

REVUE  
DE PHYSIQUE ET DE CHIMIE  
ET DE LEURS APPLICATIONS INDUSTRIELLES

---

---

SOMMAIRE DU N° II

**Ch. Lauth** : A. Scheurer-Kestner.

**A. Lantz** : Fabrication de l'acide sulfurique anhydre.

**H. Lasne** : Recherche des falsifications dans les superphosphates d'os.

*Chronique* : Conservatoire national des Arts et Métiers. — Laboratoire d'Études et de Recherches annexé à l'École de Physique et de Chimie industrielles de Paris.

*Revue mensuelle* : Physique. — Chimie. — Bibliographie.

---

AUGUSTE SCHEURER-KESTNER

Par CHARLES LAUTH.

La science et l'industrie viennent d'être de nouveau frappées cruellement : après Schützenberger et Friedel voici Scheurer-Kestner qui nous est enlevé. La disparition de ces trois grands chimistes, de ces trois nobles représentants de l'Alsace, laisse dans nos cœurs une douloureuse émotion.

Auguste Scheurer est né à Mulhouse le 11 février 1833 ; il fit ses études classiques à Thann et à Strasbourg, puis il vint à Paris où il travailla dans les laboratoires de Wurtz ; de cette époque date l'amitié qui unit ces deux hommes et qui ne s'est jamais démentie. En même temps que ses travaux pratiques il poursuivait ses études théoriques sous la direction de Nicklès.

Il pensait, à ce moment, faire sa carrière dans l'industrie des toiles peintes que son père Scheurer-Rott exploitait brillamment à

Thann, mais après avoir en 1856 épousé M<sup>lle</sup> Kestner, il prit la direction des fabriques de produits chimiques de son beau-père auxquelles il consacra désormais toutes les ressources de sa science.

Après la guerre il fusionna ces établissements avec la fabrique d'aniline de M. Courtois à Mulhouse, sous la raison : Fabriques de produits chimiques de Thann et de Mulhouse; il en conserva la direction technique jusqu'à sa mort.

Scheurer n'était pas seulement un savant et un grand industriel; il joua un rôle politique important. Ses opinions républicaines l'avaient fait connaître et mis en évidence sous l'Empire; après avoir été pendant la guerre de 1870 chargé de la direction de l'établissement pyrotechnique de Cette qui rendit des services signalés à la Défense nationale, il fut en 1871 élu membre de l'Assemblée nationale qu'il quitta avec ses collègues d'Alsace-Lorraine après la signature des préliminaires de la paix; le département de la Seine l'y renvoya quelques mois après; en 1875 il fut élu sénateur inamovible, puis secrétaire du Sénat; il devint vice-président du Sénat.

Il ne cessa pendant ces longues années de mener de front ses travaux parlementaires avec la direction de ses usines, donnant ainsi la mesure de sa prodigieuse activité et de la puissance de son intelligence.

Les deux dernières années de sa vie ont été consacrées à une œuvre de justice; il avait acquis la certitude qu'une grande erreur ou une grande iniquité avait été commise, qu'un officier alsacien condamné comme traître n'était pas coupable du crime qu'il expiait. Scheurer-Kestner en fut remué jusqu'au fond du cœur; son amour de la vérité, l'horreur du supplice infligé à un innocent, la honte qui rejaillissait sur l'Alsace, le déterminèrent à tout sacrifier, intérêts, situation, à la réparation de cette erreur.

Le monde entier fut secoué par son appel : chacun connaît les péripéties de ce drame dont on attend encore le dernier acte.

Scheurer-Kestner n'a pas assisté au triomphe définitif de la cause qu'il avait prise en mains. Il succomba le 19 septembre dernier, miné par une maladie douloureuse et épuisé par les soucis qui l'avaient accablé.

Il laisse derrière lui le souvenir d'un grand citoyen, d'un grand serviteur de la justice, d'un savant éminent.

Les récompenses les plus enviées lui ont été décernées : en 1878,

il obtint l'un des grands prix de l'Exposition universelle; plus tard, la Société industrielle de Mulhouse lui vota sa grande médaille d'or; en 1889, il fut élu président du jury des récompenses dans la classe des industries chimiques; en 1893, la Société chimique de Paris l'appela à diriger ses travaux; chacun de nous se rappelle l'activité qu'il déploya dans l'exercice de ces dernières fonctions et le succès qu'obtint, grâce à lui, la souscription ouverte dans le monde industriel en faveur de la Société chimique.

L'œuvre scientifique de Scheurer-Kestner comprend environ 150 notes et mémoires: à côté de l'exposé de ses travaux et de ses découvertes, on y trouve une série de monographies excellentes consacrées à l'histoire du développement et du progrès de nos industries chimiques.

Je ne puis citer ici que ses travaux les plus importants.

