

REVUE DE CHIMIE INDUSTRIELLE

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



N° 174

TOME XV

JUIN 1904

LES AMALGAMES ⁽¹⁾

PAR

LÉON DE MORTILLET, Ingénieur des Arts et Manufactures

Généralités sur les Amalgames

DÉFINITION. — On donne le nom d'*amalgames* aux *alliages* de métaux dans lesquels entre du mercure.

Le terme « amalgame » nous vient des alchimistes : il signifie « ramollissement », parce qu'en effet un excès de mercure dissout un grand nombre de métaux.

PRÉPARATION DES AMALGAMES. — Le mercure forme des amalgames avec la plupart des métaux.

Il s'unit *directement* et *facilement*, soit à froid, soit à chaud, avec le potassium, le sodium, le baryum, le strontium, le calcium, le magnésium, le zinc, le cadmium, l'étain, l'antimoine, le plomb, le bismuth, l'argent et l'or ; *directement* mais plus *difficilement* avec l'aluminium le cuivre et le palladium : cette combinaison a lieu le plus souvent à la température ordinaire ; certains métaux cependant, comme l'aluminium et l'antimoine, se combinent seulement lorsqu'on les chauffe en présence du mercure.

Le mercure n'a pas d'*action directe* sur les métaux à points de fusion élevés : manganèse, fer, nickel,

cobalt, chrome, uranium, platine et congénères. On peut néanmoins obtenir des amalgames de ces métaux, à *consistance butyreuse* ; soit par électrolyse de leurs dissolutions salines, en employant du mercure comme électrode négative ; soit par l'action d'une amalgame alcalin de potassium ou de sodium sur leurs solutions salines concentrées et neutres. Ces mêmes métaux réfractaires s'amalgament encore *superficiellement*, quand on les plonge dans l'amalgame de sodium ou d'ammonium en présence de l'eau.

Les procédés de préparation des amalgames, par double décomposition, entre un amalgame alcalin et un sel métallique, ou par électrolyse de dissolutions salines avec emploi de mercure comme électrode négative, s'appliquent *a fortiori* aux métaux capables de se combiner *directement* avec le mercure. On utilise tout particulièrement la dernière de ces méthodes pour la préparation des métaux *alcalino-terreux*, en décomposant par le courant électrique, avec cathode en mercure, soit la solution d'un de leurs sels, soit leurs *oxydes hydratés*.

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DES AMALGAMES. — Les amalgames sont *liquides*, quand le mercure est grand excès ; *solides*, mais facilement fusibles, quand le métal allié prédomine.

Ils ont l'éclat métallique, et possèdent une structure métallique qui les rend cassants. Ils forment

(1) Extrait de : *Les Amalgames et leurs applications*. (1 vol. in-8). Paris B. TIGNOL, Editeur. — Prix : 3 francs

même des combinaisons métalliques cristallisées, à proportions constantes, dissoutes dans un excès de mercure, et qu'on isole de cet excès par compression dans une peau de chamois, ou par filtration dans un entonnoir de verre à tige effilée et terminée par un orifice presque capillaire.

Suivant que la chaleur de fusion d'un métal est *moins* ou *plus grande*, que sa chaleur de combinaison avec le mercure, l'amalgamation de ce métal produit une *élévation* ou un *abaissement* de température. Ainsi le potassium, le sodium, le cadmium, en s'alliant au mercure, dégagent de la chaleur ; tandis que le zinc, l'antimoine, l'étain, le bismuth, le plomb, l'argent se combinent au mercure avec absorption de chaleur. L'amalgamation de 162 parties de mercure avec 21 parties de plomb, 42 parties d'étain ou d'antimoine et 28,5 parties de bismuth peut abaisser la température du mélange de 26 à 27°, soit de + 17° à - 10°.

Les amalgames formés avec dégagement de chaleur sont *électro-négatifs* par rapport aux métaux alliés avec le mercure ; ces produits avec absorption de chaleur sont *électro-négatifs* par rapport aux métaux combinés au mercure. En conséquence, dans une pile à éléments de cadmium pur et de cadmium amalgamé, c'est le cadmium qui sera le pôle négatif de la pile ; dans l'élément zinc et zinc amalgamé, c'est le zinc qui sera le pôle positif.

La chaleur décompose tous les amalgames, en volatilissant le mercure, et laissant le métal allié comme résidu.

L'eau est décomposée par les amalgames de potassium et de sodium, parce que la chaleur de formation de ces amalgames, quoique considérable, est cependant inférieure aux chaleurs dégagées par le potassium et le sodium en décomposant l'eau. Les amalgames alcalins peuvent donc servir comme source d'hydrogène naissant en présence de l'eau, en donnant lieu à une action moins énergique et par là-même souvent plus avantageuse que celle des métaux alcalins seuls. De là, l'emploi si fréquent de l'amalgame de sodium pour hydrogéner un grand nombre de corps. Comme conséquence de leur action sur l'eau, les amalgames alcalins sont altérés par l'air humide, avec production d'alcali libre ou de carbonate alcalin.

APPLICATIONS DES AMALGAMES DE POTASSIUM. —

1° Ils fournissent un procédé de préparation du potassium par la décomposition de la potasse au moyen du courant électrique, en employant le mer-

cure comme cathode ; et la volatilisation du mercure de l'amalgame formé, en chauffant celui-ci dans un courant d'hydrogène sec ;

2° Ils peuvent servir à la préparation des amalgames des métaux, autres que ceux du groupe alcalin, en décomposant les sels de ces métaux avec formation d'un sel de potasse et de l'amalgame du métal correspondant au sel primitif ;

3° Ils peuvent être employés comme source d'hydrogène naissant, en présence de l'eau, pour hydrogéner un grand nombre de corps.

APPLICATIONS DES AMALGAMES DE SODIUM. —

Les emplois des amalgames de sodium sont à peu près les mêmes que ceux des amalgames de potassium ; mais les premiers sont employés presque exclusivement, de préférence aux seconds, parce que le sodium est plus facile à manier que le potassium et de plus d'un prix bien inférieur. Ces emplois sont les suivants :

1° L'amalgame de sodium fournit un procédé de préparation du sodium, lorsqu'on décompose de la soude au moyen du courant électrique en employant le mercure comme cathode, et qu'on volatilise ensuite le mercure de l'amalgame formé, en chauffant celui-ci dans un courant d'hydrogène sec ;

2° Les amalgames de sodium servent à la préparation des amalgames des autres métaux, particulièrement des métaux alcalino-terreux et des métaux à points de fusion élevés, en décomposant les sels de ces métaux avec formation d'un sel de soude et de l'amalgame du métal correspondant au sel primitif ;

3° Ils servent à amalgamer superficiellement les métaux à points de fusion élevés (dits *réfractaires*), tels que le fer, le platine, etc., lorsqu'on plonge une lame bien décapée de ces métaux dans l'amalgame de sodium en présence de l'eau ;

4° L'amalgame, à 2 ou 3 0/0 de sodium, a un emploi d'une certaine importance dans les procédés d'extraction de l'or par amalgamation. Il a, en effet, la propriété de rendre le mercure plus brillant, et par suite plus actif, en agissant comme désoxydant sur la pellicule d'oxyde qui se forme à sa surface en présence de certains minerais, et qui en le maintenant séparé des particules d'or, lui enlève son activité. L'amalgame de sodium, à 3 0/0 de ce dernier métal, est surtout utilisé avec succès pour les plaques d'amalgamation, employées dans les bocards et autres appareils de traitement des minerais d'or : si, en effet, on étale quelques gouttes de cet amalgame sur une plaque de cuivre, d'étain ou de zinc, il se

forme aussitôt une couche brillante d'un amalgame de cuivre, étain ou zinc :

5° Les amalgames, de 2 à 8 0/0 de sodium, servent fréquemment dans les laboratoires pour réduire ou hydrogéner les combinaisons organiques, sans courir le risque d'une destruction partielle de ces composés par une action trop intense, comme il pourrait arriver en employant le sodium libre au lieu de son amalgame.

APPLICATION DES AMALGAMES DE BARYUM. — L'amalgame de baryum peut, par distillation, fournir du baryum : c'est un des procédés de préparation de ce dernier métal qui, ainsi obtenu, retient presque toujours un peu de sodium.

APPLICATIONS DES AMALGAMES DE STRONTIUM. — Cet amalgame lavé et séché rapidement aussitôt après sa préparation, puis chauffé au rouge naissant dans un courant d'hydrogène sec, donne une masse fondue de strontium.

APPLICATION DES AMALGAMES DE CADMIUM. — L'amalgame de cadmium, formé de poids égaux de cadmium et de mercure, a beaucoup de cohésion et est très malléable. Il en est de même de celui formé de 1 partie de cadmium et de 2 parties de mercure. On les utilise, comme mastics dentaires, pour le plombage des dents. On se sert, pour le même usage d'un amalgame formé de 2 parties de mercure, 1 partie de cadmium et 2 parties d'étain.

APPLICATION DES AMALGAMES DE ZINC. — Le principal emploi du zinc amalgamé est son utilisation comme cathode, ou électrode négative, dans les piles de Bunsen, de Daniell, de Leclanché, etc. Cette amalgamation a pour but de rendre le zinc inattaquable par le liquide excitateur de la pile, à *circuit ouvert*. Le rôle du mercure est en effet d'empêcher le zinc de former une infinité de petits éléments voltaïques, partout où il y a quelque corps étranger mêlé au métal ; en un mot de donner au zinc ordinaire les propriétés du zinc pur, et par suite de réaliser une grande économie par l'emploi du métal ordinaire au lieu du métal pur.

Pour amalgamer une lame de zinc, on la plonge pendant quelques instants dans de l'eau additionnée de 1/16 d'acide sulfurique en volume, puis on le frotte avec une brosse de fils de cuivre imprégnés de mercure. Le mercure prend plus facilement encore sur le zinc quand, après avoir décapé le zinc dans l'eau aiguisée d'acide sulfurique, on le mouille avec une dissolution de sublimé corrosif, qui est réduit, et donne une première couche très mince d'amalgame, sur laquelle le mercure se fixe ensuite immé-

diatement, par une simple immersion sans frottement.

Enfin, on peut amalgamer le zinc d'une pile montée en mettant au fond du vase, qui renferme chaque élément, un peu de mercure, de façon que le zinc touche ce liquide ; l'amalgamation se fait d'elle-même sous l'influence du courant. Mais ce procédé ne s'applique qu'à la condition que le zinc touche seul le fond du vase ou se trouve le mercure.

APPLICATION DE L'AMALGAME DE MANGANÈSE. — Il peut servir à la préparation du manganèse. Il suffit pour cela de distiller dans un courant d'hydrogène pur : le manganèse reste sous forme d'une poudre grisâtre.

APPLICATIONS DE L'AMALGAME D'ÉTAİN. — 1° *Étamage des glaces*. — Cette opération se réalise de la manière suivante : sur une table de fonte, bien horizontale, on étend une feuille d'étain de la dimension de la glace et on la recouvre d'une couche de mercure de 5 à 6 millimètres d'épaisseur. On fait alors glisser la glace sur la feuille d'étain, de manière à chasser le mercure excédent ; et quand les deux surfaces se recouvrent sans interposition d'air, on charge la glace avec des poids. Après quelques jours on peut enlever la glace recouverte d'une pellicule très adhérente d'amalgame à 4 parties d'étain pour 1 de mercure ;

2° On utilise, pour enduire les coussins des machines électriques à frottement, un amalgame constitué par 2 parties de zinc et 1 partie d'étain. On prépare cet amalgame en faisant fondre d'abord dans un creuset le zinc et l'étain, puis ajoutant le mercure préalablement chauffé ;

3° Nous avons déjà vu, en parlant de l'amalgame de cadmium, que l'on emploie pour le plombage des dents cariées un amalgame composé de 2 parties de mercure, 2 parties d'étain et 1 partie de cadmium. On utilise aussi dans le même but un amalgame d'étain, d'argent et d'or.

APPLICATIONS DES AMALGAMES DE CUIVRE. — 1° L'amalgame à 30 0/0 de cuivre a été employé pour le plombage des dents cariées. On a renoncé à cet emploi, à cause des inconvénients occasionnés par la trop grande altérabilité du produit.

2° L'amalgame à 30 0/0 de cuivre, désigné sous le nom de *mastic métallique*, constitue un excellent ciment pour réparer les objets et ustensiles en porcelaine. Pour cet emploi, on chauffe vers 350° les cassures de l'objet à réparer et on les enduit d'un peu d'amalgame, préalablement chauffé à consistance de cire fondue ;

3° L'amalgame de cuivre, de 30 à 45 0/0 de cuivre, rendu plastique par chauffage et broyage, peut servir à obtenir au moyen d'une faible compression le moule d'objets délicats, que l'on peut, après durcissement de l'amalgame, reproduire, soit en cire, soit galvaniquement ;

4° D'après H. Debray, lorsqu'on chauffe progressivement jusqu'au rouge, dans une atmosphère d'hydrogène, une médaille obtenue avec un amalgame à 45° de cuivre, en le comprimant, lorsqu'il est mou, dans des moules en gutta-percha, le mercure se volatilise peu à peu, et les particules de cuivre se rapprochent sans qu'il y ait fusion, de manière à donner une réduction fidèle, exclusivement formée de cuivre métallique, de la médaille primitive.

5° Dans la métallurgie de l'or, les bocards, les moulins *Huntington* ou Californiens, l'*Eureka-Rubber*, et autres appareils de traitement, sont munies de *plaques amalgamées en cuivre* pour retenir l'or. La préparation de ces plaques, qui ont au moins 3 mm. 2 d'épaisseur, est une opération délicate, et qui demande près de deux semaines. On les débarrasse des matières graisseuses en les frottant avec des cendres, ou mieux encore avec un peu de sable et de soude caustique ; ou, si l'on veut les décaper plus rapidement, avec un linge imbibé d'acide azotique dilué ; on les lave à l'eau puis avec une solution de cyanure de potassium ; et enfin on les brosse avec un mélange de sable, de sel ammoniac et d'un peu de mercure, jusqu'à ce que la surface soit complètement amalgamée ; on termine en leur faisant absorber le plus de mercure possible.

Mais les plaques, ainsi traitées, ne sont efficaces qu'après plusieurs jours, lorsqu'elles sont suffisamment recouvertes d'une couche d'amalgame d'or ; et en attendant elles donnent lieu à des pertes de temps et d'or. Aussi est-il préférable de les recouvrir artificiellement d'un peu d'amalgame d'or, qu'on prépare en dissolvant de l'or dans du mercure.

Quelquefois on remplace l'amalgame d'or par un *amalgame d'argent*, facile à préparer et beaucoup plus économique.

