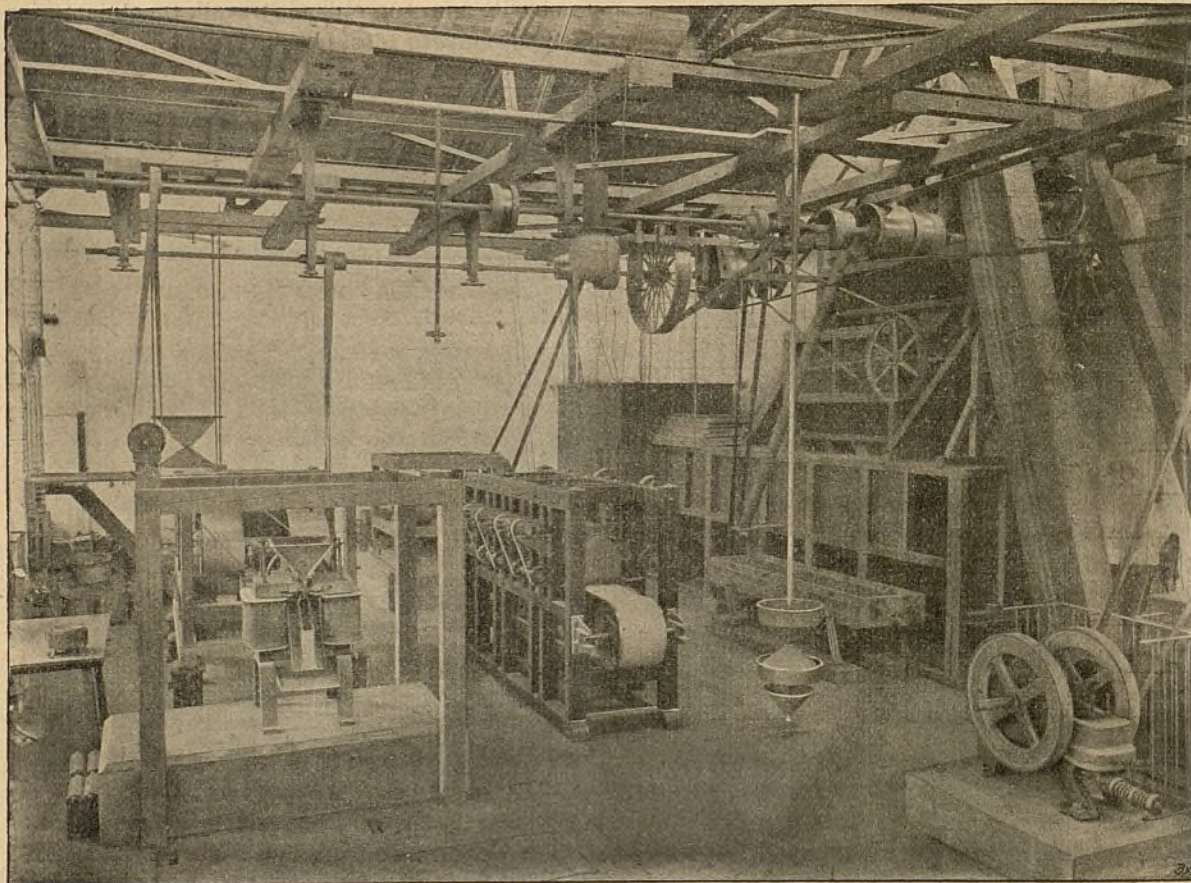


Fig. 6. — Atelier d'essai pour la séparation magnétique Société Humbolt, à Kalk, par Cologne.

sède un système d'électro-aimants dont les pièces polaires sont placées vis à-vis l'une de l'autre et entre celles-ci tourne, à la façon de l'induit d'une dynamo, un cylindre constitué par une série d'anneaux juxtaposés (fig. 7) faits en métaux plus ou moins magnétiques, pour obtenir une grande division eu égard aux courants de Foucault et des concentrations locales nécessaires pour une séparation énergique.

Le minerai est alimenté dans la trémie Z et s'écoule dans le distributeur en zigzag. Il tombe sur la surface latérale du cylindre, qui, une fois constitué, a été soigneusement tourné et poli. Les parties non magnétiques tombent du cylindre en décrivant une grande courbe, tandis que les autres restent adh-

rentes à la surface du cylindre et sont entraînées par lui. Elles s'en détachent plus ou moins rapidement suivant leur perméabilité magnétique et la chute des particules relativement magnétique est favorisée par le fait que — comme pour ce qui se passe dans les dynamos — elles se trouvent entre les deux pôles dans deux zones du cylindre neutres où a lieu le changement de polarité.

Dans les pièces polaires N et S, les lignes de force magnétiques allant d'un pôle à l'autre créent sur le cylindre des pôles inducteurs — tout comme pour les dynamos — et suivent le tracé de la figure 6. Le minerai qui court continuellement sur le cylindre est attiré par les pôles inducteurs et par suite des concentrations locales des lignes magnétiques, les

particules magnétiques adhèrent à la surface extérieure du cylindre pour tomber ensuite en arrivant dans la zone neutre.

Par suite de la différence constitutive des matières magnétiques ou non, la séparation se fait suivant un angle différent, nettement défini pour chacune et utilisé spécialement pour obtenir une exacte séparation.

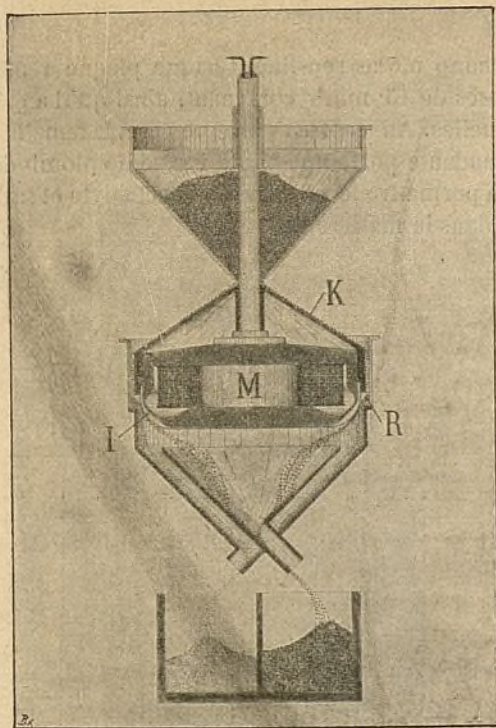


Fig. 7. — Coupe longitudinale du séparateur « à cloche ».

Les expériences faites par l'atelier de construction Humbolt, à Kulk, près de Cologne, ont établi que la séparation humide magnétique est applicable avec cet appareil-cylindre et l'on a pu voir à l'exposition de Dusseldorf un séparateur de ce type extraire du fer spathique contenu dans une boue liquide de blende.

Un séparateur nouveau, de moindre importance que le précédent, mais très intéressant pour l'électrotechnicien à cause du système unipolaire de ses aimants est représenté figures 7 et 8: il n'a été jusqu'à ce jour employé que pour le triage de matières très magnétiques, telles que magnétites, sable magnétique, pyrites de fer grillées, etc.