*Pouvoir calorifique des combustibles solides, liquides ou gazeux.* — Dans une longue série d'expériences qui a duré près de 30 ans, Scheurer, seul d'abord, puis en collaboration avec M. Ch. Meunier Dollfus, a recherché les méthodes les plus précises pour déterminer la chaleur totale que les combustibles peuvent dégager en brûlant; il a montré que la loi de Dulong donne des résultats erronés et prouvé que la seule méthode qui permette de donner exactement le pouvoir calorifique d'un combustible est la méthode calorimétrique. Il a fait une étude complète de tous les calorimètres connus et publié le résultat de nombreuses expériences sur les houilles et les autres combustibles de tous les pays.

Dans la seconde partie de son travail, il a fait connaître les méthodes qu'il convient d'employer pour l'étude de la valeur des combustibles brûlés sur un foyer de chaudière à vapeur et le rapport qui existe entre la chaleur totale qu'ils sont susceptibles de dégager en brûlant et celle qui est réellement utilisée. Il a montré que près de 25 % des calories sont perdues par rayonnement, 60 à 65 % sont absorbées par la vapeur de la chaudière, 10 % sont entraînées par les produits gazeux de la combustion ou perdues par la production de gaz combustibles et de noir de fumée.

*Etudes sur l'acide sulfurique.* — Recherches des diverses causes de pertes dans la fabrication; améliorations nombreuses dans les appareils employés.

*Théorie de la fabrication de la soude Leblanc.* — Scheurer a donné la vraie théorie de la fabrication de la soude par le procédé Leblanc; il

a montré que la soude se forme par l'action sur le carbonate de calcium, du sulfure de sodium qui lui-même provient de la réduction du sulfate par le charbon, et il a fait connaître le mécanisme complet de toutes les réactions qui se passent pendant la fusion puis pendant la lixiviation de la soude brute. Travail considérable que Scheurer a étayé par de nombreuses et délicates analyses.

*Théorie de la formation du vert Guignet* (hydrate de chrome).

*Recherches sur les sels d'étain et les sels de fer.* — Découverte d'une classe nouvelle de sels ferriques polyacides (acétonitrates, acétochlorures, etc.) dont la constitution est venue confirmer les idées de Wurtz sur l'atomicité du fer. Ces sels polyacides sont très appréciés dans l'industrie des toiles peintes et de la teinture.

*Recherches sur la nitrobenzine, l'aniline, le naphtylsulfate de calcium* (abrastol), etc., etc.

Scheurer-Kestner a indiqué une série de méthodes d'analyses très pratiques de l'acide pyroligneux, de l'acide tartrique, du stannate de sodium, de l'albumine, etc.

Il a publié, outre les monographies que j'ai déjà signalées, deux volumes l'un sur la théorie des types (1862), l'autre sur le pouvoir calorifique des combustibles (1896), et deux conférences faites à Paris, sur Nicolas Leblanc (1886) et sur la combustion de la houille (1888.)

L'œuvre scientifique de Scheurer-Kestner est marquée de son sceau personnel et porte l'empreinte de son caractère : grande lucidité, finesse d'observation, sincérité et loyauté absolues.

La disparition de cette belle intelligence, de ce cœur si haut placé estressent profondément par les amis de Scheurer qui ne s'en consoleront pas ; mais en voyant l'estime dont l'ont entouré même ses adversaires politiques, ils espèrent que nos jeunes générations comprendront ce grand exemple et prendront pour eux-même la devise de notre ami : Amour de la vérité, respect du devoir.

---

LA

## FABRICATION DE L'ACIDE SULFURIQUE ANHYDRE

par A. LANTZ.

Dans le dictionnaire de Wurtz, Scheurer-Kestner posait en excellents termes le problème à résoudre dans la fabrication de l'acide sulfurique fumant.

« Depuis quelques années, l'emploi de l'acide sulfurique fumant a considérablement augmenté : il n'est possible d'appliquer le procédé des usines de Saxe que dans les pays à peu près stériles. Il serait fort à désirer qu'on pût trouver le moyen de préparer l'acide sulfurique fumant d'une manière moins barbare et moins coûteuse. »

Deux méthodes ont été spécialement suivies pour résoudre cette question, la méthode par calcination des sulfates et séparation par distillation de l'anhydride sulfurique, et la méthode par synthèse ; il convient aussi de citer les essais d'électrolyse.

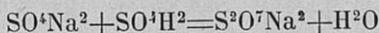
Les ouvrages de M. le professeur Lunge, de M. le D<sup>r</sup> Jurish, de M. le professeur Sorel, contiennent les détails complets de ces travaux (Soda Industrie, tome I ; Handbuch der Schwefelsäure fabrikation ; Encyclopédie Frémy, V).