Enfin un troisième moyen, qui donne les meilleurs résultats, consiste à argenter par galvanoplastie des plaques de cuivre, et à les recouvrir ainsi d'une couche d'argent de 30 à 35 grammes par décimètre carré. On n'a plus alors qu'à les enduire d'un peu de mercure, qui y adhère très rapidement, pour qu'elles soient prêtes à servir et se montrent très actives dès le début.

Ces plaques d'amalgamation doivent être nettoyées

avant chaque opération : les cyanure de potassium enlève les matières grasses, et le sel ammoniac, les oxydes des métaux bas.

APPLICATION DE L'AMALGAME DE PLOMB. — L'amalgame de plomb trouve un emploi intéressant pour la *soudure autogène du plomb* : Après avoir bien nettoyé les surfaces à souder, on interpose entre elles une couche d'amalgame de plomb. Il suffit de promener ensuite, le long de la ligne de joint, un fer à souder, chauffé au rouge, pour que la chaleur provoque la volatilisation du mercure, et que le plomb, mis en liberté dans un grand état de division, fonde et produise l'adhérence des deux surfaces. La seule précaution à prendre est d'éviter l'inspiration des vapeurs mercurielles, très toxiques, comme l'on sait.

APPLICATION DE L'AMALGAME DE BISMUTH. — 1° L'amalgame, formé de 1 partie de bismuth et de 4 parties de mercure, a la propriété de mouiller et d'adhérer très fortement au verre. On l'emploie avec avantage à l'étamage des globes de verre. Pour cette opération, on le verse dans un ballon bien sec et chaud, et on le promène sur toute la surface du verre ; il se solidifie en refroidissant.

Dans le but d'économiser le bismuth, dont le prix est élevé, on remplace souvent pour l'étamage des cylindres et globes de verre, l'amalgame précédent par un autre, composé de deux parties de mercure, 1 partie de bismuth, 1 partie de plomb et 1 partie d'étain.

A l'étain et au plomb, préalablement fondus dans un creuset, on ajoute du bismuth concassé en petits fragments, et quand le mélange des trois métaux est fluide, on y verse le mercure en brassant avec une baguette de fer. On enlève les impuretés qui nagent à la surface, et une fois la température suffisamment abaissée, on verse lentement cet amalgame dans les vases à étamer, préalablement bien nettoyés et un peu chauffés et on le promène sur toute la surface interne.

M. Ditte recommande encore pour le même emploi, comme adhérent au verre avec une très grande énergie, l'amalgame obtenu en dissolvant à chaud 2 parties de bismuth et une partie de plomb dans une solution de 1 partie d'étain dans 10 parties de mercure. En faisant rouler une certaine quantité de cet amalgame à l'intérieur d'un ballon bien propre bien sec et légèrement chauffé, on en revêt la surface interne d'une couche miroitante mince, qui durcit assez rapidement.

Pour l'injection des pièces anatomiques on utilise un

amalgame formé de 40 parties de mercure, 50 parties de bismuth, 31 parties de plomb et 18 parties d'étain, fusible à 77°,5 et solidifiable à 60°; ou encore un amalgame composé de 9 parties d'alliage de Darcet et de 1 partie de mercure, fusible à 53° et pâteux à une température encore moindre. Ce dernier amalgame peut servir aussi à plomber les dents cariées. On sait d'ailleurs que l'alliage de Darcet renferme 2 parties de bismuth, 1 partie de plomb et 1 partie d'étain, et fond à 93°: l'addition de 1 partie de mercure abaisse ce point de fusion à 40°.

APPLICATIONS DE L'AMALGAME D'ARGENT. —

1° Dans l'argenture des glaces par le procédé *Petit-jean*, qui a remplacé presque universellement l'étaimage, on utilise la propriété de l'argent de s'amalgamer facilement, en soumettant la glace une fois argentée à l'action d'une dissolution étendue de cyanure double de mercure et de potassium, de manière à former un amalgame d'argent blanc et brillant qui adhère fortement au verre. Pour faciliter l'opération et utiliser tout l'argent, en économisant le cyanure double de mercure et de potassium, M. Lenoir a imaginé le perfectionnement suivant: On saupoudre la glace, au moment où elle est recouverte de la solution mercurielle, de zinc en poudre très fine qui précipite le mercure et régularise l'amalgamation.

2° La métallurgie de l'argent met également à profit la propriété de l'argent de se combiner à froid avec le mercure, et cela pour le traitement des minerais d'argent pauvres.

Dans le procédé *américain*, ou *au patio*, d'extraction de l'argent à froid, on emploie le mercure pour réduire le chlorure d'argent formé par l'action du chlorure de sodium et de la pyrite de cuivre grillée à l'air (*magistral*) sur le minerai d'argent réduit en poudre impalpable et piétiné par des mules. On emploie de 7 à 8 parties de mercure pour 1 partie d'argent à extraire. L'amalgame d'argent formé est isolé, filtré travers des sacs qui laissent passer l'excès de mercure, puis soumis à la distillation pour en retirer l'argent.

Dans le procédé de traitement des minerais d'argent, dit *Saxon* ou *de Freiberg*, on a recours au mercure pour rencontrer l'argent, à l'état d'amalgame, dans les tonneaux d'amalgamation où le minerai pulvérisé, après un grillage chlorurant, est agité avec des disques de fer, du mercure et de l'eau. L'amalgame, recueilli et filtré sous forte pression dans un sac, contient de 30 à 33 0/0 d'argent; on le distille, soit dans des cornues cylindriques en fonte, munies d'un tube à dégagement plongeant dans l'eau, pour

la condensation des vapeurs de mercure; soit sur des plateaux de fer fixés les uns au-dessus des autres le long d'une tige de fer verticale, supportée par un trépied au fond d'une cuvette pleine d'eau et recouverte d'une cloche de fer, qui est elle-même entourée de charbons incandescents.

Il est à noter que les dernières portions de mercure d'un amalgame d'argent, soumis à la distillation, ne se volatilisent que sous l'influence d'une température très élevée et prolongée.

APPLICATION DE L'AMALGAME D'OR. — 1° *Dorure au mercure*. — Ce procédé de dorure, très employé autrefois, n'est presque plus usité. Il ne peut s'appliquer qu'aux métaux peu fusibles et capables de s'amalgamer, comme l'argent, le cuivre, le bronze, le laiton; on peut toutefois dorer aussi le fer par cette méthode, mais à la condition de le recouvrir préalablement d'une couche de cuivre. Pour réaliser cette dorure, on recouvre la surface bien décapée du métal que l'on veut dorer, d'un amalgame d'or composé de 2 parties d'or et de 1 partie de mercure, dont la préparation a été indiquée précédemment; on chauffe ensuite la pièce vers le rouge, de manière à volatiliser le mercure; l'or reste, s'allie superficiellement au métal, et forme une couche extrêmement solide d'or mat, que l'on peut polir ensuite. La volatilisation doit s'effectuer sous des cheminées douées d'un fort tirage afin d'éviter l'action nocive des vapeurs mercurielles.

2° L'amalgamation de l'or trouve sa principale application dans le traitement des minerais aurifères.

L'extraction des petites paillettes d'or, disséminées dans les sables aurifères, est basée sur la facile dissolution de l'or dans le mercure, et sur la formation d'un amalgame d'or solide par compression et filtrage, à travers une peau de chamois, de l'amalgame plus ou moins liquide. On agite avec environ 6 fois leur poids de mercure les paillettes, recueillies dans les cavités des *sluices* et mélangées d'une petite quantité de sable: l'or se dissout et le sable reste. L'amalgame ainsi obtenu, est comprimé dans une peau de chamois, de manière à séparer l'excès de mercure qui passe à travers les pores de la peau; ou bien encore il est filtré dans un entonnoir de verre, dont la tige très effilée se termine par une enveloppe presque capillaire. Dans les deux cas il reste un amalgame d'or solide, que l'on soumet à l'action de la chaleur dans un creuset ou une cornue en fonte, communiquant avec un tube de fer recourbé, dont l'extrémité, entourée d'un linge plongeant dans l'eau, est disposée au-dessus d'un récipient à moitié plein

d'eau. Le mercure se vaporise et se condense dans l'eau ; l'or reste dans la cornue.

On utilise de même la propriété de l'or, de se combiner facilement avec le mercure, dans un grand nombre d'appareils d'amalgamation usités pour l'extraction et dans la métallurgie de l'or. C'est ainsi que l'on fait intervenir le mercure dans les sluices, les laveurs Bazin à force centrifuge ; dans les broyeurs, moulins à boulets, arrastras, bocards, moulins Huntington et Crawford ; dans les amalgamateurs proprement dits, amalgamateurs Atwoodt, Paul Crosby, Thenot ; dans les tonneaux tournants, le cylindre tournant Designolle, le moulin tyrolien, l'amalgamateur Laszlo : les pans ou moulins à cuve, Knoy-pan, Boss-pan, pan de Wheler ; dans l'Eureka-Rubber, les settlers, etc. Dans tous ces appareils le but est d'arrêter, de recueillir au moyen du mercure, et de réunir à l'état d'amalgame toutes les fines particules d'or qui se précipitent au fur et à mesure du broyage, du lavage et des diverses manipulations des roches aurifères.

Dans ces diverses opérations il est essentiel de maintenir le mercure *actif*, en lui permettant de garder sa limpidité. A cet effet on emploie surtout le cyanure de potassium et le chlorure d'ammonium ; quelquefois les cendres de bois, le carbonate de soude, l'hyposulfite de soude, l'azotate de potasse, le sulfate de cuivre, le sel marin, la chaux (cette dernière pour précipiter les sulfates solubles provenant de la décomposition des pyrites).

L'amalgamation de l'or est favorisée par une température de 32 à 45° C. ; elle l'est encore plus par l'emploi de mercure à l'état *naissant*. Cette dernière propriété est la base du procédé *Designolle*, qui consiste à traiter les minerais aurifères ou auro-argentifères, grillés d'abord avec du sel marin, dans des cylindres tournants en tôle, avec du fer et du bichlorure de mercure, de manière à ce que le mercure *précipité* recueille plus efficacement l'or et éventuellement l'argent.

PRINCIPES RELATIFS A LA CRÉATION DES FABRIQUES D'ENGRAIS

I. Fabriques d'engrais chimiques agricoles. — L'agriculture utilise notamment comme engrais chimiques les superphosphates de chaux, le sulfate d'ammoniaque, le nitrate de soude, le sulfate de potasse et le chlorure de potassium ; ces

composés sont employés soit isolément, soit combinés ensemble dans des proportions qui varient suivant les besoins des récoltes et la richesse du sol. En France la consommation annuelle dépasse 1.100.000 tonnes ; à mesure que se développera la culture intensive, cette consommation ne pourra qu'augmenter. De là la possibilité de créer de nouvelles usines de fabrication qui pour prospérer devront être situées au centre de régions agricoles ; de cette façon le directeur de l'usine pourra, tout en dirigeant la fabrication, surveiller lui-même la vente. Par l'examen du genre de culture qui veut utiliser les engrais, du caractère général du terrain, de la nature de la récolte précédente et des résultats qu'a donnés, le cas échéant, l'engrais employé précédemment, le directeur d'une fabrique d'engrais peut ainsi arriver à satisfaire sa clientèle et à étendre la production. La réalisation des conditions précédentes a été atteinte par la Société de Produits chimiques de Saint-Gobain, Chauny et Cirey qui fournit en France plus de 500.000 tonnes d'engrais et possède 15 usines affectées spécialement à cette fabrication. Ces usines placées sous la haute direction d'un directeur général résidant à Paris, sont situées à Chauny, Aubervilliers, Montargis, Tours, Montluçon, Saint-Fons (Rhône), Avignon-l'Oseraie, Marennes, Cette-Balaruc (Hérault), Bayonne, Bordeaux, Tonnay-Charente, Agen, Périgueux et Villefranche-de-Rouergue.

La principale fabrication qui s'effectue dans les usines d'engrais chimiques est celle des superphosphates. A cet effet on traite le phosphate de chaux naturel après mouture, par l'acide sulfurique à 53°. On obtient un poids de superphosphate variant entre les 90 et les 95 0/0 de la somme des poids de phosphate et d'acide. Presque toujours les usines de superphosphates ont comme annexe une fabrique d'acide sulfurique ; souvent aussi elles produisent elles-mêmes les produits nitreux nécessaires pour effectuer dans les chambres de plomb la transformation en acide sulfurique, de l'acide sulfureux résultant de la combustion des pyrites.

Dans ces conditions les matières premières utilisées par une fabrique de superphosphates sont :

- 1° Les pyrites sulfureux ;
- 2° Le nitrate de soude ;
- 3° L'eau que l'on doit insuffler en vapeur ou pulvérisée, dans les chambres de plomb ;
- 4° Le phosphate de chaux naturel.

Afin de pouvoir déterminer le meilleur emplacement d'une pareille usine, nous allons indiquer

ci-après, et le lieu d'origine des matières premières, et les quantités de ces matières nécessaires pour une production déterminée de superphosphate.

Les pyrites susceptibles d'être utilisées proviennent d'Espagne, de Portugal, de Saint-Bel (Rhône), de Saint-Julien-de-Valgagnes (Gard), de Soyons (Ardèche) et des Etats-Unis. Leur taux moyen de soufre varie entre 43 0/0 (pyrites de Saint-Julien-de-Valgagnes) et 50 0/0 (pyrites de Saint-Bel et pyrites de la Floride).

Les principaux gisements de nitrate de soude existent dans le Pérou et dans le Chili ; toutefois ceux-ci sont moins riches que les premiers.

Quant aux phosphates de chaux qui conviennent pour la transformation en superphosphates nous citerons :

1° En France, les gîtes de Ste-Menehould (Marne), Pernes en Artois, Réthel et Vouziers (Ardennes), d'Anzin (Nord) et plusieurs autres situés dans les départements de la Somme, de l'Orne, de l'Eure-et-Loir et de la Sarthe ;

2° En Algérie, les nodules phosphatées de Tébessa ;

3° En Tunisie, les gisements exploités par la Compagnie des phosphates et du chemin de fer de Gafsa ;

4° Aux Etats-Unis, les roches phosphatées de la Caroline du Sud et de la Floride.

La mise en œuvre d'un poids de pyrite contenant 100 kilogrammes de soufre fournit environ 292 kilogrammes de SO^4H^2 . La dépense de nitrate de soude est, en France, d'après Lunge, de 2,7 0/0 du soufre avec tours de Glover et de 4,2 à 4,7 parties p. 100 sans tour de Glover. D'après Sorel la consommation définitive de nitrate a beaucoup diminué depuis l'adoption définitive des condenseurs de Gay-Lussac et on peut en bonne marche admettre 0 kg. 375 de nitrate industriel à 96 0/0 par quintal de SO^4H^2 ; à la suite de nouveaux essais on assure descendre au-dessous de 0 kg. 50.