La pièce polaire M a l'aspect d'une cloche et la bobine concentrique qui excite les aimants est entourée par les bords métalliques de la cloche. En I, près

de la surface extérieure cylindrique du système des aimants se trouve un étroit passage par lequel les lignes magnétiques sont obligées de passer et de s'incurver vers l'axe du séparateur. Comme on le voit, il s'est créé une large zone dont l'intensité diminue en haut et en bas et dans laquelle le minerai est reçu. Le minerai alimenté dans la trémie supérieure

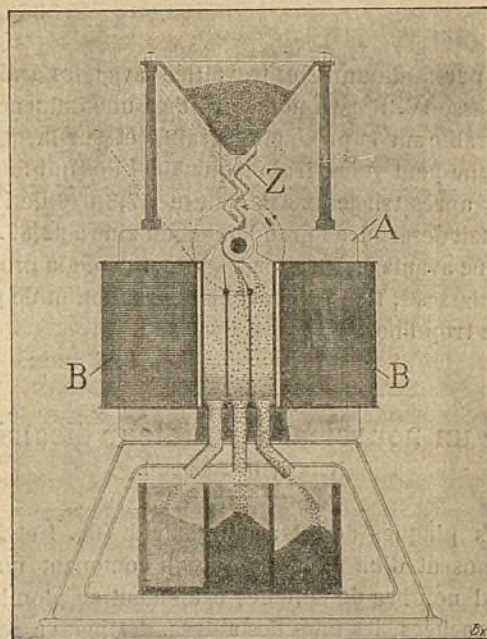


Fig. 8. — Photographie de l'appareil en marche.

est distribué en nappe mince sur le cône K et tombe dans l'espace annulaire R où il subit l'influence magnétique. Les parties non magnétiques tombent sans avoir été influencées tandis que les matières magnétiques suivent le profil de l'aimant, s'incurvent radialement vers l'axe du système des aimants, comme l'indique la photographie faite avec l'appareil en plein fonctionnement. Des résultats très intéressants ont été obtenus dans l'atelier d'essai de la Société Humboldt (fig. 10), pour la séparation des blendes grillées et menues de la Haute-Silésie. En voici les résultats :

Comme on peut le voir, un petit séparateur annulaire d'un diamètre de 0 m. 40 pour la pièce polaire est en état de travailler 1.000 kilos par heure. Avec un minerai grillé à 34,00 0/0 de Zn en moyenne, l'on obtient un produit magnétique moyen à 6,27 0/0 de Zn, tandis que le produit non magnétique en contient 50,17. On a extrait 93,21 0/0 du zinc contenu dans le minerai primitif. Quant à la poussière obte-

Classe	Grosseur des grains en mm.	Minerai grillé		Quantité travaillée en kgr. par heure	Produit magnétique		Blende non magnétique		Rendement en zinc 0/0
		Poids 0/0 de chaque classe	Teneur en Zn 0/0		Poids 0/0	Zn 0/0	Poids 0/0	Zn 0/0	
I	de 4 à 2,4	30,29	34,25	1.000	10,18	6,1	20,11	48,5	94,01
II	de 2,4 à 1,2	33,05	34,15	1.050	13,23	6,5	19,82	52,6	92,37
III	de 1,2 à 0,6	14,18	35,25	1.000	5,34	5,7	8,84	53,1	93,91
IV	de 0,6 à 0,0	22,48	32,69	400	8,05	6,5	14,43	47,3	92,86
		100,00	34,00		36,80	6,27	63,20	50,15	93,21

nue par la monture et travaillée avec les grains de la classe IV, il est à noter qu'elle a une influence défavorable sur la production traitée et sur la qualité. L'on ne peut guère traiter que 400 kilos qui fournissent après triage une blende à 47,3 0/0 de Zn, ce qui fait descendre le rendement du zinc à 92,86. L'on a donc avantage à traiter les minerais de la grosseur des classes I, II et III et éviter la production de poussière trop fine.

L. FABRE.

Sur un nouvel accumulateur électrique

Note de D. Tommasi.

Les plaques de cet accumulateur (fig. 1 et 2) se composent d'un cadre en plomb contenant un très grand nombre de lamelles également en plomb très rapprochées, les unes des autres, destinées à retenir la matière active et à amener le courant dans ses différents points.

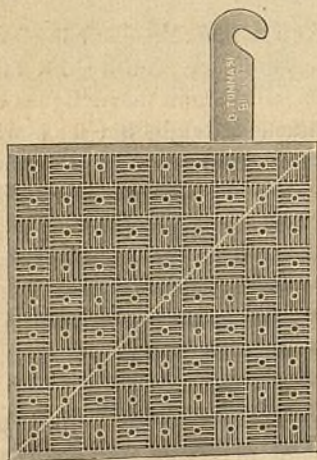


Fig. 1

Ces lamelles, par groupe de 7, sont disposées alternativement suivant deux directions rectangulaires; les unes sont verticales, les autres horizontales. Par cette disposition, la dilatation de la plaque se fait à la fois dans les deux sens et, par suite, elle est

beaucoup moins sensible. Chaque plaque renferme 81 cases de 15 mm² contenant, ainsi qu'il a été dit, 7 lamelles. Au centre de chaque case, la lamelle correspondante porte une petite bague de plomb destinée à permettre le passage de l'électrolyte et sa diffusion dans la matière active.

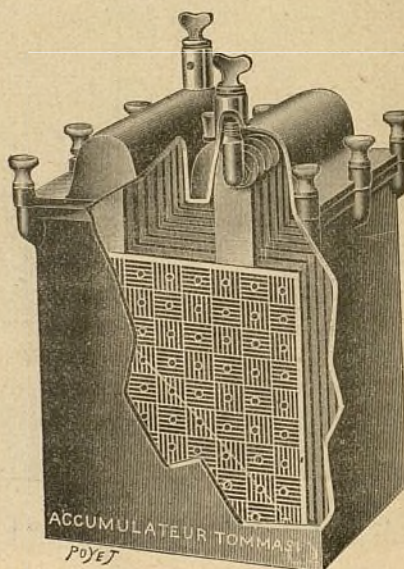


Fig. 2

La plaque est munie sur ses deux faces d'une lame diagonale en plomb permettant au courant de se rendre directement dans tous les points de la plaque, assurant ainsi une répartition uniforme du courant.

La matière active qui obstrue les petites bagues placées au milieu de chaque case est ensuite enlevée de façon que l'électrolyte puisse venir facilement en contact avec tous les points de la matière active.

Cette disposition évite ainsi la formation de courants de concentration, par suite de la diffusion parfaite de l'électrolyte dans les différentes parties de la masse active.

Les constantes de cet accumulateur du type T 5 peuvent se résumer ainsi :

Nombre de plaques	5
Nombre des positives	5

Longueur des plaques en mm.	140
Largeur des plaques en mm.	140
Epaisseur	3
Poids des plaques en grammes.	2.000
Poids de 2 positives et 2 négatives	1.600
Durée de la décharge en heures.	5
Différence de potentiel en volts	1,9
Débit en ampères	6
Débit en ampères par kig. de plaques utiles (1)	3,8
Capacité en ampères-heure.	28
Capacité en ampères-heure par kg. de plaques	17,75
Puissance en watts	11,4
Puissance en watts par kg. de plaques.	7,1
Energie en watts-heure	54,15
Energie en watts-heure par kg. de plaques.	33,7

Au régime d'un ampère par kg. de plaques on arrive couramment à une capacité de 36 à 38 ampères-heure, soit 22 à 24 ampères-heure utilisables, toujours par kg. de plaques.