L'eau entre pour une proportion notable dans la fabrication de l'acide sulfurique ; il faut 240 litres pour 100 kilogrammes de soufre.

Quant à la dose d'acide sulfurique nécessaire pour transformer le phosphate de chaux en superphosphate, on peut admettre dans un avant-projet qu'elle est égale en poids à celui du phosphate traité. Au reste, M. Sorel indique un moyen très simple pour déterminer la quantité d'acide sulfurique qu'il convient pratiquement d'employer. Il suffit de traiter 20 grammes du phosphate finement pulvérisé par 40 grammes d'acide sulfurique à 33° (soit 20 gr.

SO^4H^2), pendant deux heures au bain marie à une température de 50 à 60°, dans une fiole jaugée de 1 litre. Au bout de ce temps, on laisse refroidir et l'on complète le volume. On prélève 50 centimètres cubes représentant 1 gramme de phosphate et 1 gramme d'acide, on étend d'eau, on filtre et on lave. Cela fait, on verse dans le liquide clair une solution de soude normale jusqu'à l'apparition d'un précipité permanent. On connaît ainsi très approximativement la quantité d'acide ajoutée en excès et par suite, la quantité d'acide strictement nécessaire à employer.

Les données qui précèdent permettent lors de la création d'une usine de superphosphates de rechercher l'emplacement pour lequel les frais de transport des matières premières soit minimum. Il est vrai qu'il y a lieu de tenir compte aussi du transport des superphosphates aux consommateurs. Dans le cas où l'on admet que les débouchés sont répartis proportionnellement dans un cercle, ou dans un secteur circulaire dont l'usine serait au centre et qui aurait un rayon de R kilomètres, on peut pour obtenir comme valeur suffisamment approchée des frais de transport, supposer que le superphosphate produit doit être transporté à une distance de l'usine égale à $\frac{2R}{3}$ kilomètres.

Deux emplacements très avantageux pour l'installation des fabriques de superphosphates ont été ceux qu'ont choisis à la Pallice-Rochelle (Charente-Inférieure) la Société du Phospho-guano et MM. Bertrand père et fils. Les deux usines situées sur les bords de l'Océan et à côté du port de la Pallice reçoivent par mer leurs matières premières (phosphates de la Floride, guano du Pérou, pyrites d'Espagne pour la fabrication de l'acide sulfurique, houille des charbonnages anglais) ; un embranchement particulier les relie à la ligne de chemin de fer qui joint le port de la Pallice à la Rochelle et permet à peu de frais l'expédition aux divers points d'utilisation. Enfin, l'action des vents dominants rejette vers l'Océan les gaz et vapeurs insalubres qui se produisent dans la fabrication et évite ainsi le paiement d'indemnités à des tiers pour dommages causés aux récoltes.

Nous ne nous sommes occupés jusqu'ici que des usines chargées de transformer le phosphate en superphosphate. Il y a pourtant lieu de signaler celles qui rendent la matière première, soit directement utilisable pour l'agriculture, soit attaquant par l'acide sulfurique. L'emplacement des usines dont il

s'agit est évidemment le voisinage immédiat des gisements phosphatés. Les manipulations effectuées dans ces usines ont pour but :

1° d'enrichir les phosphates extraits de la carrière, c'est-à-dire de les débarrasser des matières stériles (pierrailles, silex, gangues terreuses et sableuses) ;

2° de les sécher lorsque l'enrichissement a eu lieu par voie humide ;

3° de concasser la matière séchée afin de ramener les fragments de phosphate à une dimension très réduite ;

4° enfin de pulvériser le phosphate au moyen de broyeurs agissant par projection ou par écrasement.

Certains phosphates, en particulier ceux de la mine de Dibla qui est exploitée par la Société française des phosphates de Tébesa, contiennent 10 à 12 0/0 d'humidité au moment de leur extraction. Que le phosphate soit employé en agriculture à l'état naturel ou à l'état de superphosphate, il doit être broyé et ce broyage, cette pulvérisation ne peuvent être opérés que si le phosphate est sec. S'il est hydraté à plus de 3 0/0, il fait boue, ne passe pas aux bluteries et ne peut être utilisé. Ce séchage indispensable, qui doit précéder la trituration est plus avantageux lorsqu'il est fait au sortir de la mine afin d'éviter les frais de transport des 10 0/0 d'eau.

II. Fabriques d'engrais à base animale. — Les grandes villes et leur voisinage fournissent en abondance les matières premières utilisables pour la fabrication d'engrais à base animale.

Les animaux morts d'asphyxie dans les wayons qui les conduisent aux abattoirs, les chevaux malades ou blessés que l'on ne peut livrer à la consommation peuvent, après qu'il leur a été enlevé les fers, les cornes, la peau, être dépecés par grands quartiers et jetés dans de grandes chaudières à faux fond perforé, hermétiquement closes. Au bout de 8 ou 9 heures de chauffe, presque toute la graisse est remontée à la surface et la masse organique est ramollie et dissociée. La chaudière ouverte, on décante la graisse, on presse la viande cuite, on la passe à un hachoir et enfin on porte la pulpe à une étuve à vapeur, à température peu élevée, où les matières se dessèchent ; ensuite on les pulvérise et l'on obtient une poudre sèche traitant de 13 à 14 0/0 d'azote et 2 à 3 0/0 de phosphate.

Les viandes altérées, les poissons gâtés, saisis dans les halles et marchés bien surveillés, sont dénaturées à l'essence de térébenthine et peuvent après un

traitement presque identique au précédent, fournir un engrais très estimé.

On peut se demander, étant données les quantités énormes de poissons salés qui sont préparés soit sur les bords du Grand-Lac, soit en d'autres endroits de l'Indo Chine, s'il n'y aurait pas lieu d'installer, sur des points appropriés, une ou plusieurs usines pour le traitement des déchets de poissons. La poudrette riche en phosphore et surtout en azote que l'on obtiendrait trouverait son débouché en Indo-Chine et dans les pays avoisinants. L'huile et la colle de poissons, qui fournissent un appoint important à l'exportation japonaise, pourraient également figurer, si l'on voulait s'en occuper, dans le commerce extérieur de l'Indo-Chine. Il ne faut pas oublier que l'Indo Chine, de la frontière siamoise à la frontière chinoise, présente un développement de côtes de plus de 2.500 kilomètres (Rapport de M. Doumer, gouverneur général de l'Indo-Chine, 1902).

Ce ne sont pas seulement les cadavres d'animaux malades et les déchets de poissons qu'utilise l'industrie des engrais ; c'est encore le sang des animaux sains. Dans ce but, le sang produit en abondance dans les abattoirs est coagulé dans toute sa masse soit au moyen du nitro-sulfate de fer, soit par l'acide sulfurique à 53° Beaumé. On fait égoutter les grosses pelotes de sang ainsi obtenues, puis on les met à sécher d'abord sur des aires imperméables, puis sur des tablettes d'étuves progressivement chauffées de 30 à 50° ; au bout de quelques heures la masse est broyée. La coagulation qui rend le sang plus transportable et imputrescible, s'effectue dans l'abattoir même ; les autres opérations ont lieu dans l'abattoir ou dans une usine isolée. La coagulation par le nitro-sulfate de fer est un peu plus onéreuse que celle par l'acide sulfurique, mais elle évite l'odeur abominable dégagée par l'étuve lorsqu'on a employé ce dernier coagulant.

Ces matières dont nous venons de parler ne sont pas les seules qui puissent servir à la fabrication des engrais à base animale. Il se fonde, en effet, depuis quelque temps des établissements qui reçoivent pour les transformer en engrais les déchets de nombreuses industries.

Le fabricant de colle et de parchemin qui a utilisé les cuirs impropres à la mégisserie, ainsi que les débris de peau et de chair, donne au fabricant d'engrais un résidu connu sous le nom de marcs de colle et qu'on peut transformer en engrais par un procédé analogue à celui employé pour les débris d'abatage.

Les déchets et rognures de cuir que produisent le cordonnier, le sellier, le bourrellier, les pianures que donnent les ateliers où l'on travaille les peaux tannées, mégies, hongroyées, chamoisées, les cuirs vieux provenant de la démolition de vieilles chaussures, à l'exception des semelles qui vont chez le fabricant de prussiates, les déchets de découpage et de polissage des os, des cornes, les débris d'objets de cette provenance, les déchets de plumes, les chiffons de laine et de soie, etc., sont l'objet du traitement suivant dont nous empruntons la description à M. Sorel.

« Pour rendre les matières précédentes plus rapidement assimilables, on les soumet à une torréfaction ménagée, et tantôt elles deviennent friables, tantôt elles se solubilisent complètement.

Cette opération se fait le plus souvent en vase clos, sous l'action de la vapeur d'eau : les déchets de cornes, les plumes, les cuirs entassés dans des wagonnets à claire-voie d'un mètre cube de capacité environ sont enfournés dans de grands cylindres horizontaux et soumis à une pression de vapeur de 3 atmosphères pendant un temps qui varie d'une demi-heure à cinq heures suivant leur nature : ils sortent de là secs, et complètement friables.

Quant à la laine, la soie, les poils de bœuf, etc., on peut les modifier encore plus profondément en les chauffant à 150-160° dans un four tournant ; ces matières se liquéfient ; on peut les évaporer dans le vide jusqu'à consistance visqueuse, puis on les sèche : elles sont transformées en une matière soluble appelée azotine.

PAUL RAZOUS.

LA PATINE NATURELLE

ET LA PATINE ARTIFICIELLE

Nettoyage et conservation des objets anciens (1)

On sait que la surface brillante de la plupart des métaux et alliages se recouvre tôt ou tard d'une couche d'oxydes ou d'autres combinaisons chimiques qui, lorsqu'il s'agit du cuivre et de ses alliages, est appelée patine, et que celle-ci a pour effet de préserver le métal de la destruction ultérieure. Cette propriété préservatrice de la patine était déjà connue des anciens ; il paraît même qu'ils n'ignoraient pas

l'art de former la patine artificiellement. La formation et la nature de la patine dépend de plusieurs facteurs, et avant tout de la composition de l'alliage : ainsi, les bronzes contenant 10 0/0 d'étain, donnent la patine la plus belle, genre émail ; la présence de 3 0/0 de plomb et de faibles quantités de zinc n'y fait pas obstacle, tandis qu'une teneur très forte en zinc donne lieu à la formation d'une patine peu agréable à la vue et de faible consistance. La composition de l'alliage ne correspond généralement pas à celle de la patine qui se forme à sa surface ; lors même que le cuivre prédomine dans un alliage, la patine ne contient toujours que très peu de cuivre, attendu que les combinaisons cupriques, les chlorures, oxychlorures et oxycarbonates sont lessivés par l'eau, surtout l'eau riche en acide carbonique.

L'atmosphère et les éléments qu'elle contient jouent un grand rôle dans la formation de la patine. Une statue de bronze, exposée à l'air humide, mais pur, aux variations de température et aux intempéries, se recouvre rapidement d'une très belle patine. Par contre, l'atmosphère des grandes villes, chargée d'hydrogène sulfuré, d'acide sulfureux, de suie et d'autres impuretés exercent une action défavorable : elle noircit rapidement les statues. La suie et les poussières surtout exercent sur les objets en métal une action caustique ; c'est pourquoi il est important de les maintenir constamment en un état poli afin que les impuretés n'aient pas de prise sur eux et puissent être entraînées par l'eau de pluie.

Les climats trop rudes, surtout les fortes gelées, sont défavorables à la formation d'une belle patine, parce qu'elles l'amènent à s'écailler et peu à peu détruisent le métal lui-même.

De même que l'air, la nature du sol dans lequel sont enfouis les objets de l'antiquité influe également sur la formation de la patine : les objets en bronze qui ont séjourné dans une terre riche en sodium ou autres chlorures (CaCl_2 , MgCl_2) se recouvrent d'une patine composée d'oxychlorures ; les objets en fer, qui se détériorent rapidement quand ils sont exposés à l'air humide, se recouvrent parfois d'une couche noire de protoxyde de fer qui assure leur conservation de la même manière que la patine du bronze. Tels sont les objets qu'on trouve dans les contrées marécageuses ou dans le sable pur, et ceux que l'on soumet à la calcination. Par contre, les objets en fer enfouis dans une terre riche en chlorures subissent une destruction rapide par suite de la formation de combinaisons solubles entre le chlore et le fer.

Comme les objets qu'on trouve sont souvent rouil-

(1) B. Setlig. *Chem. Ztg.*, 1903, 454.

lés au point d'être déformés (1), il est nécessaire de les débarrasser de leur croûte pour mettre à jour les marques ou inscriptions qu'ils portent ou pour les prémunir contre la destruction ultérieure. De même, il est nécessaire de débarrasser les objets de bronze de ce qu'on appelle la *fausse patine*. A cet effet, on les fait parfois tremper dans une solution de soude et d'eau et on les enduit d'une couche d'huile. Mais ce traitement est absolument inefficace, soit pour nettoyer complètement les objets, soit pour assurer leur conservation pendant un certain temps. Krefling a recommandé en son temps un excellent procédé de traitement des objets en fer fortement rouillés : il consiste à les enrouler de fil de zinc et à les tremper ainsi dans une faible solution de soude. Mais pour assurer le contact du noyau métallique avec le fil de zinc, on est obligé de gratter l'objet sur plusieurs points. Comme le noyau est souvent très faible et que l'objet entier est exposé à s'émietter, il est préférable dans ce cas de le poser dans un petit panier en zinc et de le plonger dans un mélange formé de zinc en poudre et de solution de soude. La poudre de zinc réduit les oxydes et les sels ferriques en oxydes inférieurs et même en métal. Le zinc se dissout alors dans la solution sodique en excès.