Electrolyseur D. Tommasi pour la préparation du plomb spongieux

Cet électrolyseur (fig. 3) se compose d'une cuve rectangulaire contenant une solution d'acétate double de plomb et de sodium additionnée de certains composés qui ont pour but de diminuer la résistance électrolytique du bain et d'empêcher la formation du peroxyde de plomb.

Dans ce bain plongent deux anodes en plomb ; au milieu de ces anodes est disposée la cathode, laquelle est constituée par un disque métallique pouvant être animé d'un mouvement de rotation. Le disque ne plonge pas entièrement dans le bain, mais seulement d'un segment de telle sorte que chaque portion de la zone plongeante du disque se trouve alternativement dans l'air et dans le liquide qui sert d'électrolyte. La partie du disque qui émerge du liquide de la cuve passe par suite de son mouvement de rotation, entre deux frotteurs en forme de racloirs, lesquels ont pour but non seulement d'enlever le plomb spongieux au fur et à mesure de sa production, mais encore de dépolariser la surface du disque.

Des rigoles convenablement disposées reçoivent le métal détaché du disque et l'amènent dans un récipient où il est recueilli.

(1) Lorsque le plomb renferme de l'argent, ce métal étant insoluble dans le bain, se dépose au fond de la cuve dans un récipient perforé destiné à le recueillir.

(2) 2 positives et 2 négatives.

Le plomb électrolytique se présente sous l'aspect d'une matière spongieuse composée d'une multitude de petits cristaux très légers et très plastiques. Le

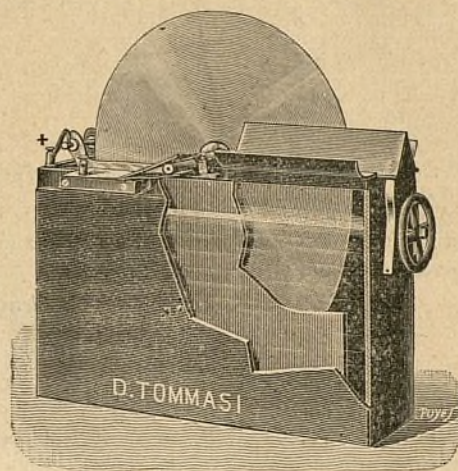


Fig. 3

plomb, en cet état, constitue une excellente matière active pour les accumulateurs de n'importe quel système et particulièrement pour l'accumulateur D. Tommasi dont nous venons de parler.

En effet, la grande plasticité de ce plomb rend facile son application sur les électrodes des accumulateurs et son extrême état de division en fait une substance éminemment propre à se transformer rapidement en peroxyde de plomb sous l'influence du courant électrique.

REVUE DES PÉRIODIQUES FRANÇAIS & ÉTRANGERS

Pulvérisation économique des scories Thomas, par MÜLLER (*Stahl u. Eisen*, 1903, 1045).

D'après le nouveau procédé, le concassage et la mouture des scories, opérations coûteuses, ne sont plus nécessaires. On introduit ces scories dans une vieille chaudière à vapeur et les soumet à l'action de la vapeur sous forte pression ; au bout de quelques heures, la chaux des scories est éteinte et ces dernières tombent en une très fine poussière. Par une disposition particulière, on peut obtenir le produit pulvérisé complètement sec. La teneur en acide phosphorique soluble au citrate est dans la poudre ainsi obtenue de 2 à 2 1/2 0/0 plus élevée que dans le produit concassé et pulvérisé ; ce qui provient de la solubilisation d'une grande partie de l'acide phosphorique par le nouveau procédé. Essayé dans la pratique, le produit ainsi obtenu a donné des résultats supérieurs à ce qu'on pouvait espérer.

Nouvelle méthode de dosage de l'acide sulfurique,
par R. SILBERGER (*Ber. d. Deut. Chem. Ges.*, 1903, 2755).

L'auteur préconise pour ce dosage, la précipitation par le chlorure de strontium en solution alcoolique, ce qui présente l'avantage de donner des précipités exempts de fer et de chlore. Le procédé convient particulièrement au dosage rapide et exact du soufre dans les pyrites.

Verres : « Aventurine » bleus, rouges et verts, par ALEXANDER (*Sprechsaal*, 1903, 1485).

Après une série d'essais, l'auteur est arrivé aux formules suivantes comme étant les meilleures :

	Vert	Bleu
Sable.....	100 kil.	100 kil.
Soude	35 »	35 »
Spathfluor.....	15 »	15 »
Feldspath.....	30 »	30 »
Carbonate de baryum....	25 »	25 »
Bichromate de potassium.	12 »	10 »
Manganèse.....	7 »	5 »
Oxyde de cobalt.....	—	0,5 »

Il faut éviter d'introduire un excès de feldspath et de spathfluor pour éviter l'opacité qui entraverait totalement le rôle des cristaux. En excluant totalement ces produits, on ne peut obtenir un verre aussi beau. Pour l'aventurine rouge employer une teneur moyenne de spathfluor, éviter la teneur trop élevée en oxyde de plomb ; quant au reste, il faut que le mélange contienne de nombreux produits et une forte teneur en chaux. Un mélange de :

Sable....	100 kil.	Minium.....	1 kil.
Soude...	32 »	Oxyde cuivreux...	6 »
Potasse..	8 »	Oxyde ferreux.....	3 »
Chaux...	32 »	Oxyde de zinc.....	3 »

a fourni un rouge opaque ou aussi un rouge foncé transparent, des fois même incolore, ce dernier redevient rouge seulement par chauffage.

Sur le Sésamol, par HANS KREIS (*Mitth. aus d. techn. chem. Lab. der Univers. Basel*).

L'auteur a découvert dans l'huile de sésame, comme constituant permanent et non comme une impureté accidentelle, une substance de nature phénolique, dénommée par lui *sésamol*, qu'il a séparée et caractérisée. Toutefois il n'a pas élucidé l'état dans lequel cette substance existe dans l'huile (et la graine), s'étant borné dans son intéressant travail à signaler comme nécessaire, un traitement par les acides pour en faire ressortir les réactions chromatiques.

C'est à la présence de ce composé, qu'est attribuable la réaction de Behrens, ainsi que celle de Bishop et de Bishop-Kreis.

L'auteur préconise également une nouvelle réaction chromatique de l'huile de sésame, qui n'est qu'une modification de celle de Hauchecorne, fondée sur l'emploi de l'eau

oxygénée pour rechercher l'huile de sésame dans les huiles d'olive, réaction abandonnée depuis par l'auteur.

Kreis agite 5 cc. de sésame avec 5 cc. d'acide sulfurique (à 75 0/0) et 0,3 cc. d'eau oxygénée (à 2 ou 3 0/0). Au bout de peu de temps, il se développe une coloration vert olive et par addition d'eau, l'acide devient jaune clair avec une fluorescence verte. La réaction est encore perceptible en présence de 5 0/0 d'huile de sésame. Les huiles de coton, d'olive, d'arachide, de pavot, d'amande, de noyaux de pêche, de lin et de ricin ne donnent pas cette réaction. Cette réaction ressemble par sa nature et la coloration produite à celle de Bellier (acide vanadique et acide sulfurique).

Sur les tentatives de reproduction du diamant, par M. CHARLES COMBES (*Mon. Sc.*, 1903, novembre, p. 786).

L'auteur après avoir cité les travaux de Hannay (chauffage d'hydrocarbures avec métaux alcalins en tubes scellés) et ceux de Marsden (chauffage d'un mélange d'argent et de charbon de sucre, suivi d'un refroidissement lent), critique les conclusions de Moissan au sujet de ses recherches, puis conteste l'interprétation de ce dernier au sujet des résultats obtenus, en citant une expérience faite en grand à la Société électro-métallurgique La Praz.