E. Krause recommande l'emploi de poudre d'aluminium ; mais, il convient de faire observer que l'aluminium se dissout trop vite dans la solution de soude et la majeure partie de ce métal est alors perdue sans exercer de réaction. On peut appliquer le même procédé pour le nettoyage des objets en bronze. Mais, pour ceux-ci comme pour les objets antiques en fer qui conservent encore un certain noyau métallique, c'est encore le courant galvanique qui donnera les meilleurs résultats. On suspend l'objet au pôle négatif comme cathode, où les oxydes sont détachés en partie mécaniquement sous l'action de l'oxygène qui se dégage, en partie chimiquement par suite de leur réduction en sous-oxydes. Comme anode au pôle positif on emploie du platine, du charbon ou du fer suivant les cas. Comme électrolytes on prend soit du cyanure de potassium, une solution de soude, d'acide chlorhydrique ou de sel ammoniac, ce dernier est très approprié pour la patine verte ordinaire. Si la monnaie, par exemple, est recouverte d'une forte croûte de patine mélangée de sable et de cendre, on peut la suspendre pendant quelque temps comme anode, en employant du sel de cuisine

(1) Les monnaies de bronze sont souvent recouvertes d'une croûte très dure composée de patine, de sable et d'argile qu'il est impossible d'enlever par les moyens mécaniques.

comme électrolyte. Il est clair que pour se prêter à l'action du courant galvanique, les objets doivent être soumis à un grattage qui mette bien le métal à nu. L'emploi du courant galvanique présente de nombreux avantages sur les autres méthodes : son action est régulière, le métal n'est pas attaqué à la cathode, et l'on peut régler à volonté l'intensité du courant et l'arrêter au moment voulu ; comme les points saillants sont attaqués les premiers, on peut arrêter l'opération aussitôt que l'inscription, par exemple, ou tout autre relief devient visible. On peut se borner encore à ne faire agir le courant que sur une partie de l'objet, en recouvrant les autres d'une couche de laque ou de cérésine.

Lorsque l'objet est ainsi nettoyé ou réduit, il s'agit d'assurer sa conservation ultérieure. A cet effet, on peut soit le tremper dans de la paraffine chaude (Krause recommande de la chauffer à 170°) (1), ou le recouvrir de laque de celluloïde. Il est recommandable, dans l'un et l'autre cas, de bien laver les objets à l'eau tiède aussitôt qu'on les a retirés du bain galvanique, de les sécher à l'étuve, d'abord avec de l'alcool s'il y a lieu, enfin de les laver à l'éther pour supprimer toute trace d'humidité, ensuite seulement on les trempe dans la laque de celluloïde et les laisse égoutter ; on peut répéter cette opération à plusieurs reprises. Cette laque, comme aussi celle connue sous le nom de « conservateur de métaux », de la maison Sœhnée frères, à Paris, est excellent pour protéger le métal contre l'action de l'air et des gaz ; de plus il est presque imperceptible. Il est également très bon de baigner pendant un certain temps les objets, préalablement nettoyés, dans une solution de tannin, et ensuite de les enduire de laque. Pour éviter tout malentendu nous ferons observer qu'on ne doit entreprendre le nettoyage des objets anciens, tels que les monnaies et autres objets, que lorsqu'ils sont recouverts d'une croûte épaisse qui les rend informes, ou d'une patine très dure qui empêche de voir les inscriptions et autres signes en relief et qu'on ne peut enlever mécaniquement ; on peut encore y avoir recours pour mettre à découvert des ornements dorés sur bronze qui disparaissent complètement sous la patine verte, pour déchiffrer des inscriptions permettant de retrouver l'âge de l'objet ou toutes autres indications, ou encore pour enlever la fausse patine. Dans beaucoup de cas il est inutile de priver un objet tout entier de son caractère de

(1) Sous l'influence de la chaleur les pores de l'objet s'ouvrent et la paraffine pénètre mieux dans le métal chaud.

vétusté; on peut se borner à nettoyer une partie en recouvrant tout le reste d'une couche de cérésine.

On peut aussi recouvrir de patine un objet en métal par voie galvanique, ce qui est très important pour les fondeurs d'art. On suspend l'objet comme anode et on choisit l'électrolyte suivant le genre de patine qu'on veut obtenir. Une solution de sel ammoniac à 4 0/0 produit une belle patine d'abord rouge, puis verte sur le cuivre, le laiton et le bronze. Pour obtenir des nuances brunes-rougeâtres, on emploie une faible solution de soude et de carbonate de soude. L'oxygène, qui se forme à l'anode, oxyde d'abord le métal, et l'acide carbonique mis en liberté le carbonise. Lismann a pris un brevet (brev. all. 93.543) pour un procédé de patinage du cuivre et de ses alliages (1). Il emploie comme électrolytes des solutions de carbonates, et même simplement de l'eau de puits (?), et applique un courant électrique de 1 amp. par mètre carré de surface et une tension de 3 volts. L'action chimique est la même que celle déjà expliquée plus haut; seulement ici la tension semble devoir être plus grande que celle indiquée par suite de la faible conductivité de l'eau. Si l'on emploie comme électrolyte une solution de sel de cuivre ou mieux de sel ammoniac, comme il a été dit plus haut, il suffit d'une tension de 2 volts pour obtenir une patine en très peu de temps. La patine ainsi formée est ensuite brossée comme à l'ordinaire avec une brosse de soie et frottée avec de la cire.

CH. FRITSCH.

DOSAGE DES LIES ET TARTRES

Méthodes empiriques et scientifiques

Tous les ans, au commencement de la campagne des tartres, et plus encore cette année que les années précédentes, aussi bien de France que de l'étranger, on nous écrit ceci : J'achète mes lies et mes tartres bruts selon leur rendement à la méthode de la cristallisation; et quand je veux les revendre à l'étranger, ou même quelquefois en France, on ne veut plus me les acquérir que d'après leur rendement à certaines méthodes scientifiques pour lesquelles l'intervention d'un chimiste spécial est indispensable, car elles nous sont inconnues. Pourriez-vous m'indiquer le rapport qui existe entre la première et les autres, afin que je puisse bien établir mes prix d'achat ?

(1) Meritens a employé de nouveau le courant galvanique pour obtenir le dépôt d'une couche de Fe_2O_3 sur du fer.

La méthode de cristallisation à la casserole peut avoir à résoudre trois cas différents.

1° Si la matière, tartre ou lie, ne contient que du bitartrate de potasse, elle ne dose évidemment que ce sel là; mais nous allons voir que les cristaux obtenus sont *toujours* impurs;

2° Si la matière ne contient que du tartrate de chaux, qui a cependant une bonne valeur marchande il ne vient *rien* à la cristallisation.

3° Si la matière tartreuse est formée par un mélange de bitartrate de potasse et de tartrate de chaux tous deux viennent combinés dans les cristaux et le tartrate de chaux ne reste insoluble que s'il est en grand excès.

Cet entraînement dans les cristaux solubles du tartrate de chaux insoluble tient à ce qu'il devient partiellement soluble en présence du bitartrate de potasse. Il est toutefois une autre matière qui facilite plus encore son passage dans ces mêmes cristaux c'est le pigment bleu du raisin ou du vin.

Ce pigment abondant dans les teinturiers, les jacez et même dans quelques cépages indigènes à fruits très colorés, est le premier qui passe dans les lies de débouillage, parce que sa nature très ferrugineuse le rend fort oxydable. Voilà pourquoi il abonde dans les premières lies. Quand donc bitartrate, tartrate de chaux et pigment bleu se rencontrent dans une lie, ils s'unissent intimement dans l'eau bouillante et ils donnent lieu par refroidissement à ces cristaux légers, nacrés, micarés, brillants comme du sable de rivière. Malheureusement ces cristaux sont d'autant plus tendres qu'ils sont plus ferrugineux, et alors, sous la moindre pression, ils se réduisent en poudre et l'eau de lavage les entraîne sans peine.

Tous ces détails font pressentir la variabilité de composition des cristaux obtenus à la casserole. En voici, du reste, des exemples. Ils ont été pris au hasard et tous obtenus à la température uniforme de la cave. Tous ont été finalement titrés à la liqueur sodique contrôlée. Lies : 57 — 74,8 — 76 — 80,7 — 82 — 87,5 — 88 — 90,5 — 91 — 95. — Tartres : 91 — 91,5 — 93,5 — 93,7 — 94 — 94,25 — 97,5 — 94,6 — 95 — 95,25, soit en moyenne 82 pour les lies et 90,8 pour les tartres; ce qui, en moyenne encore, diminue le rendement en bitartrate réel de 18 0/0 pour les lies et 6 0/0 pour les tartres.

C'est précisément pour parer à cette incertitude et savoir exactement ce qu'ils vont obtenir à l'usine avec ces matières, que les raffineurs ne s'intéressent qu'au bitartrate de potasse *pur* qu'elles renferment

et que les fabricants d'acide tartrique n'envisagent que l'acide tartrique pur, quelle que soit la forme chimique qu'il affecte.

Pour le dosage du bitartrate de potasse seul, il y a plusieurs méthodes aujourd'hui adoptées partout. Ce sont celles de Teschmacher, Klein et Actual. Il est entendu que si les lies et tartres dosés ci-dessus à la casserole avaient été titrés par une de ces trois méthodes, elles auraient subi un déchet de 18 0/0 en moyenne pour les lies et 6 0/0 pour les tartres.

Cependant, *fait très important à noter*, les lies nacrées, tendres, ferrugineuses dont nous avons parlé, font exception. Très souvent elles donnent un rendement *plus élevé* à l'un de ces essais scientifiques et notamment au Klein qu'à la casserole. Cela tient à leur tendreté et à leur entraînement facile aux lavages de la casserole.

Pour le dosage de l'acide tartrique total, existant à la fois sous forme de bitartrate de potasse et de tartrate de chaux, on emploiera la méthode Goldemberg 1898 ou la méthode Carles 1903.

Par conséquent, entre la méthode de cristallisation à la casserole et les méthodes scientifiques, il n'y a le plus souvent que des rapports irréguliers et de hasard.

A tout dire, cependant, chacune des méthodes précédentes à des qualités spéciales selon la nature de la matière tartreuse à essayer. Ainsi :

Quand il s'agit d'un raffiné, le mieux est de le doser à la liqueur sodique, titrée elle-même avec du bitartrate de potasse chimiquement pur, fait par synthèse, séparé en petits cristaux ultérieurement broyés puis desséchés à 100 degrés.

Si c'est un tartre brut riche, on aura recours indifféremment aux méthodes Teschmacher, Klein, Actual.

Si c'est une lie gommeuse, visqueuse, pauvre, on choisira l'essai américain Actual.

Si c'est une lie riche en pigment bleu fournissant des cristaux tendres et nacrés, on aura recours à la méthode Klein.

Si la matière est de nature mixte, avec prédominance de bitartrate de potasse, nous recommandons l'essai Goldemberg 1898.

Si, au contraire, c'est le tartre de chaux qui domine, on se trouvera mieux de la méthode de Carles 1903. Cette méthode devra être aussi préférée si la matière contient du malate de chaux (Charentes), ou du phosphate d'alumine (Espagne).

Enfin, quand il s'agit de résidus d'usine contenant à la fois phosphate de fer, de chaux, d'alumine,

plâtre et acide tartrique sous forme indéterminée on se trouvera également bien des méthodes Goldemberg 1898 et Carles 1903.

Quant à la casserole, on ne devra l'employer que comme guide dans l'achat des petits lots d'une région limitée et pour des matières dont la composition générale a été déjà éprouvée par les essais scientifiques. On sait que, toutes choses égales, ses rendements sont diminués par le temps chaud et augmentés par le froid de l'hiver. On se méfiera des casseroles de terre fort craquelées et on leur préférera celles en grès à demi fondu dites en caillou.

D^r P. CARLES,
Lauréat de l'Institut.

BREVETS D'INVENTION ⁽¹⁾

NOUVEAUX PRODUITS ET PROCÉDÉS RÉCEMMENT BREVETÉS

Production d'acide indoxylrique et d'indoxyle

Par la BADISCHE ANILIN et SODA-FABRIK

Nous avons fait breveter un procédé servant à produire d'une façon rationnelle l'acide indoxylrique et l'indoxyle. Il consiste à chauffer un sel de l'acide phénylglycocolle carboxylique avec de l'alcali caustique, tous deux aussi secs que possible et en mélange intime (voir addition du 12 novembre 1894 au brevet n° 206.982 du 15 juillet 1890). L'opération du broyage à sec est assez délicate, aussi avons-nous tenté un mélange humide des deux corps, suivi d'un chauffage pour chasser l'eau par évaporation. Mais il en est résulté une destruction partielle du phénylglycocollecarbonate.

Depuis, nous sommes arrivés à des résultats parfaits en effectuant l'évaporation sous pression diminuée. La destruction n'a plus lieu, pendant le départ de l'eau, et la transformation en indoxyle peut se faire intégralement. Enfin, notre procédé permet d'utiliser, dans une opération suivante, les eaux-mères provenant de la fabrication de l'indigo et pouvant contenir du phénylglycocolle inattaqué.

Exemple I. — Dissoudre 24 kg. de phénylglyco-

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

colle-o-carboxylate de sodium dans 100 litres d'eau, mélanger avec 150 kg. de soude caustique à 40° Bé, et évaporer sous pression diminuée. Pour terminer l'opération, chauffer au delà de 200°.

Exemple II. — Délayer 195 kg. d'acide phénylglycocolle carboxylé dans 400 litres d'eau, puis ajouter un mélange de 1.300 kg. de potasse caustique et 850 kg. de soude caustique, à 30° Bé chacune.

Evaporer sous pression diminuée, puis chauffer à 250° environ, toujours sous pression diminuée, jusqu'à ce que la quantité d'indoxyle n'augmente plus.

En résumé, nous entendons breveter :

A. *Comme procédé nouveau.* — La production d'acide indoxylrique et d'indoxyle suivant le procédé décrit plus haut, qui consiste à mélanger en présence d'eau, l'acide phénylglycocolle-o-carboxylé ou ses sels avec des alcalis caustiques, puis à chauffer sous pression diminuée jusqu'à formation de l'indoxyle ou de l'acide indoxylrique.

B. *Comme application nouvelle.* — L'application industrielle du procédé revendiqué sous A.

Procédé de fabrication de l'alumine anhydre

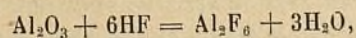
Par M. Charles Avery DOREMUS

L'objet de cet invention est de produire de l'alumine anhydre. En réalité toute l'alumine anhydre qui se trouve dans le commerce est obtenue par le traitement de la bauxite avec de l'alcali, suivi par la calcination de l'hydrate. Ce procédé à l'alcali ne peut pas être employé pour les argiles et les kaolins ni avec les bauxites siliceuses.

Par ce procédé, il est possible de séparer l'alumine de chacune de ces matières et aussi des autres genres de bauxites.

Une petite quantité, comparativement, de l'alumine est produite par la calcination des oxy-sels, comme le sulfate.

On se sert de la réaction réversible indiquée par l'équation chimique :



l'acide fluorhydrique étant employé comme agent intermédiaire en le faisant réagir à différentes reprises pour convertir de nouvelles quantités d'alumine en fluorure et de produire de l'acide fluorhydrique et de l'alumine quand ce fluorure est attaqué par de la vapeur d'eau surchauffée.