Combès conclut en affirmant :

- 1) Que la fonte en passant de l'état liquide à l'état solide diminue de volume ;
- 2) Que la pression ne joue aucun rôle dans les expériences de Moissan.

Sur le pétrole et l'asphalte saghalien (*Petr. Rev. and Mining News*, 1903, 230).

Des échantillons d'huile brute saghalienne, examinés dans le laboratoire de la Société Impériale Technique Russe, ont donné lieu aux observations suivantes : de couleur brun-foncé, transparente en couches minces, elle était exempte de fractions bouillantes au-dessous de 120° C. La distillation fractionnée a produit :

Distillat au-dessous de :

270° C, de densité 0,8562	28,2 0/0 en volume
270° à 300° C, — 0,880	15,9 0/0 —
300° à 360° C, — 0,8977	8,9 0/0 —
Résidu, — 0,8992	35,1 0/0 —

L'huile se trouve près de Alexandrovsk où elle suinte à la surface du sol, et toute la région est couverte d'une couche épaisse d'asphalte naturel. Vu l'absence de fractions légères, l'huile brute convient comme combustible.

Le roc asphaltique est fragile, plus dense que l'eau, contenant 75 0/0 de substances bitumineuses solubles dans l'éther, 24,6 0/0 de substances insolubles, 0,5 0/0 de cendres, donc plus riche en substances désignées en premier, que les produits de la Trinidad (qui n'en contiennent que 57 0/0), et de Syrie (44 0/0).

La teneur en soufre est seulement de 0,80 à 0,85 0/0. L'asphalte a un point de fusion élevé, le ramollissement ne se produisant qu'à 160° C, tandis que le bitume naturel

fond à 135°-150° C. Bien que trop cassant pour être utilisé, tel que au pavage, on peut néanmoins l'utiliser dans ce but, par incorporation de l'huile qu'on trouve dans la région.

Hydrolyse des corps gras au moyen de Steapsine,
par J. LEWKOWITSCH et J. J. R. MACLEOD (*Proc. Royal Soc.*, 1903, 31).

Lewkowitsch a, dans une communication précédente, démontré que l'action hydrolytique de la lipase sur l'huile de coton n'excédait pas 3 0/0.

Des expériences analogues ont été entreprises avec la steapsine sur l'huile de coton et le lard. Les solutions d'enzyme ont été préparées en triturant 200 gr. de pancréas frais de bœuf ou de porc avec un double volume d'eau. Dans les deux premiers essais, l'extrait a été conservé par addition de chlorure mercurique ou de thymol et incubé à 37° C.

On a omis l'incubation dans les 2 essais suivants, ayant constaté l'affaiblissement ou même la suppression du pouvoir stéatolytique, probablement par suite de l'action de la trypsine sur la steapsine. La filtration a été opérée sur de la mousseline, le papier retenant la steapsine.

Dans les essais, on a pris 100 gr. d'huile de coton ou de lard et on a agité ou trituré avec des volumes déterminés (10 à 80 cc.) d'extrait ci-dessus et l'émulsion a été conservée dans des fioles bien bouchées, à la température ordinaire, en veillant à ce qu'il ne se produise pas de séparation en deux couches. Au bout de quelques jours on a constaté les effets de l'hydrolyse par le durcissement de la masse dû à la mise en liberté des acides gras.

Dans chaque cas, la saponification produite a été mesurée en fonction des acides gras libérés, calculés en acide oléique.

Dans les premiers essais, l'hydrolyse produite a été au bout de 4 jours, de 22,9 à 32,8 0/0 dans une expérience et de 31 à 37 0/0 dans une autre.

Au bout de 7 nouveaux jours, elle s'est élevée respectivement à 46,3 0/0 et à 44,3 0/0.

L'effet maximum constaté a été de 86,7 et 83,8 0/0 au bout de 56 jours.

Dans un essai, l'effet produit croissant avec la quantité de steapsine en présence; ceci n'a point été observé dans le second essai. L'addition d'acides ou d'alcalis dilués ne paraît pas exercer d'influence sensible sur l'action de l'enzyme.

L'hydrolyse du lard a été beaucoup plus lente et la quantité des acides gras libérés n'a été que de 1/3 de ceux constatés plus haut pour l'huile de coton et cela au bout d'un temps égal.

Dans ce cas l'addition de soude caustique (1 cc. d'une solution décimale), paraît tout d'abord activer le dédoublement, puis le ralentit.

L'auteur conclut de ces expériences, que la steapsine n'exerce pas d'action réversible, comme certaines autres enzymes.

Titration de la formaldéhyde, par G. LEMME
(*Chem. Zeit.*, 1903, p. 896)

Lorsqu'on fait agir la formaldéhyde sur une solution neutre de sulfite de sodium, il y a formation de soude caustique et du composé bisulfite du formol. On neutralise 100 cc. d'une solution de 250 gr. de sulfite de sodium ($\text{Na}_2\text{SO}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$) dans 750 gr. d'eau, avec quelques gouttes d'une solution de bisulfite de sodium en se servant de phénolphthaléine comme indicateur; puis on ajoute 5 cc. de la solution de formaldéhyde à examiner, qui produit une coloration rouge. La soude caustique formée est titrée avec une solution normale d'acide sulfurique, jusqu'à décoloration. La différence entre deux titrages peut différer de 1/10 à 2/10 de cc.; mais comme 5 cc. de formol à 40 0/0 exigent environ 75 cc. d'acide sulfurique normal, l'erreur est inappréciable.

Chaque cc. de solution acide normale, correspond à 0,03 gr. de formaldéhyde.

Fabrication des sels de baryte, par RANÇON (*Bull. Techn. Soc. Anc. Et. Ec. A. et M.* 1903).

L'auteur décrit son procédé de fabrication des sels de baryte (chlorure de baryum cristallisé, chlorure de baryum desséché, sulfate de baryte ou blanc fixe).

La première partie est consacrée à l'exposé du procédé et il est rappelé que le chlorure de baryum est en général préparé par l'attaque du carbonate de baryum naturel ou du sulfure de baryum brut ou bien encore par le chauffage d'un mélange intime et équimoléculaire de sulfate de baryum et de chlorure de calcium.

Dans la 2^e partie, l'auteur étudie la transformation du sulfate de baryte naturel en baryte brute, avec le tableau d'une série de sulfates de baryte utilisés pour la fabrication des trois produits ci-dessus mentionnés.

La 3^e partie est consacrée à la transformation de la baryte brute en chlorure de baryum, des lavages successifs, de la puissance du délayeur, de la main-d'œuvre, avec un tableau d'analyses, etc.

La 4^e partie traite de la fabrication du chlorure de baryum cristallisé et des chaudières à feu direct où s'opère cette cristallisation.

La 5^e partie est consacrée au chlorure de baryum desséché.

La 6^e partie comporte le sulfate de baryum précipité.

Préparation industrielle de la caséine, par V. HOUDET
(*Le Lait*, 1903, p. 163).

Les divers procédés d'extraction de la caséine sont basés sur la précipitation par les acides.