On prépare d'abord du fluorure d'alumine de l'argile, du kaolin, de la bauxite ou autres substances alumineuses convenables et un acide contenant du

fluor, qui peut être de l'acide fluorhydrique ou de l'acide hydrofluosilique, et généralement on le rend poreux. On place ce fluorure alors dans une cornue et on l'expose ainsi placé à l'action de la vapeur d'eau surchauffée. La réaction commence promptement, l'acide fluorhydrique se dégage, et est conduit au moyen d'un appareil attaché à la cornue jusqu'à un condenseur en plomb où il est condensé. Le résidu reste dans la cornue jusqu'à ce que le dégagement de l'acide soit complet; dans ce cas le résidu est de l'alumine.

Si on le désire, le résidu peut être retiré de la cornue avant que le dégagement de l'acide soit complet.

La teneur de l'acide fluorhydrique dépend de la quantité de la vapeur d'eau employée, mais on peut le produire facilement à teneur suffisante pour servir directement pour la production d'une quantité nouvelle de fluorure d'aluminium.

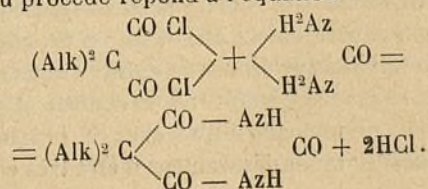
Le rendement de l'acide fluorhydrique du fluorure est égal au rendement théorique. La perte du réactif est minime dans tout le procédé et on le remplace par une addition d'acide nouveau.

Au lieu de se servir d'une cornue pour décomposer le fluorure on peut évidemment se servir d'autres genres de fours, si on le désire.

Procédé de production des acides CC-dialcoylbarbituriques

Par M. C. Emanuel MERCK

Tandis qu'un mélange d'acide diméthylmalonique et d'urée peut être changée en acide diméthylbarbiturique sous l'influence de l'orychloride de phosphore, ce même procédé, appliqué aux acides diéthyl-, dipropyl- et autres acides dialcoyl-maloniques riches en carbone, conduit, comme il a été dit dans les descriptions annexées aux brevets du 14 janvier 1903, délivrés sous les nos 328.492, 328.493 et 328.494, aux uréides des acides dialcoylacétiques sous le développement simultané d'acide carbonique. Il a été trouvé maintenant qu'en général la synthèse des acides dialcoylbarbituriques réussit facilement, en transformant préalablement les acides dialcoylmaloniques par le chlorure de phosphore en chlorides et en chauffant alors ceux-ci, additionnés d'urée. Le nouveau procédé répond à l'équation :



Exemple 1. — Acide diéthylbarbiturique.

3 parties de chlorure diéthylmalonylique (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 35.854), mélangées à 1,9 parties d'urée séchée finement pulvérisée, sont chauffées pendant 20 heures au bain-marie. Pendant les dernières heures il s'échappe de l'acide muriatique en grande quantité et finalement il reste une masse solide, qui, par cristallisation dans l'eau chaude, donne l'acide diéthylbarbiturique pur.

Il est plus pratique d'opérer le chauffage au bain d'huile à 120° environ, car alors la réaction exige moins de temps.

Exemple 2. — Acide dipropylbarbiturique.

Pour l'obtention de l'acide dipropylbarbiturique par le chlorure dipropylmalonylique (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 35.855), on chauffe 2 parties de ce dernier, mélangées à 1 partie d'urée sèche finement pulvérisée, premièrement pendant 18 heures au bain-marie et puis pendant 5 heures encore au bain d'huile à 135°. Ici également il s'échappe de l'acide muriatique. Le résidu, de faible coloration, est dissous dans l'eau bouillante. Par refroidissement, l'acide dipropylbarbiturique se sépare en cristaux incolores, qui entrent en fusion à 146° (corr.).

Exemple 3. — Acide diméthylbarbiturique.

5 parties de chlorure diméthylmalonylique (Franchimont, *Recueil des Travaux chimiques des Pays-Bas*, 4,207) sont mélangées à 2,66 parties d'urée sèche pulvérisée et chauffées d'abord pendant 10 heures au bain-marie, ensuite pendant 2 heures encore au bain d'huile à 130°. Le développement d'acide muriatique a cessé alors complètement et le résidu solide donne, par dissolution dans l'eau chaude, l'acide diméthylbarbiturique pur entrant en fusion à 278° (corr.).

Sur les anciens systèmes de production de l'acide diméthylbarbiturique par l'acide diméthylmalonique et l'urée sous l'influence de l'oxychlorure de phosphore, le nouveau procédé présente l'avantage d'un rendement plus élevé.

Procédé de fabrication des bases alcalino-terreuses

Par M. Eugène MARLIER

Dans les différents procédés utilisés jusqu'à ce jour pour l'obtention des bases alcalino-terreuses, on décompose généralement une solution de sulfure de l'alcalino-terreux par un oxyde approprié ou bien on réduit à haute température le carbonate de l'alcalino-terreux en mélange intime avec du charbon.

Ces procédés ont le désavantage d'être très coûteux

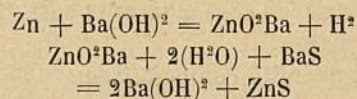
en raison du prix relativement élevé des oxydes et de la difficulté de régénération de ces derniers ; en outre, les procédés qui utilisent les oxydes ont ce grave inconvénient de donner des produits d'oxydation tels que des sulfites, hyposulfites, sulfates, ce qui abaisse le rendement et introduit dans le sulfure métallique produit une proportion relativement élevée d'impuretés.

Le procédé objet de l'invention actuelle a pour but d'éviter ces inconvénients et d'obtenir la base alcalino-terreuse dans des conditions exceptionnelles de bon marché et accompagnée de sous-produits d'une grande pureté, directement utilisables.

L'invention consiste essentiellement à utiliser pour l'obtention de la base alcalino-terreuse le zinc métallique, susceptible d'être obtenu à très bas prix, attendu qu'il peut provenir, par exemple, de débris de démolition, à transformer ce zinc métallique en zincate de la base alcalino-terreuse et à utiliser finalement ce zincate pour décomposer le sulfure de la base alcalino-terreuse dans des conditions déterminées de concentration de façon à obtenir, d'une part, la base à l'état chimiquement pur et, d'autre part, du sulfure de zinc précipité.

Dans la réalisation pratique de l'invention l'opération est, de préférence, effectuée en vase clos de façon à récupérer l'hydrogène produit par la transformation du zinc en zincate de la base alcalino-terreuse, à obtenir et à permettre ainsi le contrôle de la réaction par le volume d'hydrogène dégagé.

Les réactions qui s'opèrent lors de l'effectuation du procédé peuvent être exprimées par les équations suivantes :



A titre d'exemple de réalisation on décrira ci-après l'application de l'invention au cas de l'obtention de l'hydrate de baryte et de sulfure de zinc précipité :

On introduit dans un appareil en métal, en fer par exemple, hermétiquement clos et muni d'un orifice de chargement et d'un orifice de déchargement, d'un barboteur de vapeur, d'un tube de dégagement et d'un tube d'amenée du sulfure alcalino-terreux, des déchets de zinc, de la baryte cristallisée et de l'eau, de préférence dans les rapports suivants :

300 parties de zinc en poids pour 200 parties environ en poids de baryte cristallisée ($\text{Ba}(\text{OH})^2, 8\text{H}^2\text{O}$) et 400 parties d'eau.

L'appareil étant chargé, on élève progressivement

la température à environ 100° de façon à provoquer la dissolution de la baryte. Celle-ci se transforme simultanément en zincate de baryum avec dégagement d'hydrogène. La réaction atteint son maximum d'intensité à la température de 100° C. L'effervescence diminue dès que la baryte a dissous environ 47/100 du poids de zinc théorique qu'elle peut dissoudre.

La dissolution est d'autant plus prompte que la surface de zinc est plus grande; elle exige 10 minutes environ avec les quantités proportionnelles ci-dessus indiquées et en supposant une surface de zinc d'environ 1 mètre carré pour 4 kilogrammes de zinc.

L'hydrogène dégagé pendant la réaction reste dans l'appareil hermétiquement clos pour être récupéré.

Aussitôt que la proportion de zinc dissous par la baryte atteint environ la quantité ci-dessus indiquée, c'est-à-dire les 47/100 de la quantité de zinc susceptible d'être dissoute par la baryte en présence, on introduit dans l'appareil environ 30 parties en poids d'une solution de sulfure de baryum titrant environ 230 grammes de sulfure (BaS) par litre de façon à ce que, après transformation en baryte hydratée, la concentration obtenue dans l'appareil corresponde à environ 430 grammes de baryte hydratée ($\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) par litre.

La proportion de sulfure de baryum ci-dessus indiquée doit être observée, dans une certaine mesure, pour la bonne réussite de l'opération; il faut en tous cas que la quantité de sulfure de baryte, introduite dans l'appareil, soit toujours moindre que celle exigée pour la transformation en hydrate de baryte de la quantité totale de zincate due à la quantité de zinc dissous; dans ces conditions le sulfure de baryum est complètement décomposé dès son introduction dans l'appareil et est transformé en baryte sans que la dissolution de zinc se ralentisse; dans le cas où cette proportion ne serait pas observée, c'est-à-dire où l'on introduirait dans l'appareil du sulfure de baryum en excès, il y aurait formation de sulfure de zinc sur le zinc, par conséquent isolément de celui-ci et ralentissement considérable dans la formation du zincate de baryum.

Les conditions prescrites étant observées il y a précipitation de sulfure de zinc et formation de baryte par destruction de la quantité de zincate correspondante.

L'opération ainsi commencée peut être poursuivie industriellement d'une façon continue à condition de

maintenir les corps en présence dans les proportions approximatives indiquées.

Lorsqu'on estime que la quantité de baryum produite est suffisante, on laisse s'opérer la destruction de la dernière quantité de zincate produite par une quantité correspondante de sulfure de baryum. On laisse ensuite décanter ou on filtre et on envoie la solution claire pesant environ 30° Bé, à la cristallisation.

Le sulfure de zinc précipité est imprégné de baryte; pour récupérer celle-ci, on lave ce sulfure de zinc avec des eaux mères chaudes de baryte, abandonnées par la baryte lors de sa cristallisation et pesant environ 5° Bé. Ces eaux mères se chargent ainsi d'une quantité plus ou moins grande de baryte hydratée et sont envoyées à leur tour à la cristallisation.

On répète ensuite ces lavages avec de l'eau pure autant de fois qu'il est nécessaire pour retirer du sulfure de zinc la totalité de la baryte qui l'imprègne. Ces eaux de lavage chargées de baryte peuvent être employées pour la dissolution du sulfure de baryum et rentrent ainsi dans la fabrication.

Le sulfure de zinc obtenu est soumis à l'essorage ou au filtre-pressé; il constitue un produit bien blanc, impalpable qui s'assimile très bien à l'huile et est, par conséquent, éminemment propre pour être employé dans la peinture.

On remarquera que, grâce au procédé ci-dessus décrit, l'on n'aura plus à craindre la formation d'hypo-sulfites, de sulfites ni de sulfates, l'opération étant effectuée en présence d'hydrogène à l'état naissant. Cet hydrogène peut également être récupéré de telle sorte que le procédé permet, en réalité, d'obtenir industriellement trois corps: la baryte hydratée chimiquement pure, le sulfate de zinc précipité et l'hydrogène.

Dans l'exemple ci-dessus décrit l'opération part du zinc métallique dans le but de réaliser tous les avantages que peut procurer l'invention; il est évident toutefois que l'on ne s'écarterait en rien de la nature de l'invention actuelle en traitant directement un zincate alcalino-terreux obtenu d'une façon quelconque par le sulfure alcalino-terreux correspondant; ce mode de réalisation serait toutefois moins économique et ne permettrait pas d'opérer dans des conditions aussi favorables, par suite de l'absence de dégagement d'hydrogène en présence duquel il est préférable d'effectuer les opérations.

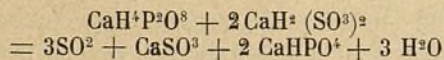
Procédé de récupération de l'acide sulfureux de dissolutions mélangées de phosphate de calcium monobasique et de sulfite de calcium.

Par M. Richard ARENS

Lorsqu'on traite le phosphate de calcium, en particulier le phosphate des os par de l'acide sulfureux, le phosphate monocalcique se dissout avec formation d'un sulfite acide de calcium.

Pour récupérer l'acide sulfureux dans ce mélange de dissolutions et le séparer, on a, comme on le sait, proposé de chauffer cette dissolution. Lorsqu'on exécute cette opération, le phosphate bicalcique et le sulfite neutre de calcium se précipitent tandis qu'une partie de l'acide sulfureux se dégage.

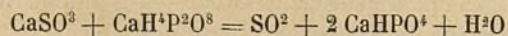
Le précipité obtenu de phosphate de calcium et de sulfite de calcium contient 12 à 15 0/0 de SO^2 . La dernière réaction est représentée par l'équation suivante :



Le produit obtenu est de peu de valeur en raison de la faible teneur en sulfite de chaux. La forte proportion d'acide sulfureux se manifeste désagréablement lorsque le phosphate doit être employé comme engrais ou fourrage. C'est pourquoi il y a grand intérêt à obtenir ce précipité débarrassé d'acide sulfureux. On arriverait facilement à ce résultat en ajoutant des acides minéraux, mais lorsqu'on emploie de l'acide sulfurique, le produit contiendrait trop de sulfate de calcium, tandis que lorsqu'on emploie de l'acide chlorhydrique ou de l'acide nitrique le produit se dissoudrait.

L'emploi d'acide phosphorique n'est pas possible en raison du prix élevé de l'acide phosphorique pur.

La présente invention permet d'atteindre très avantageusement le but qu'on se propose en ajoutant d'autres quantités de phosphate monobasique à la dissolution et en faisant bouillir celle-ci, ce qui a pour effet de décomposer le sulfite de calcium neutre en phosphate bibasique et acide sulfureux libre. Par conséquent le phosphate bibasique est donc capable de décomposer le sulfite neutre. Cette décomposition a lieu seulement à une température de 85 à 90 degrés. Le produit obtenu est complètement débarrassé d'acide sulfureux. La réaction a lieu après l'équation suivante :



Pour exécuter le procédé, on opère de la manière suivante :

On fait tout d'abord une dissolution de phosphate monocalcique et cela en étendant le superphosphate par de l'eau. Cette dissolution est alors mise dans un appareil et est chauffée jusqu'à 90 degrés. Puis on fait couler, en chauffant continuellement, la dissolution de sulfite contenant du phosphate dans la dissolution chauffée de superphosphate. Ceci a pour but d'empêcher le dégagement violent de gaz, qui se produirait autrement si on mélangeait auparavant les liquides et d'obtenir un dégagement régulier d'acide sulfureux. Le phosphate bicalcique se sépare de SO^2 . L'acide sulfureux est recueilli d'une manière convenable, séché si on le désire et comprimé.

REVUE

DES PÉRIODIQUES FRANÇAIS & ÉTRANGERS

Le soufre dans le caoutchouc, par CARL OTTO WEBER (*Gummizeitung*, 1904, 343).

Moissan a constaté que toutes les variétés de soufre subissent déjà à la température ordinaire une oxydation appréciable. Le soufre qui, dans ces conditions, est devenu acide, peut présenter de graves inconvénients lorsqu'il est incorporé au caoutchouc.

Pour éviter ces inconvénients, l'auteur préconise de mélanger le soufre avec 3 à 4 0/0 de chaux caustique finement pulvérisée; on obtient ainsi un produit pour vulcanisation d'une durée indéfinie.

Sur la régénération industrielle du caoutchouc, par CARL OTTO WEBER (*Gummiztg*, 1904, 443).

La United States Rubber Reclaiming Co, à Buffalo, emploie le procédé suivant pour la régénération du caoutchouc : On passe au moulin les vieilles chaussures en caoutchouc, et cuit après addition de 20 0/0 d'acide sulfurique pour la destruction de la fibre, lave avec des lessives de soude, sèche sur claies à l'air chaud, qui détermine une oxydation partielle, repasse au moulin, débarrassé par lessivage méthodique des parties minérales, sèche à l'air chaud, puis traite pendant 30 à 42 heures avec de la vapeur à 6 à 7 atm., calandre et traite exactement comme du caoutchouc brut.

Le caoutchouc ainsi régénéré retient seulement les huiles provenant des parties asphaltiques contenues dans les chaussures.

Le procédé ci-dessus est également applicable au caoutchouc des raccords des freins à air de chemins de fer.

Épuration des eaux souillées par des matières végétales, par O. CHADWICK et B. BLOUNT (*Proc. Inst. Cir. Eng.*, 1903, déc.).

Les auteurs traitent de la nature des eaux tropicales, recueillies dans les régions exemptes de sources habituelles de contamination, mais contenant en solution de notables proportions de matières d'origine végétale. Ces eaux, quelle que soit leur origine, présentent une grande similitude de composition, tels les échantillons provenant de Maurice, de la côte ouest d'Afrique, de l'Uganda et des Indes occidentales ont les mêmes caractères. Dans tous les cas, la contamination était causée par la stagnation ou la lenteur du courant à travers des régions riches en végétation, et par conséquent engendrant de notables quantités de débris absorbables par l'eau. Toutefois, les eaux tropicales peuvent présenter un degré satisfaisant de pureté, si leur courant est assez rapide. L'épuration des eaux de cette catégorie est très difficile. Les auteurs ont constaté que le traitement par le fer était efficace, mais doit être prolongé plus qu'avec les eaux ordinaires. Le caractère particulier de ces eaux très chargées en matières végétales, réside dans la difficulté de séparer le fer; une aération ordinaire n'est pas suffisante; il faut que cette aération soit énergique et systématique, de façon à provoquer une abondante admission d'oxygène.

De nombreuses méthodes ont été essayées et finalement un appareil a été combiné, dans lequel l'eau traverse des plaques perforées, sous forme de filets d'un petit diamètre, en exposant une si grande surface, par rapport au volume du liquide, à l'action de l'air, qu'on a la certitude d'une rapide absorption d'oxygène. Semblable installation, appropriée à la nature perturbatrice de la source, a été faite à Maurice et à l'Uganda et le procédé a permis d'obtenir avec une eau très souillée par des matières végétales, une eau potable d'excellente qualité. Une description de cette installation, faite au service des eaux de Mare, aux Vacoas, à Maurice, avec tous les perfectionnements apportés, documente l'article. Le principe de l'aération a également été utilement appliqué à Singapour, au moyen d'un système de filtration intermittente; mais les auteurs affirment la supériorité du système par aération méthodique décrit plus haut, comme préférable et donnant des résultats plus certains et estiment que par ce moyen, sans dépenses exagérées, ni difficulté particulière, on peut rendre potables les eaux tropicales souillées par des matières organiques d'origine végétale.

Eclairage par incandescence, par KILLING (*J. f. Gasble*, 1903, 445).

L'auteur a fait une étude calorimétrique du rôle des terres rares dans les manchons incandescence. Un manchon de thorium pur a donné comme puissance calorifique du gaz de 4.133 cal., un manchon de thorium-cé-

rium de 4.015 cal.; ainsi le cérium a exalté la radiation du manchon de 13,9 0/0, les solutions d'iridium ou de rhodium ont déterminé une diminution de la radiation de 13 0/0, mais les solutions de thorium, d'yttrium ou d'erbium n'ont pas exercé, à ce point de vue, d'influence.

L'élévation de la température accusée par un thermomètre a été de 14 0/0 pour le cérium et les sels de platine, mais n'a pas été constatée avec le thorium, l'yttrium ou l'erbium. Les auteurs considèrent les fonctions du cérium comme chimique et catalytique, provoquant une intense combustion locale du gaz et transformant une plus grande fraction d'énergie en lumière.

Analyse et puissance calorifique des combustibles, par F. HAAS (*Mines and Minerals*, 1903, septembre).

L'auteur cite les analyses de 51 sortes de charbon de Pittsburg, de la région Fairmount, de West Virginia, donnant l'humidité, la matière volatile, le coke, les cendres et le soufre, ainsi que leur puissance calorifique respective qui a été calculée par les formules suivantes :

Puissance calorifique (B. T. U. par 100 livres) =
 $15.675 (100 - \text{cendres } 0/0; - \text{soufre } 0/0; \text{ humidité } 0/0)$
 $+ 4.050 \times \text{soufre } 0/0.$

Puissance calorifique (cal. par 100 kil.) = 8.710
 $(100 - \text{cendres } 0/0; - \text{soufre } 0/0; - \text{humidité } 0/0) +$
 $2.250 \times \text{soufre } 0/0.$

Les résultats de ces calculs concordent avec les résultats d'expérience à 1 0/0 près, soit avec une approximation moyenne de 0,5 0/0.

L'analyse complète des cendres de 7 variétés de ces charbons accompagnent l'étude.

Recherche qualitative de l'alcool méthylique dans l'alcool éthylique, par LÉONARD D. HAIGH (*Pharm. Rev.*, 21, 404).

La méthode indiquée est une modification de celle du prof. A. B. Prescott. L'auteur étend 1 cc. d'alcool suspect de 10 cc. d'eau, puis prend un fragment de tournure de cuivre, le chauffe au rouge et l'immerge dans l'alcool étendu, l'y maintient un peu de temps et puis l'immerge dans l'eau, en recommençant cette opération plusieurs fois pour oxyder la moyenne partie de l'alcool. Après filtration, le liquide est bouilli, jusqu'à ce que l'odeur de l'acétaldéhyde devienne très faible; alors on le transvase dans une soucoupe en porcelaine et on ajoute 5 gouttes d'une solution alcaline de ploro-glucinol. La puissance de l'alcool méthylique est caractérisée par l'apparition d'une vive coloration rouge, qui persiste de 2 à 3 minutes; tandis que si l'alcool éthylique est pur, il pourrait se produire une coloration rougeâtre, mais fugace. Après avoir chassé l'acétaldéhyde par ébullition, on peut rechercher la formaldéhyde par l'essai de Rimini, au lieu

de la réaction ci-dessus mentionnée. On ajoute à la solution obtenue comme ci-dessus une solution étendue de chlorhydrate de phénylhydrazine, puis quelques gouttes d'une solution fraîchement préparée de nitroprussiate et enfin 1 cc. d'une solution à 50 0/0 de soude caustique. La formaldéhyde donne lieu à une coloration bleu-clair ou verte, dépendant de la teneur en alcool méthylique. Ces essais permettent de déceler une teneur de 5 0/0 d'alcool méthylique dans l'alcool éthylique.

Dosage rapide de l'acide borique dans le borax, par K. JACOBI (*The Journ. of the Amer. Chem. Soc.*, 1904, n° 1, p. 91).

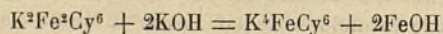
La méthode bien connue de titrage de l'acide borique en présence de glycérine implique de la part des solutions contenant l'acide borique, la neutralité à l'égard du méthylorange, mais l'acidité à l'égard de la phénolphtaléine, et cela se produit très nettement en présence de la glycérine. Lorsqu'on titre avec un alcali, après addition de glycérine, la neutralisation correspond à la transformation de l'acide borique en métaborate $K^2B^3O^4$.

J'ai constaté qu'en ajoutant de la glycérine à une solution de borax, la solution devient acide à l'égard de la phénolphtaléine et en titrant, la neutralité correspond à la formation de métaborate, comme précédemment. Il est évident qu'en ce cas, il faudra juste la moitié d'alcali en plus qu'il n'aurait fallu si tout l'acide borique était à l'état libre. Pratiquement, la réaction du titrage est exprimée : $Na^2B^3O^7 + 2NaOH = 2Na^2B^3O^4 + H^2O$.

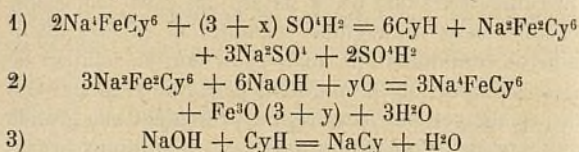
Le mode opératoire est le suivant : dissoudre 2 à 4 gr. de borax dans l'eau, ajouter un excès de glycérine, quelques gouttes de phénolphtaléine et titrer avec de la potasse demi-normale. Déduire la correction pour la glycérine du nombre de centimètres cubes employés et multiplier par 0,0175. Le produit exprime la moitié de l'acide borique total.

La fabrication des cyanures, par J. GROSSMANN (*Journ. Soc. Ch. Ind.*, 1903, 1327).

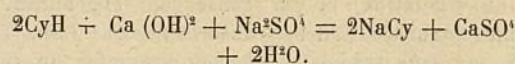
L'auteur décrit le procédé imaginé par lui pour la transformation du ferrocyanure de potassium en cyanure pur, basé sur la réaction observée en 1782 par Schule, soit sur la formation de l'acide cyanhydrique par distillation de ferrocyanure de l'acide sulfurique. On n'a pas essayé d'appliquer cette réaction à un procédé industriel, parce qu'on l'a considérée comme dangereuse et parce que tout le cyanogène n'est pas transformé en acide cyanhydrique. Il s'agissait donc de rendre le procédé quantitatif. Erlenmayer avait constaté qu'on pouvait transformer intégralement en ferrocyanure, le résidu de la distillation du ferrocyanure de potassium avec les acides, c'est-à-dire le ferrocyanure de fer et de potassium, en le chauffant avec de la potasse, soit :



Selon l'auteur, cette réaction est loin d'être quantitative. Au contraire on atteint ce résultat en faisant passer à travers la masse un courant d'air, de manière à oxyder l'hydrate ferreux :



De plus, l'auteur utilise le sulfate de sodium formé comme sous-produit à la formation du cyanure de sodium, en dirigeant l'acide cyanhydrique dans un mélange sulfate de sodium et de chaux, soit :



Théorie de la formation du cuir, par W. FAHRION (*Zeit. Angew. Chem.* 1903, 665 et 697).

L'auteur, après avoir examiné les différentes hypothèses faites sur la constitution chimique du cuir et le mode d'action des substances minérales ou organiques proposées pour la transformation de la peau en cuir, arrive à la conclusion que le tannage est un processus chimique ; le cuir est un sel, dans lequel la peau joue à la fois le rôle de base et celui d'acide. Tout tannage bien compris doit être accompagné d'une oxydation des fibres animales, sans quoi on n'obtient qu'un cuir défectueux, ne résistant pas à l'action de l'eau.

Nouveau procédé de distillation du bois (*O. C. D.*, 1904, n° 7, p. 205)

Ce nouveau procédé est connu sous le nom de procédé à la vapeur et a pour point de départ des principes tout opposés à ceux de la méthode de distillation sèche pyrogénée « destructive » en usage. Dans ce procédé, il n'y a pas de phénomène de dissociation, les sous-produits ne sont pas extraits et les produits distillés (esprit de bois, etc.) sont entraînés par la vapeur sous une pression de 60 livres (27 kil. environ), très peu colorés (coloration provenant du bois réduit en fibre mince et de l'oxyde de fer des cornues) et très peu odorants. Cette coloration est facilement supprimée par une filtration à travers du noir animal ou redistillation dans une chaudière en cuir. Les pertes dans l'opération de clarification est de 2 0/0, et comme il n'y a ni distillation, ni entraînement, ni dissociation des goudrons, créosotes, huiles et résines, les auteurs du procédé affirment l'absence de toute odeur dans les distillats obtenus. La méthode de distillation actuellement en usage exige 36 heures pour la distillation d'une corde de bois, tandis que la méthode à la vapeur n'exige que 6 à 8 heures et rend possible la distillation de trois charges par 24 heures, permettant de produire en un temps donné quatre fois plus de distillat.

Plus tard, lorsque les exigences du marché le comporteront, des cornues seront adjointes à l'installation pour l'obtention des sous-produits, à l'aide du bois dont on aura séparé les distillats légers par le procédé à la vapeur. Actuellement, on ne produit que ces produits légers.

Action du formol sur le pétrole, par MASTUKOFF
(*The petr. Rev. and Mining New*, 1904, 255, 68).

Le formol, selon l'auteur, exercerait une action particulière sur les distillats passant au-dessus de 100° C. et plus particulièrement sur les fractions supérieures, en opérant en présence de l'acide sulfurique. La réaction engendre des produits durs, cristallins, représentant fréquemment de 60 à 70 0/0 de la fraction traitée.

L'auteur pense pouvoir séparer, au moyen du formol, le pétrole en ses hydrocarbures constituants, cela d'après leur composition chimique et non d'après le point d'ébullition, comme c'est le cas pour les autres fractionnements à froid.

Les composés solides du formol et des hydrocarbures produisent par distillation sèche 60 0/0 d'un produit huileux de décomposition.

M. Mastukoff a communiqué les résultats ci-dessus, sous forme d'un rapport préliminaire à la Société physico-chimique russe, en promettant de revenir avant peu et en détail sur la question.

Dosage de l'ozone, par GEO P. BOUSFIELD (*The proc. of the Far. Soc.*, 1904, 22, 5, 70).

L'auteur dose l'ozone dans un volume déterminé par dissociation de ce dernier sous l'influence de l'amiante platinée chauffée et mesure du volume résultant. L'augmentation du volume permet de calculer la teneur en ozone.

Perte du pouvoir éclairant des manchons en cours d'allumage, par WHITE et MULLER (*J. d. Us. G.*, 1904, n° 7, p. 101).