L'auteur décrit le procédé employé dans une beurrerie traitant 18.000 litres de lait par jour. Après écrémage et passage au centrifuge, le lait est envoyé au moyen de pompes dans de grandes cuves métalliques ou des caisses en bois de 5 mètres cubes de capacité environ. Amené par un courant de vapeur à la température de 47°-48°, on introduit pour 5.000 litres de lait écrémé, 10 litres d'acide sulfurique à

66° étendu de 50 litres d'eau, et brasse continuellement. La coagulation est immédiate et la caséine se précipite en flocons assez épais. Après dépôt, siphonnage du petit lait et lavage du caillé à l'eau froide pour enlever toute trace d'acide, la caséine mise en sacs est pressée. Elle se présente alors sous l'apparence d'une masse blanche, molle, semblable à du coton légèrement humide et tassée. Broyée et réduite en fragments minces, elle est étendue sur des tamis en fil de fer, disposés dans une étuve à air chaud, à la température de 50°. La dessiccation est complète en 24 heures. Les grains secs sont broyés, tamisés ou blutés.

Selon J.-H. Just, aux Etats-Unis, on coagule le lait au moyen d'acide acétique, neutralise avec du carbonate de sodium, décante le petit lait, étend la masse visqueuse résiduelle sur plaques métalliques posées à l'étuve à 120°, on la verse en nappes de faible épaisseur sur des cylindres chauffés à cette température et obtient ainsi une masse friable, qu'on pulvérise pour la livrer au commerce.

Dans l'industrie la caséine sert dans la fabrication du papier, pour le collage des vins, pour préparer le « cheese paint » américain, sorte de peinture à base de caséine, chaux ou ciment, remplaçant le badigeon à la colle et constituant un enduit très résistant. Fortement comprimée, la caséine rentre dans la composition de substances destinées à la tabletterie et remplaçant en les imitant : l'ivoire, l'os, la corne et le celluloïd. On essaie aussi d'utiliser la caséine dans l'alimentation des hommes et animaux, sous forme de biscuits, pain, pâtes, fourrages mélassés et elle constitue la base des produits vendus sous les noms : plasmon, caséon, protone, nutrose, sanato-gène, encasine, galactogène, enlactol, albumine hygiénique, etc.

Recherches sur l'absorption du « non-tannin » par la peau, par le Dr ED. NIHOUL (*Bull. Ass. B. d. Chim.*, 1903, p. 5, 6, 7).

Après la description des recherches effectuées, l'auteur est amené aux conclusions suivantes : ce qui est désigné comme non-tannin est absorbable par la peau, au moins partiellement et influe par conséquent sur le rendement.

Ces matières absorbables ne sont pas décelées par la méthode de l'Association internationale des chimistes des industries du cuir ; donc les résultats obtenus tout en servant de base aux transactions commerciales, ne sont pas l'expression fidèle des résultats industriels. L'auteur est par conséquent d'avis d'abandonner pour les essais de contrôle la méthode officielle et de ne se servir que de la méthode des chimistes américains (Shake-Method) ou de celle de von Schroeder.

La rapidité d'absorption du non-tannin varie avec la matière tannante. Ainsi le pin l'abandonne rapidement, le sumac lentement ; d'autres substances au contraire paraissent par le non-tannin diminuer le rendement, phénomène explicable par l'hypothèse de la dissociation de la peau tannée, admissible en envisageant la théorie de Koeners sur la constitution du cuir. Une étude comparée des diverses substances tannantes au point de vue de la rapidité d'ab-

sorption par la peau du non-tannin est intéressante à faire, en tant qu'utilisation dans les divers procédés de tannage rapide employés aujourd'hui, étude pouvant être faite à l'usine par le procédé Carini, à la balance hydrostatique.

Dosage volumétrique du manganèse dans le fer et l'acier, par H. E. WALTERS (*Proc. Eng. Soc.*, vol. XIX, p. 43).

On pèse 0 gr. 2 de l'acier à essayer et d'un acier type de teneur en manganèse connue et les introduit dans des tubes à essais appropriés, puis les additionne de 10 cc. d'acide nitrique de densité 1,20. On chauffe jusqu'à dissolution complète et disparition des vapeurs nitreuses, puis ajoute aux deux solutions 15 cc. d'une dissolution contenant 0 gr. 02 de nitrate d'argent (1 gr. 33 de sel pour 1 litre d'eau) et 0 gr. 5 environ de persulfate d'ammonium, chauffe jusqu'à ce que l'oxydation soit commencée depuis 1/2 minute environ. Pour le fer, l'auteur a dissous 1 gr. de métal dans 30 cc. d'acide nitrique de densité = 1,20, étendu après filtration à 100 cc.

On prélève 20 cc. de cette solution, ajoutait un peu de persulfate d'ammonium pour oxyder le carbone combiné, puis 5 cc. de solution de nitrate d'argent à 4 gr. pour 1.000 cc. d'eau, et encore un peu de persulfate en continuant l'opération comme pour les aciers. Le manganèse a été ainsi transformé en permanganate et sa teneur a été, après refroidissement estimée colorimétriquement. D'autre part, l'argent a été précipité à l'état de chlorure et les solutions titrées au moyen d'arsénite de sodium, jusqu'à disparition de la coloration rose ; troisièmement les solutions ci-dessus ont été titrées à l'arsénite sans précipitation préalable de l'argent et enfin le titrage a été opéré avec de l'eau oxygénée sans précipitation d'argent.

L'auteur a constaté que les résultats étaient concordants dans le cas où on opérerait la précipitation de l'argent ou qu'on ne le faisait pas.

Dans ce dernier cas il faut opérer le titrage rapidement, car la coloration se reproduit par l'action simultanée du persulfate et du nitrate d'argent en présence.

Fabrication du ciment à l'aide de marne et d'argile, par HENRY S. SPACKMAN (*Proc. of the Eng. Club of Philadelphia*, avril 1903).

La marne est d'origine organique, les gisements figurant dans les pays bas, les marais et les lits des lacs. De consistance tendre, 90 0/0 environ passent à travers un tamis n° 400. Dans le nord de l'Ohio, la marne provient d'eaux calcaires et est plus dure. En général la marne se rencontre dans les eaux peu profondes et est presque pure lorsque la profondeur de l'eau atteint deux pieds. Souvent elle est mélangée de sable et de matières organiques, qu'il est facile de séparer soit par combustion, soit mécaniquement ; par contre le sable, lorsque sa teneur dépasse 3 0/0 est préjudiciable, même étant finement moulu. La composition de la marne pour ciment de Portland varie entre les limites suivantes :

Silice.....	0,00 à 3,00
Alumine et oxyde de fer...	0,00 à 5,00
Chaux.....	45,00 à 56,00
Magnésie.....	0,00 à 1,50
Anhydride sulfurique.....	0,00 à 1,00
Matière organique.....	0,00 à 5,00

L'argile à utiliser doit être exempte de silice libre. Dans les usines importantes la marne est extraite par dragage ou chaînes à godets, contenant environ 50 0/0 d'eau. On cherche actuellement à sécher la marne avant son emploi dans la fabrication du ciment. Les opérations mécaniques sont les suivantes : 1) Dragage, si la couche se trouve au-dessous de l'eau ou exploitation en carrière, si elle se trouve dans le sol sec ; 2) Pompage ou transport par wagonnets à l'usine ; le pompage se faisant le mieux par doubles cylindres au moyen d'air comprimé ; 3) Broyage au moulin ; 4) Emmagasinement dans des réservoirs ; 5) Mélange dans réservoirs mélangeurs ; 6) Broyage dans moulins ou au moyens de meules ; 7) Emmagasinement de la boue provenant de la mouture ; 8) Introduction directe dans fours rotatifs, avec la teneur de 50 à 60 0/0 d'eau ; 9) Refroidissement du produit calciné ; 10) Mouture. Tout l'outillage est commandé par des moteurs électriques. Le charbon utilisé généralement comme combustible est passé au tamis n° 100. Les principaux avantages de la marne sont d'abord sa facile extraction, puis les mélanges intimes qu'on peut obtenir.

Les inconvénients sont : la manipulation de grandes quantités d'eau, la quantité plus grande (de 50 0/0 environ) de combustible à employer, la diminution du rendement, la difficulté d'opérer par les temps froids, l'obligation de maintenir les produits continuellement en mouvement.

Les nouvelles usines préfèrent fabriquer le ciment de Portland avec de l'argile et des calcaires, plutôt qu'avec un calcaire argileux ou de la marne.

Méthode pour la recherche des sulfures, sulfites, sulfates et hyposulfites, par L. DOBBIN (*Chem. and Druggist*, 1903, 520).

L'auteur préconise la modification suivante du procédé de Autenrieth et Windaus. La solution neutre ou légèrement alcaline est essayée pour les sulfures, par addition de nitrate de cadmium et en cas de production de précipité jaune, on introduit un excès de carbonate de cadmium. On filtre le sulfure de cadmium, agite le filtrat avec du chlorure de strontium, abandonne 15 minutes au repos, filtre et lave le précipité avec de l'eau. On chauffe une partie du filtrat avec de l'acide chlorhydrique étendu, ce qui détermine en cas de présence d'hyposulfites un précipité de soufre. Le reste du filtrat est dilué, légèrement acidulé avec de l'acide chlorhydrique et essayé pour les sulfates à l'acide de chlorure de baryum. Le précipité obtenu avec le chlorure de strontium est traité par l'acide chlorhydrique étendu ; la présence des sulfites est caractérisée par un dégagement d'acide sulfureux, tandis qu'un résidu insoluble indiquerait la présence de sulfates. La solution filtrée est traitée par le

chlorure de baryum, abandonnée au repos pendant 5 minutes, filtrée et le filtrat additionné d'une solution d'iode dans l'iodure de potassium, jusqu'à production d'une légère coloration jaune ; la production d'un précipité blanc, démontrera la présence de sulfates.

Huiles d'olive et succédanés, par L. M. TOLMAN et L. S. MUNSON (*Journ. Amer. Chem. Soc.*, 1903, 954).

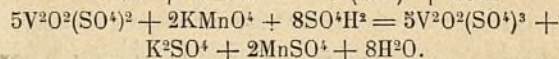
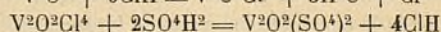
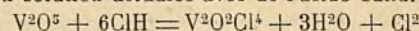
Les auteurs mentionnent en détail les constantes de 38 échantillons d'huiles d'olive de Californie et de 18 échantillons d'huiles pures d'olive italiennes.

Les indices d'iode ont varié entre 78,5 et 89,8, ce qui laisse une large marge à la fraude. Les indices de Hubl des huiles californiennes présentent une moyenne de 85,1 et sont plus élevés que ceux des huiles italiennes, dont la valeur moyenne est de 81,5. Dans 57 échantillons d'Italie, prélevés dans le commerce, qui n'ont présenté aucun caractère de fraude, l'indice de Hubl a été en moyenne de 80,5.

Enfin les auteurs citent les caractères analytiques de diverses huiles (fraîchement exprimées) qui servent de succédanés ou d'adultérants à l'huile d'olives.

Nouvelle méthode de dosage du vanadium, par E. CAMPAGNE (*Ber.*, 1903, 3169).

La méthode repose sur la réduction de l'acide vanadique par l'acide chlorhydrique et oxydation avec du permanganate en solution acidulée avec de l'acide sulfurique :



Le vanadate contenant environ 0 gr. 1 de vanadium métallique, est chauffé avec un grand excès (50 cc.) d'acide chlorhydrique de densité 1,17, jusqu'à réduction à un faible volume et recommence deux fois cette opération.

Au résidu, on ajoute 5 cc. d'acide sulfurique concentré et continue l'évaporation jusqu'à apparition de fumées blanches d'acide sulfurique, c'est-à-dire lorsque tout l'acide chlorhydrique a été chassé. Le liquide est abandonné au refroidissement, étendu avec de l'eau à 300 cc. et chauffé à 60°, puis titré au permanganate, dont on emploie une solution à environ 1 gr. KMnO^4 par litre.

Pour doser le vanadium dans l'acide, on dissout 5 gr. de métal dans de l'acide nitrique de densité 1,20 ; après évaporation à sec, au bain de sable, on continue le chauffage, jusqu'à transformation des nitrates en oxydes. Ces derniers sont alors dissous dans 50 à 60 cc. d'acide chlorhydrique et la solution évaporée à 40 cc., on introduit cette solution dans l'entonnoir à décantation de Carnot, en rinçant la fiole où a été opérée la dissolution de l'acier, avec 20 cc. d'acide chlorhydrique de densité 1,12 et joignant ce dernier au contenu de l'entonnoir à décantation, puis y introduit 100 cc. d'éther.

L'entonnoir est vivement agité, puis refroidi par immersion dans l'eau froide. On introduit alors la solution

aqueuse, dont presque tout le fer a été séparé dans la fiole d'attaque, réduit par évaporation à un faible volume, reprend le résidu pur avec 50 cc. d'acide chlorhydrique, l'évapore de nouveau à un faible volume, puis recommence ce traitement.

Le résidu est chauffé avec de l'acide sulfurique et titré comme plus haut.

Si un acier contient plus de 20/0 de vanadium, on n'opère que sur 2 gr. 5 au lieu de 5 gr., comme ci-dessus mentionné.

Des procédés légèrement modifiés sont ensuite décrits pour appliquer la méthode à l'analyse du ferro-vanadium, du cuprovanadium et aluminovanadium.

Les minerais de fer vanadières sont traités comme l'acier en opérant sur 10 gr. et séparant le fer à l'aide de l'éther.

Le vanadium n'exerce pas d'influence sur la détermination de la plupart des autres constituants de l'acier, pas plus que ces derniers, sauf le chrome, n'entravent l'application de la méthode ci-dessus.

Dosage du soufre dans les charbons et le coke, par R. NOWICKI (*Stahl u. Eisen*, 1903, 1141).

L'auteur propose la modification suivante du procédé de Eschka :

On mélange 1 gr. de charbon ou de coke finement pulvérisé, avec 2 gr. de carbonate de soude ou de magnésie, dans un creuset en platine, à l'aide d'un fil de platine, établit un canal vertical au milieu de la masse et chauffe la partie inférieure du creuset au rouge sombre, introduit de l'oxygène par le couvercle du creuset (creuset de Rose), mélange la masse toutes les cinq minutes en rétablissant chaque fois le canal central. Après 20 à 30 minutes, la combustion est terminée, on traite le contenu du creuset par de l'eau, chauffe, filtre, acidifie légèrement, précipite par le chlorure de baryum et déduit la teneur en soufre.

Durée de l'essai 3 heures à 3 heures 1/2.

De l'influence des métaux étrangers dans le plomb, au point de vue de la fabrication de la céruse et du minium, par O. HERTING (*Chem. Zeit.*, 1903, 923).

L'auteur traite surtout de l'influence de traces de métaux étrangers dans le plomb, dans les applications de ce dernier.