Les changements physiques qui se produisent dans les manchons de bonne fabrication sont relativement sans importance. La cause principale de leur détérioration graduelle est la perte de l'oxyde de cérium qui se volatilise lentement dans la chaleur intense.

Les expériences faites avec des manchons renfermant à l'origine plus de 1 0/0 de cérium indiquent que leur rendement augmente jusqu'à ce que la proportion de cérium de la zone chaude soit tombée aux environs de 1 0/0 et qu'ils se détériorent à partir de ce point. L'importance de la détérioration des manchons du commerce varie beaucoup, mais le facteur principal de cette détérioration est encore la diminution de la proportion pour 100 de cérium. Certains fabricants peuvent réduire la perte du cérium et produire ainsi des manchons qui conservent leur rendement longtemps.

Les expériences faites n'ont pas confirmé la théorie des changements de l'éclairement du manchon, mais elles démontrent que la modification du pouvoir calorifique du gaz et l'effet qui en résulte sur la température sont les facteurs importants causant les fluctuations du pouvoir éclairant d'un manchon d'un jour à l'autre. La proportion d'humidité de l'atmosphère exerce également une influence appréciable.

Séparation des huiles des graisses et cires, par BREDÁ (*The oil and Col. Journ.*, 1900, n° 2, p. 421).

L'auteur traite le produit par de l'acétone, qui dissout surtout les huiles, ainsi que les principes colorants et odorants. Cette solution additionnée d'eau reprécipite l'huile.

On pourrait, par ce procédé, fractionner le suint en produits de consistance différente.

Recherche et dosage de l'acide sulfurique libre dans les jus tannants et les extraits, par le Dr J. GORDON PARKER et E. E. MUNRO PAYNE (*Collegium*, 1904, n° 101).

Les auteurs traitent 10 gr. d'extrait liquide ou de jus ou encore 5 gr. d'extrait solide finement pulvérisé dans une éprouvette de 100 cc. bouchée, par 90 cc. d'alcool absolu et agité fortement; filtrent sur un papier filtre sec, lavant le résidu avec de l'alcool à 90° et ajoute l'alcool de lavage au filtrat principal. Le filtrat clair est additionné de 4 cc. d'acide chlorhydrique pur et concentré, puis on précipite l'acide sulfurique par 2 à 3 cc. d'une solution de chlorure de baryum pur à 10 0/0. On chauffe, filtre le sulfate de baryte et achève comme d'habitude. La présence des sulfates neutres n'influence pas les résultats. Les auteurs poursuivent l'étude de cette méthode en vue de son application au dosage de l'acide sulfurique libre dans le cuivre.

Frais de traitement des minerais de nickel
par M. GLASSER (*Journ. Elect.*, 1904, n° 185, 3).

Les minerais de nickel de la Nouvelle-Calédonie sont très complexes; ils forment un tout terreux, un peu argileux, d'une coloration jaune orangé, due à la teneur en fer, avec quelques fragments verts. Pour être marchands, ces minerais doivent contenir à sec au moins 7 0/0 de nickel métal; leur teneur habituelle en humidité est de 20 à 30 0/0. Ils étaient payés à Nouméa, vers le milieu de 1902, aux prix suivants: 0 fr. 625 par kilogramme de métal contenu pour les minerais tenant de 7 à 7 1/2 0/0 de nickel dosé sur le minerai desséché à 100°, 0 fr. 675 par kilogramme pour les minerais tenant de 7 1/2 à 8 0/0, et 0 fr. 725 par kilogramme pour les minerais à plus de 8 0/0. Ces prix n'ont pas sensiblement varié depuis.

Ces prix résultent d'ailleurs d'une baisse presque continue depuis la découverte des gisements en 1895, époque

à laquelle le minerai à 10 0/0 de nickel valait 4.000 fr. la tonne. La production annuelle s'est élevée rapidement en même temps que les prix s'abaissaient, et la colonie fournit actuellement par an 130.000 tonnes de minerai représentant une valeur de 5 millions de francs environ.

L'exploitation de ces richesses a toujours lieu aujourd'hui à ciel ouvert; elle comprend successivement l'ouverture des gradins et l'enlèvement des terres de recouvrement, l'abatage de la masse minéralisée, son triage, l'évacuation du stérile, l'ensachage du minerai, et enfin son expédition. Celle-ci comporte d'abord le groupement, par des moyens variés, des minerais des différents gradins de carrières en un même point, puis leur descente par câbles jusqu'au fond de la vallée ou jusqu'à la plaine; ces câbles, seuls engins de transports appropriés à la nature du sol, sont soit des câbles simples, soit des plans inclinés aériens. On procède enfin au roulage du minerai jusqu'au point d'embarquement, généralement par tramway; lorsque la mine est quelque peu éloignée du rivage et lorsque sa production est considérable, on est amené à créer des voies ferrées plus importantes; tels sont les chemins de 10 à 30 kilomètres de développement qui desservent actuellement Thio, Kouaoua et Népoui; on a également installé deux grands transports aériens à Thio et à Kouaoua.

Le prix de revient de ces différentes opérations est naturellement très variable, suivant les conditions spéciales à chaque gîte et suivant l'importance des exploitations; elles comportent en général des frais courants d'au moins 25 francs par tonne de minerai sec rendu à bord (frais pouvant se partager plus ou moins exactement par moitié entre les frais d'exploitation proprement dite et les frais de transport, les premiers dépassant d'ailleurs notablement les seconds dans les exploitations puissamment outillées), et des frais généraux de 10 à 15 fr.; cela fait un total de 35 à 40 fr. au minimum pour des minerais qui, à la teneur de 7 0/0, valent de 42 à 49 fr. la tonne (supposée sèche).

Ces minerais sont actuellement tous exportés en Europe, moyennant un fret de 30 à 40 fr. la tonne, soit 45 à 55 fr. par tonne de minerai sec, ou 0 fr. 70 à 0 fr. 75 par kilogramme de métal. Traités soit au Havre, soit à Glasgow, soit en Westphalie, ils subissent une première fusion sulfurante produisant une matte à 45 0/0 Ni 40 0/0 Fe et 15 0/0 S; cette matte est défermée au convertisseur, puis elle subit un double grillage à mort; l'oxyde obtenu est réduit dans des cornues au contact de charbon et de farine. Ce traitement minutieux revient à près de 1 fr. par kilogramme de métal, s'ajoutant au prix du minerai sur place, soit 0 fr. 60 à 0 fr. 70 par kilogramme de métal, et au fret.

Les débouchés du nickel se chiffrent actuellement par 6.000 à 7.000 tonnes par an, moitié pour les objets en nickel pur, en métal blanc ou en métal nickelé, et moitié pour les aciers au nickel. Ce dernier débouché a une

tendance marquée à s'accroître aujourd'hui; mais la cherté des aciers en nickel, tenant en grande partie au prix élevé du nickel (3 fr. 50 le kilogramme environ), y apporte un sérieux obstacle.

Tant que l'on n'aura pas trouvé pour le traitement des minerais de la Nouvelle-Calédonie un procédé plus économique que celui qui est employé aujourd'hui, l'abaissement du prix de revient du nickel ne pourra résulter que d'une diminution importante du prix du minerai sur place ou d'une économie importante sur le fret.

Ce double résultat ne pourrait guère être obtenu que grâce à la première fusion du minerai en Nouvelle-Calédonie: en y fondant les minerais mêmes que l'on exporte aujourd'hui à l'état cru, et en n'expédiant plus que des mattes riches, on économiserait au moins 0 fr. 60 sur le fret, et l'augmentation que subiraient les frais de fusion par rapport à ce qu'ils sont en Europe ne ferait vraisemblablement pas rependre la moitié de cette économie; on pourrait aussi fondre des minerais plus pauvres que l'on ne peut pas songer à exporter aujourd'hui, on arriverait ainsi à la fois à abaisser dans une plus ou moins large mesure le prix de revient du nickel et à assurer une utilisation bien meilleure des ressources en nickel que renferme le sol de la Nouvelle-Calédonie. C'est là l'amélioration qu'il serait le plus souhaitable de voir apporter aux conditions actuelles de l'exploitation des richesses minérales de la colonie.

Détermination rapide de la quantité d'acide sulfurique nécessaire pour la transformation d'un phosphate en superphosphate *Engrais*, 1904, n° 15, 353).

On pulvérise un échantillon moyen de 20 gr. des matières phosphatées et mélange dans une bouteille avec 30 cc. d'acide sulfurique brut à environ 53°B., mais de titre connu, on bouche, agite énergiquement et laisse reposer pendant 30 minutes à une température de 50 à 80°C. On transvase le tout dans une fiole jaugée de 1 lit., complète avec de l'eau jusqu'au trait, agite, filtre et titre l'acide libre sur 10 à 20 0/0 de filtrat. Par différence entre la quantité d'acide employé et l'acide libre trouvé, on déduit la quantité d'acide nécessaire au traitement de 20° de matière phosphatée. En ajoutant 5 0/0 de sa valeur à la quantité ainsi trouvée, on obtient empiriquement des résultats satisfaisants pour la pratique.

Dosage du perchlorate de sodium dans un nitrate de sodium commercial, par H. LEMAITRE *(Mon. Sc., 1904, 353).*

Le dosage du perchlorate présente, d'après l'auteur, une grande importance, dont la présence est d'une part préjudiciable dans la plupart des emplois et d'autre part fausse les résultats d'analyse.

L'auteur propose pour cette détermination le procédé suivant, basé sur la transformation du sulfite de sodium

en sulfate, par l'action du perchlorate en transformation de ces derniers en chlorure. On mélange le sulfite avec le salpêtre à examiner et chauffe avec précaution dans un circuit en platine, jusqu'à fusion ignée (3 gr. sulfite pur et sec avec 5 gr. sulfite contenant moins de 4 0/0 perchlorate). On reprend par l'eau, après refroidissement et additionne la solution bouillante de 200 cc. de nitrate de baryum à 4 0/0.

Après repos on filtre, ajoute 8 cc. 2 de soude normale, puis 1 gr. 2 de perchlorate de sodium, porte à l'ébullition, filtre, neutralise exactement avec une solution faible d'acide acétique (en présence de phénolphtaléine) et dose le chlore au nitrate d'argent $\frac{N}{10}$ (indicateur : chromate de potassium) ou par pesée.

Les chlorates et iodates sont respectivement réduits à l'état de chlorures et iodures par le sulfite de sodium.

L'iodate peut être dosé par la méthode calorimétrique de Auzénat. Le chlorure et l'iodure sont dosés directement dans le sulfite par du nitrate d'argent $\frac{N}{10}$ en excès.

La teneur maximum en chlore prévue par les traités est de 0,37 à 0,57.

Essai du papier buvard, par W. HERZBERG (*J. d. Fab. pap.*, 1904, n° 8, p. 3, d'après *Wochemblatt f. Papierfabrication*).

L'auteur résume en un tableau les essais effectués sur 215 échantillons de papier buvard pour déterminer leur pouvoir absorbant.

Ce dernier, exprimé en millimètres, a été observé pendant 10 minutes.

Millimètres	Numéros des papiers	Pour 100 (approx.)
0 à 10	»	»
11 à 20	4	2
21 à 30	27	13
31 à 40	47	22
41 à 50	15	7
51 à 60	17	8
61 à 70	18	8
71 à 80	29	14
81 à 90	15	17
101 à 110	18	7
111 à 120	3	8
121 à 130	1	0,5
141 à 140	2	1
141 à 150	2	1
151 à 160	1	0,5

Le maximum d'absorption, 156 mm., a été donné par un échantillon de papier buvard anglais. Depuis, un papier autrichien, fabriqué par M. Piette, a donné une moyenne de 168 mm. 5.

Cinq essais séparés ont donné les chiffres ci-dessous :

Sens de la machine. 186, 190, 190, 192, 192 mm.
Sens transversal.... 184, 186, 187, 188, 189 »

Au cours d'une autre expérience, ces mêmes papiers ont donné une absorption moyenne de 195 mm.

Nouveau procédé de fabrication du rouge vénitien (*The O. a. C. J.*, 1904, n° 286, p. 809).

Ce procédé consiste à calciner en proportions moléculaires du vitriol vert avec de la chaux, soit 100 livres de chaux avec environ 300 livres de vitriol vert. La chaux couverte en sulfate de chaux et le vitriol vert en oxyde de fer. C'est un excellent procédé, mais la température et l'admission de l'air jouant un rôle prépondérant, une grande expérience et habileté sont exigées de l'ouvrier. Un autre procédé consiste à chauffer du peroxyde de plomb avec du sulfate de fer en proportions moléculaires, soit environ 300 livres du vitriol vert avec 240 livres de peroxyde de plomb. On obtient un produit magnifique, et comme le peroxyde de plomb contient l'oxygène nécessaire à la réaction, l'admission de l'air devient inutile et d'importance secondaire. Le colorant obtenu présente beaucoup « de corps » et est très brillant comme ton ; il se compose d'un mélange de sulfate de plomb et d'oxyde de fer.

L'emploi du minium, au lieu de peroxyde, ne donne pas de bons résultats.

La floricine, par G. FENDLER (*D. ph. Ges. Ber.*, 1904).

L'huile de ricin est la plus visqueuse de toutes les huiles, mais ne peut être employée à l'épaississement des huiles minérales, par suite de son insolubilité. Lorsqu'on chauffe l'huile de ricin dans une cornue, jusqu'à perte en poids de 10 0/0 environ, au moins de 5 0/0, on obtient un produit facilement miscible avec les huiles minérales. La Chemische Fabrik Floersheim l'a breveté sous le nom de floricine, qui se présente sous l'espèce d'un liquide jaune-brun, à fluorescence verte et de viscosité égale à celle de l'huile de ricin. La floricine se mélange à la température ordinaire en toute proportion avec les huiles minérales et dissout par conséquent en toute proportion de la cérésine et de la vaseline ; par contre elle est presque insoluble dans l'alcool et l'acide acétique. L'étude de la question du changement des constantes de l'huile de ricin par l'opération ci-dessus, c'est-à-dire de la relation des constantes de l'huile de ricin et de la floricine, a donné les résultats suivants : le poids moléculaire moyen s'est abaissé (élévation de l'indice de saponification), le nombre des doubles liaisons a augmenté (élévation de l'indice d'iode), le nombre des groupes hydroxyles a considérablement diminué (abaissement de l'indice d'acétyle). Ces circonstances indiquent la formation d'une proportion notable de glycérides undécyloxyliques.

Deux nouvelles réactions de l'acétanilide, par ET. BARRAL (*Journ. pharm. chim.*, 1904, 237).