Le bismuth exerce l'influence la plus considérable, plus de 0,018 0/0 le rendant inutilisable pour la fabrication du minium ou des nitrites ; mais, même avec une plus forte teneur, on peut l'utiliser dans la fabrication de la céruse. L'étain, l'arsenic et l'antimoine ne se rencontrent guère qu'à l'état de traces infinitésimales et cela dans certains échantillons seulement. Le plomb contenant du cuivre donne une céruse plus ou moins verdâtre, tandis que la présence de beaucoup d'argent tend à donner à la céruse une coloration rouge.

N. CH.

BREVETS D'INVENTION

SOMMAIRE DES BREVETS D'INVENTION LES PLUS RÉCEMMENT DÉLIVRÉS.

FRANCE

Produits et procédés chimiques

- 333 819. — 13 juillet 1903. — Schilling et Kremer. — Obtention continue d'ammoniaque des eaux perdues des villes.
- 333 972. — 18 juillet 1903. — Leslie. — Fabrication, récupération et purification de l'acide carbonique gazeux.
- 333 824. — 15 juillet 1903. — Société Eisenmann et Bendix. — Procédé rendant le coton collodion soluble dans l'alcool.
- 328 401. — 9 octobre 1902. — Vereinigte Chemische Werke. — Extraction des acides gras de leurs éthers.
- 334 154. — 27 juillet 1903. — Woterspoon. — Fabrication de l'amidon soluble.
- 323 998. — 27 juillet 1903. — Vincent. — Production du sel en blocs ; perf. au brevet.
- 334 205. — 11 juillet 1903. — Loumiet. — Fabrication de l'air liquide.
- 334 205. — 11 juillet 1903. — Loumiet. — Add. Fabrication de l'air liquide.
- 328 420. — 27 octobre 1903. — Badische Anilin et Soda Fabrik. — Production d'anhydrides et de chlorures d'acides carboxylés.
- 334 525. — 8 août 1903. — Chemische Fabrik Ladenberg. — Séparateur des phénols contenus dans le goudron minéral de ses éléments constitutifs au moyen de la chaux.
- 334 563. — 17 juillet 1903. — Ogier. — Lessives pour industries cotonnières et blanchissage du linge.
- 334 636. — 14 août 1903. — Société Française de la Viscose. — Purification du xanthate de cellulose pour préparer la viscose.
- 333 094. — 5 août 1903. — Lalbin. — Add. Extraction du soufre par travail continu.
- 335 092. — 8 septembre 1903. — Déchaux. — Appareil pour la production d'air ou d'oxygène fortement ozoné.
- 335 207. — 17 août 1903. — Bellot de Minières. — Fabrication de l'ammoniaque de cuivre.

Matières colorantes. Couleurs. Encres

- 333 851. — 16 juillet 1903. — Montgomery. — Fabrication du blanc de plomb.
- 334 005. — 20 juillet 1903. — Brosseaud. — Peinture pour « Cimentol ».
- 329 841. — 16 juillet 1903. — A. G. für Anilin Fabrikation. — Add. Production de colorants soufrés jaunes.
- 334 110. — 25 juillet 1903. — Société Bayer et Cie. — Production de nouvelles matières colorantes et produits intermédiaires pour leur préparation.

- 328 110. — 20 octobre 1902. — Compagnie Parisienne de Couleurs d'Aniline. — Matière colorante soufrée.
- 328 114. — 23 octobre 1902. — Kollinger. — Fabrication de couleur blanche.
- 328 122. — 28 octobre 1902. — Compagnie Parisienne de Couleurs d'Aniline. — Colorant bleu soufré.
- 334 576. — 11 août 1903. — Bayer et Cie. — Préparation de nouveaux acides nitro-anthraquinone sulfoniques.
- 334 649. — 17 août 1903. — Armbruster et Morton. — Fabrication de couleurs.
- 334 650. — 17 août 1903. — Armbruster et Morton. — Couleur et sa fabrication.
- 321 122. — 4 août 1903. — Manufacture Lyonnaise de Matières colorantes. — Add. Production d'un dérivé de la matière toluyène diamine et de colorants soufrés teignant directement le coton en jaune.
- 321 183. — 4 août 1903. — Manufacture Lyonnaise de Matières colorantes. — Add. Production de colorants soufrés brun-orangés.
- 335 115. — 10 septembre 1903. — Armsbruster. — Couleurs.
- 335 204. — 10 août 1903. — Société The Clayton Aniline. — Fabrication de bases aromatiques.

ALLEMAGNE

Produits et procédés chimiques.

- 137 160. — 7 février 1901. — Germot et Fiévet. — Transformation des sulfures métalliques en sulfates par l'ozone ou l'air ozonisé.
- 137 057. — 22 août 1901. — Monnig. — Procédé pour préserver les objets des gerces.
- 137 060. — 22 novembre 1901. — Bernegau. — Rouge de kola.
- 136 547. — 10 septembre 1901. — Walter. — Procédé de mélange et de triage du soufre et corps facilement inflammables.
- 136 995. — 10 janvier 1902. — Ricklefs. — Carbonisation de substances animales et végétales avec ou sans récupération des produits secondaires.
- 135 549. — 5 juillet 1900. — Tehisen. — Distillation et vaporisation des liquides.
- 137 300. — 28 septembre 1901. — Lamp et Krohn. — Papiers buvards pour réaliser des réactions chimiques.
- 136 679. — 11 juillet 1901. — Guttman. — Condensateur pour vapeurs d'acide nitrique.
- 137 494. — 6 juin 1901. — Farbwerke v. Meister Lucius. — Préparation directe d'hydrosulfite de zinc solide difficilement soluble dans l'eau.
- 137 453. — 2 avril 1901. — Knublauch. — Récupération d'ammoniaque du limon de mer.
- 136 873. — 9 octobre 1901. — Farbenfabriken v. Bayer. — Préparation d'un produit de condensation de la p-toluidine et de l'acide anthraquinone- β -monosulfonique.
- 136 680. — 22 février 1901. — Farbenfabriken v. Bayer. — Préparation d'alcool nitrooxybenziliques ou de leurs éthers alcoylés.
- 137 585. — 26 février 1902. — Farbenfabriken v. Bayer. — Ethers alcoyloxyméthyliques de l'acide salicylique.
- 137 100. — 28 mars 1902. — Pictet. — Préparation d'anhydrides mélangés d'acides nitrique et acétique.
- 137 118. — 31 juillet 1901. — Badische Anilin et Soda Fabrik. — Préparation d'acide p-chlor-o-amidosalicylique.
- 129 756. — 6 juin 1901. — Streckeisen. — Appareil à chauffer ou refroidir les liquides.
- 130 102. — 2 mai 1901. — Raabe. — Aliment pour bétail à base de mélasse et de déchets de bois.
- 130 745. — 5 juin 1901. — Massé. — Traitement chimique des fibres de ramie vertes ou sèches.
- 130 361. — 23 février 1901. — Popper. — Aliments pour bétail, secs et durables à base de mélasse.
- 129 569. — 25 juillet 1900. — Ludloff. — Appareil centrifuge pour séparer des liquides de différentes densités.
- 131 302. — 8 mars 1901. — Waegener. — Procédé augmentant le pouvoir de germination des graines de betteraves.
- 131 022. — 16 mai 1901. — Raabe. — Aliment pour bétail à base de cellulose et de mélasse.
- 137 556. — 28 septembre 1900. — Bertin Anhaltische Maschinenbau, G. — Laveur pour gaz.
- 151 932. — 26 septembre 1901. — Schwerin. — Appareil à retirer l'eau ou la sève ou jus des substances minérales, végétales et animales.
- 132 264. — 5 mars 1901. — Tinim. — Séparation de l'oxygène de de l'air.
- 132 706. — 14 juin 1900. — Joubert. — Préparation du peroxyde de calcium hydraté.
- 132 294. — 20 avril 1901. — The British Cyanides Co. — Préparation des cyanures alcalins par les composés cyanogénés métalliques.
- 132 423. — 16 mai 1901. — Badische Anilin et Soda Fabrik. — Acide p-chlor-o-amidophénol-o-sulfonique.
- 130 850. — 1er février 1900. — Blazek. — Traitement mécanique de substances solides et liquides.
- 132 623. — 13 juin 1900. — Howard. — Production d'acide carbonique pur et de bisulfite par le carbonate de sodium.
- 132 999. — 24 mars 1901. — Grünwald. — Préparation d'acide prussique ou de cyanures alcalins.
- 132 915. — 19 juillet 1901. — Zabel. — Production de surfaces de séchage et de récipients d'eau saline imperméable.
- 132 916. — 18 octobre 1900. — Vita. — Production simultanée de sulfure de zinc et de cyanure d'ammonium par les solutions de zinc ammoniacates.
- 132 222. — 31 octobre 1900. — Haarmann et Reimer. — Production d'ionone.
- 132 422. — 10 mars 1900. — Farbenfabriken v. Bayer. — Esters ou éthers composés acétylphénylglycine-o-carboniques neutres.
- 132 605. — 11 novembre 1900. — Kessler. — Préparation d'anhydrides sébaciques notamment d'anhydride