Le réactif phospho-molybdique ajouté à une solution d'acétanilide, donne un précipité jaune vif, qui disparaît

à chaud. Cette réaction permet de distinguer l'acétanilide de la phénacétine, qui donne également un précipité jaune vif, mais ce dernier ne se dissout pas à chaud. Le réactif de Mandelin détermine dans une solution d'acétanilide une coloration rouge, qui passe rapidement au vert-brun; avec la phénacétine, la coloration est vert-olive à froid et rouge-brun à chaud.

Nouvelle réaction de la phénacétine, par ET. BARRAL (*Journ. pharm. chim.*, 1904, 237).

1) Le réactif phospho-molybdique donne avec une solution aqueuse de phénacétine, un précipité jaune vif, insoluble à chaud.

2) Le réactif de Mandelin donne avec une solution de phénacétine, à froid, une coloration vert-olive; à chaud, la solution devient brun rouge, finalement noire.

3) En chauffant une solution de phénacétine avec du persulfate de sodium, il se produit une coloration jaune, passant par chauffage prolongé à l'orangé.

4) L'eau de brome colore les cristaux de phénacétine, par chauffage, en rose, tandis que le liquide devient jaune-orange; par refroidissement, il se dépose lentement un précipité brun.

5) Le réactif de Millon donne à chaud avec la phénacétine, une coloration jaune, qui devient rouge; il se forme l'éther nitreux et un précipité jaune.

Action du sulfate de cuivre dans le traitement après teinture des colorants azoïques directs pour coton avec ce sel, par JUSTIN MUELLER (*Soc. Ind.*, Rouen).

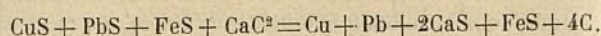
L'auteur mentionne la théorie de M. Albert Scheurer sur la protection des teintes contre la lumière solaire par l'oxyde de cuivre qui reste indemne. D'après les observations et les essais faits, le sulfate de cuivre agit chimiquement sur les teintes des colorants azoïques directs lorsqu'on les traite après teinture d'une façon prolongée avec ce sel. Une action analogue se produit en traitant par du sulfate de cuivre des colorants azoïques formés sur la fibre même, tel que le rouge de paranitraniline et le bleu de dianisidine. Il se forme un sel de cuivre de la matière colorante, le cuivre allant dans le premier cas au groupe sulfo, dans le deuxième cas aux hydroxyles. Lorsque dans la même molécule il se trouve des groupes sulfo et hydroxyles, le cuivre peut sous certaines conditions aller dans les deux.

Après quelques observations faites par M. le Président, le Comité demande lecture de la note en séance générale avec impression au Bulletin et un tirage à part de vingt-cinq exemplaires pour l'auteur.

Réduction des minerais ou mattes de cuivre et de plomb par le carbure de calcium, par P. DANCKWARDT (*Electroch. a. metallurgist*, 1904, 558).

Cette méthode permet la séparation de l'or, de l'argent, du cuivre, du plomb et du nickel du fer.

Si on a par exemple une matte brute de cuivre plombifère et argentifère, l'on sait que vu la forte teneur en fer il faut généralement procéder d'une seconde fusion pour matte, puis scarifier dans un convertisseur. L'auteur propose d'éliminer le fer à l'état de sulfure au moyen de carbure de calcium, d'après la réaction :



Le cuivre et le plomb sont séparés à l'état métallique.

Le minerai ou la matte, mélangés avec des substances capables de donner naissance au carbure (coke et calcaire) sont introduits dans un cubilot muni à sa partie inférieure de deux électrodes.

Sous l'influence de l'arc électrique la chaux et le carbone se combinent et le carbure de calcium réagit sur la matte ou le minerai pour donner lieu aux réactions indiquées.

Le procédé est continu comme dans un cubilot ou four à cuve ordinaire; les charges sont introduites à la partie supérieure, alors qu'à la partie inférieure on procède à intervalles réguliers à des coulées de scories ou de métal.

Cyanuration des minerais d'argent par percolation, par P. GRIFFITHS et F. W. OLDFIELD (*New-Zealand Mines Record*, n° 3, 219).

Le minerai traité est sulfuré et constitué surtout par de l'argyrite (Ag_2S) avec de la stéphanite (sulfure double d'antimoine et d'argent), de l'embolite (chloro-bromure d'argent), ainsi que des sulfures de fer, de plomb, de zinc et de cuivre. On les broie aux pilons; après concassage préalable, puis traite la pulpe dans des cuves en bois d'une capacité de 119 tonnes chacune, pendant dix jours environ par des solutions de cyanures à raison de trois tonnes par tonne de minerai. Ces solutions sont de deux sortes : les faibles à 0,25 à 0,7 0/0 de cyanure et les fortes à 0,7 à 4,25 0/0. L'opération consiste à introduire dans une des cuves précitées d'abord 25 tonnes de solution à 0,3 0/0 et la laisser réagir pendant 6 heures, puis on la remplace par 30 à 35 tonnes de solution à 0,7 0/0, qu'on laisse réagir pendant 36 heures, enfin on introduit 160 tonnes de solution forte à 4,25 0/0 qui réagit pendant 2 à 3 jours et quelquefois plus, suivant la teneur du minerai; on termine par un épuisement avec 160-180 tonnes de solution faible à 0,25 0/0.

Les solutions cyanurées plus ou moins riches en argent, sortant des cuves sont dirigées sur des extrateurs où l'argent est déplacé par des rognures de zinc, ce qui a lieu avec un léger dégagement d'hydrogène.

Il est consommé 4 livres de cyanure et 1 livre de rognures de zinc par tonne de minerai traité.

Le coût moyen du traitement par tonne de minerai ressort à :

	dollars mexicains
Cyanure de potassium, 4 lb. à 65 c.	2,60
Zinc, 1 lb. à 25,5 c.	0,28

Chaux.	0,03
Remplissage et vidange.	0,19
Salaires de main-d'œuvre.	0,485
Echantillonnage, analyse, etc.	0,175
Entretien, filtres, etc.	0,015
Direction	0,15
Traitement du précipité pour coulée en lingots.	0,055
Total	3,68

Ce qui fait 7 fr. 25 par tonne. On voit que la cyanuration peut s'appliquer avec succès sur les minerais pauvres d'argent, si l'on emploie de grandes masses de solutions faibles au lieu de petites quantités de solutions fortes et si l'on a soin d'avoir une oxydation aussi parfaite que possible dans la masse en traitement.

N. CH.

BREVETS D'INVENTION

SOMMAIRE DES BREVETS D'INVENTION LES PLUS RÉCEMMENT DÉLIVRÉS.

ALLEMAGNE

Produits et procédés chimiques.

- 135 134. — 6 février 1901. — Werner et Pfeleiderer. — Appareil de fractionnement et de rectification continues, automatiques.
- 135 727. — 26 avril 1901. — Theisen. — Procédé pour interchanger l'action des liquides, gaz ou vapeurs.
- 135 728. — 26 juillet 1899. — Tripler. — Augmentation du froid dans les appareils à liquéfier l'air.
- 136 481. — 22 septembre 1901. — Rose. — Préparation directe d'acide borique chimiquement pur.
- 135 553. — 15 août 1900. — Hall. — Préparation d'alumine pure par la bauxite.
- 133 835. — 30 novembre 1901. — Merck. — Graisses bromées et iodées durables.
- 136 777. — 22 août 1900. — Farbenfabriken V. Bayer. — Préparation de bases tertiaires de la série de l'antraquinone.
- 135 886. — 29 novembre 1901. — Webb. — Appareil à concentrer l'acide sulfurique.
- 135 832. — 23 janvier 1902. — Danner. — Purification des gaz.
- 136 870. — 18 décembre 1901. — Majert. — Préparation de chlorure de thionyle.
- 136 998. — 20 avril 1901. — Oehler. — Préparation de sulfate de sodium et d'acide chlorhydrique gazeux concentré.
- 136 999. — 1^{er} août 1901. — Keisserow. — Purification du bicarbonate de sodium précipité par le CO² dégagé dans les fermentations.
- 136 521. — 4 juillet 1901. — Wesenfeld. — Préparation de lessives de chlorure de zinc.

- 136 009. — 17 octobre 1901. — Dreher. — Solutions d'acide titanique dans l'acide lactique.
- 136 135. — 17 avril 1901. — Chemische Fabrik Mayer. — Combinaisons doubles du lactate d'antimoine et des lactates alcalins et alcalino-terreux.
- 135 729. — 8 septembre 1900. — Farbwerke V. Meister Lucius. — Composés de diméthylamidodiméthylphénylpyrazolon et d'acide camphorique.
- 135 331. — 9 octobre 1900. — Badische Anilin et Soda Fabrik. — Préparation d'éthers chloramidoresorcinédialcylés.
- 136 779. — 10 janvier 1901. — Badische Anilin et Soda Fabrik. — Préparation d'esters phénylglycine-o-carboniques.
- 136 778. — 30 septembre 1900. — Farbendafriken V. Bayer. — Préparation de bases tertiaires de la série de l'antraquinone.
- 137 340. — 13 octobre 1901. — Alexander. — Masse consistante pharmaceutique en forme d'onguent.
- 134 335. — 6 juin 1901. — Uhland. — Laveur pour la séparation de l'amidon.
- 135 312. — 31 janvier 1899. — Uhland. — Extraction continue de l'amidon des liquides contenant de l'amidon brut ou impur.
- 136 372. — 27 mars 1902. — Suess. — Appareil de lavage ou d'absorption des gaz.
- 135 833. — 19 octobre 1901. — Stern. — Valve à tige divisée pour obus à CO² liquide.
- 136 623. — 6 août 1901. — Bowden. — Produit isolant et imperméable à l'eau.
- 136 693. — 13 juillet 1901. — Clauson-Kaas. — Masses élastiques durables contenant des albuminates.

Matières colorantes. Couleurs. Encres

- 136 015. — 3 décembre 1901. — Badische Anilin Soda Fabrik. — Colorant jaune de la série de l'antracène.
- 136 097. — 8 juillet 1900. — Badische Anilin Soda Fabrik. — Colorants de la série de l'antracène.
- 135 635. — 26 novembre 1901. — Badische Anilin Soda Fabrik. — Colorant noir substantif, soufré pour coton.
- 135 637. — 12 janvier 1902. — Cassella. — Préparation de colorants soufrés bruns par la nitroso-m-toluylenediamine.
- 135 738. — 25 juin 1899. — Cassella. — Colorants noirs pour coton.
- 135 952. — 22 septembre 1901. — Préparation de colorants soufrés bleus purs par la p-dialcoylamido-p'-oxydiphénylamine.
- 135 564. — 29 mai 1901. — Chemische Fabrik von Heyden. — Préparation d'indigo et d'indigo dérivé.
- 135 638. — 1^{er} février 1901. — Chemische Fabrik von Heyden. — Colorants du groupe de l'indigo.
- 136 617. — 13 mars 1902. — G. fur Chemische Industrie. — Colorants d'acridine.
- 136 016. — 19 décembre 1901. — Chemische Fabrik V. Sandoz. — Colorant soufré noir à teinture directe.

- 136 488. — 8 novembre 1900. — Cassella. — Colorant bleu pur préparé par la p-dialcoylamido-p¹-oxydiphénylamine.
 135 563. — 12 novembre 1901. — Chemische Fabrik von Heyden. — Préparation d'indigo et de dérivés d'indigo.
 136 618. — 20 mars 1904. — Chemische Fabrik V. Sandoz. — Colorants soufrés substantifs allant du bronze au brun foncé.

ANGLETERRE

Produits et procédés chimiques.

- 46 420. — 15 août 1901. — Badische Anilin et Soda Fabrik. — Dérivés de glycolle.
 46 429. — 15 août 1901. — Cohn. — Revêtement luisant pour papier, tissu.
 46 493. — 16 août 1901. — Bernfeld. — Asbeste résistant.
 46 505. — 16 août 1901. — Olsen. — Procédé d'imperméabilisation.
 46 506. — 16 août 1901. — Smethurst. — Production d'acide borique par les borates.
 46 588. — 17 août 1901. — Herdman. — Revêtements mauvais conducteurs de la chaleur et du son.
 46 691. — 19 août 1901. — Wolff. — Hydroextracteur centrifuge.
 46 919. — 23 août 1901. — Weber. — Récupération des dissolvants utilisés dans la fabrication des tissus.
 46 943. — 23 août 1901. — Bizet. — Obus pour gaz et liquides sous pression.
 46 945. — 23 août 1901. — Rak. — Appareil à diffuser ou dissoudre.
 46 968. — 23 août 1901. — Farbenfabriken v. Bayer. — Esters salicyliques des alcaloïdes de chinchona.
 46 973. — 23 août 1901. — Hatton. — Appareil de défécation ou purification des liquides par un alcali.
 47 281. — 29 août 1901. — Robertson. — Composition pour le traitement des maladies de la peau.
 47 474. — 31 août 1901. — Birch. — Pilules toniques et apéritives.
 47 478. — 31 août 1901. — Macfarlane. — Hydro-extracteurs centrifuges.
 47 635. — 3 septembre 1901. — Sadler. — Purification de l'anthraquinone

ETATS-UNIS

Produits et procédés chimiques.

- 716 491. — 23 décembre 1902. — Spence. — Composition pour moules de dentistes.
 716 594. — 23 décembre 1902. — Summers. — Fabrication de sels alcalins de l'acide méthylène disalicylique.
 716 592. — 23 décembre 1902. — Summers. — Fabrication des sels alcalinoterreux.
 716 593. — 23 décembre 1902. — Summers. — Fabrica-

tion des sels métalliques de l'acide méthylène disalicylique.

- 716 776. — 23 décembre 1902. — Spiegel et Chemische Fabrik Guestrow. — Sel de Yohimbine.
 716 787. — 23 décembre 1902. — Thompson. — Matière dite Wurtzilite.
 716 987. — 30 décembre 1902. — Cook et Maschke. — Evaporateur.
 716 878. — 30 décembre 1902. — Faunce. — Procédé de fabrication de la caséine.
 716 994. — 30 décembre 1902. — Engelmann et Farbenfabriken Elberfeld. — Fabrication de théophylline.
 716 016. — 30 décembre 1902. — Page. — Peroxyde organique.
 717 066. — 30 décembre 1902. — Bishop et Passmore. — Sel de piperidine.
 717 085. — 30 décembre 1902. — Dunham. — Composé de caséine.
 717 183. — 30 décembre 1902. — Frasch. — Sel de cobalt ammonium.
 717 184. — 30 décembre 1902. — Frasch. — Procédé de fabrication de colle.

Avis. — L'Administration de la *Revue de chimie industrielle* fournit au prix de 2 fr. 50 une copie in-extenso (sans dessins) de chaque brevet mentionné dans ce numéro ou dans les numéros antérieurs. Le prix de la traduction des brevets étrangers est de 2 fr. 50 en sus.

Le directeur gérant : Bernard TIGNOL.

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