- acétique par les sels sébaciques et le chlorure de soufre.
 132 322. — 19 juillet 1901. — Kalle et Cie. — Sels alcalins des produits de séparation obtenus dans l'hydrolyse alcaline de la caséine.
 132 703. — 20 mars 1901. — Theisen. — Procédé et appareil de pulvérisation des liquides.
 132 606. — 20 juin 1901. — Merck. — Préparation du cinéol ou eucalyptéol par l'essence d'eucalyptus.
 133 000. — 23 novembre 1901. — G. für Chemische Industrie in Basel. — Préparation de l'o-chlorotoluol.
 133 542. — 28 avril 1901. — Merck. — Préparation de diméthyl et diéthyl sulfate.
 132 510. — 26 octobre 1900. — Stern. — Produit contenant une combinaison de tanin, d'hémoglobine et de chlorhydrate de pepsine.

Matières colorantes

- 135 562. — 2 mars 1901. — Rusz. — Colorants soufrés teignant directement le coton.
 130 079. — 23 mai 1901. — Blikslager. — Récipient pour cirages.
 132 266. — 16 mai 1901. — Badische Anilin et Sodafabrik. — Préparation de dérivés bromés de l'indigo.
 132 477. — 23 août 1901. — Farbwerke v. Meister Lucius. — Préparation de l'indigo et de ses homologues, par les arylhydantoïnes.
 132 511. — 11 mai 1901. — Farbenfabriken v. Bayer. — Préparation de colorants substantifs pour coton par l'acide β -amidonaphtol sulfonique.
 132 537. — 12 août 1900. — Farbenfabriken v. Bayer. — Préparation de colorants substantifs pour coton par les dérivés de guanidine.
 132 968. — 10 septembre 1901. — Badische Anilin et Sodafabrik. — Préparation d'un colorant monoazoïque rouge par l'acide 4 chlor-3-nitro-aniline 6-sulfonique et le β -naphtol.
 133 043. — 13 août 1901. — Basler chemische Fabrik. — Préparation de colorants soufrés verts.
 133 686. — 6 septembre 1901. — Badische Anilin et Sodafabrik. — Colorant jaune de la série de l'anthracène.
 134 029. — 23 novembre 1900. — Badische Anilin et Sodafabrik. — Préparation de colorants substantifs bleus disazoïques.
 134 162. — 8 juin 1900. — Farbwerke v. Meister Lucius. — Préparation par les pyrazolones de colorants de mordantage allant du jaune orange au rouge.
 134 163. — 26 février 1901. — Farbwerke v. Meister Lucius. — Préparation par les pyrazolones de colorants de mordantage allant du jaune orange au rouge.
 134 164. — 12 avril 1901. — Fabverker v. Meister Lucius. — Préparation par les pyrazolones de colorants à mordantage allant du jaune orange au rouge.
 135 015. — 19 juillet 1901. — Casella. — Colorants monoazoïques alcoylés pour laine.
 134 932. — 22 juillet 1900. — Farbenfabriken v. Bayer. — Préparations de colorants disazoïques par la m.-diamidodiphénylurée.

- 134 962. — 25 octobre 1900. — Farbenfabriken v. Bayer. — Produits de substitution de colorants soufrés.
 135 017. — 22 octobre 1901. — Kalle. — Colorants disazoïques primaires à m-phénylènediamine dans la position moyenne.
 136 616. — 27 novembre 1901. — Farbwerke v. Meister Lucius. — Préparation d'auramines alcoylées et aralcoylées.
 136 729. — 5 mars 1902. — Farbwerke v. Meister Lucius. — Colorants de la série de l'acridine allant du jaune au jaune orange.

ANGLETERRE

Produits et procédés chimiques

- 99 982. — 14 mai 1901. — Gathmann. — Purification des liquides par décantation des impuretés.
 9 999. — 14 mai 1901. — Farbenfabriken v. Bayer. — Préparation de mononitromonalphylamido-anthraquinones.
 10 177. — 16 mai 1901. — Bach. — Solution pour nettoyer les métaux.
 10 316. — 18 mai 1901. — Smith. — Composition mauvaise conductrice de la chaleur.
 10 332. — 18 mai 1901. — Snowden. — Alambic à distiller les liqueurs ammoniacales.
 10 412. — 18 mai 1901. — Schroeder. — Préparation de substances poreuses pour la production catalytique d'anhydrique sulfurique.
 10 453. — 20 mai 1901. — Grossmann. — Solution d'acide citrique pour nettoyer et détacher.
 10 632. — 22 mai 1901. — Tunin. — Production en grand de l'O.
 10 699. — 23 mai 1901. — Spry. — Préparation pour les cheveux.
 10 729. — 23 mai 1901. — Badische Anilin et Soda Fabrik. — Production de corps catalytiques pour la fabrication de l'oxyhydride sulfurique.
 10 962 et 10 963. — 28 mai 1901. — Cobman International Ship Co. — Revêtement imputrescible pour surfaces métalliques immergées.
 10 710. — 23 mai 1901. — Lawson. — Matière mauvaise conductrice de la chaleur.
 11 035. — 29 mai 1901. — Hancock. — Utilisation des germes de grains de malt comme diastase.
 11 074. — 29 mai 1901. — Dangoix. — Séparation de la glycérine des huiles et matières grasses.
 11 082. — 29 mai 1901. — Scoot. — Appareil à distiller les liqueurs ammoniacales.
 11 191. — 31 mai 1901. — Shakespear. — Solution protégeant les moutons, chiens, chats, contre les dartres.
 11 312. — 3 juin 1901. — Leamer. — Traitement des résidus chlorés des appareils à étamer.

Le directeur gérant : Bernard TIGNOL.

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