Un exposé, très abrégé et par suite très incomplet, montrera les principaux résultats obtenus en suivant l'une ou l'autre méthode de préparation.

Dans les essais de calcination des sulfates, Prelier, en 1847, prépare un mélange de sulfate de soude anhydre, sulfate de potasse et acide sulfurique 66° B. Le mélange est calciné, et l'anhydride sulfurique est obtenu par distillation ; le résidu est utilisé pour une nouvelle opération ; à la même époque on propose la décomposition du sulfate de soude en présence de l'acide borique. Le brevet de Soutadt, en 1875, utilise la décomposition du sulfate de magnésie par la calcination. M. Wolters fait un mélange de sulfate de magnésie et de bisulfate de soude qu'il calcine ; l'acide anhydre est séparé par distillation. Scheurer-Kestner a longuement étudié la décomposition du bisulfate de soude ; en 1878, dans les *Comptes Rendus*, Scheurer Kestner étudie l'action corrosive de l'acide fumant sur le platine ; le

métal se trouve mélangé au sulfate de soude, à l'état de sel soluble. M. Wallace, en 1876, prenait un brevet pour la distillation du bisulfate dans des cornues en grès. Ces procédés ne devaient aboutir à aucun résultat pratique.

Le sulfate de soude, calciné avec l'acide sulfurique concentré, donne le pyrosulfate de soude suivant la réaction :



Le pyrosulfate est traité par l'acide concentré ; et, par distillation dans le vide, on obtient l'acide pyrosulfurique, qui peut être considéré comme une dissolution d'acide anhydre dans un excès d'acide sulfurique.

Le procédé par synthèse a été l'objet de nombreuses recherches ; les travaux de Winkler ont permis de réaliser un procédé de fabrication, qui a reçu de nombreux perfectionnements tenus tous secrets ; la publication des brevets de la *Badische Anilin und Soda Fabrik*, a indiqué les nouveaux procédés réalisés.

En 1831, le brevet de Philipps a eu pour objet la combinaison de l'acide sulfureux avec l'oxygène en présence du platine incandescent. Magnus constate que les gaz sulfureux et oxygène restent inertes dans un milieu sec, que la combinaison a lieu lentement avec la vapeur d'eau et que la réaction est plus énergique en présence du platine incandescent. Dobereiner vérifie que le gaz sulfureux et l'oxygène, en présence de mousse de platine, se combinent pour donner l'acide sulfurique anhydre.

L'étude des substances pouvant convenir comme substances de contact est longuement poursuivie. Magnus étudie l'action du verre au rouge ; Blondeau propose le sable, Wohlet et Mahla étudient les différents oxydes (cuivre, fer, chrome). Piria remplace le platine par la ponce imbibée de la solution d'un sel de platine. Winkler fait une étude définitive sur ce sujet, ses essais étant faits dans le but de préparer l'acide sulfurique fumant, et non l'acide sulfurique ordinaire.

La substance de contact se compose d'un support inerte, amiante ou ponce, recouvert d'un dépôt du métal actif ; elle peut être comparée, suivant l'heureuse expression de M. le professeur Lunge, au tissu teint dont la fibre a été plongée dans le bain de la matière colorante.

Le procédé par synthèse a également utilisé la réaction de décom-

position de l'acide sulfurique. L'acide sulfurique chauffé au rouge se décompose en acide sulfureux, oxygène et vapeur d'eau. Cette réaction a été utilisée en 1867 par Debray pour la préparation de l'oxygène; il décomposait l'acide sulfurique dans un tube de platine; mais ce procédé n'a pu être appliqué. Elle a été aussi employée par Winkler pour la préparation de l'anhydride sulfurique. Parmi les difficultés à surmonter dans le procédé Winkler, Debray, en 1878, a signalé l'action des gaz chauffés à haute température sur tous les métaux; dans les cornues de décomposition du procédé Winkler, il a donc fallu imaginer différents revêtements pour prolonger la durée de ces appareils.

Différents brevets ont été pris dans la suite pour réaliser, avec des appareils divers, le procédé Winkler. Ces brevets ne peuvent pas être résumés, car ce serait mériter la critique, justement signalée par M. le professeur Ostwald: montrer clairement ce qui est facile et passer sous silence les nombreuses difficultés rencontrées dans ces travaux.

C. Winkler cherche d'abord à rendre la fabrication indépendante des gisements des schistes; il prépare le sulfate ferrique et opère par distillation. Il étudie ensuite la synthèse par l'acide sulfureux et l'oxygène en présence d'une substance de contact, les rendements en acide sulfurique anhydre suivant la dilution de l'acide sulfureux dans un mélange gazeux. Il utilise ainsi la décomposition au rouge vif de l'acide sulfurique en acide sulfureux, oxygène et vapeur d'eau: l'acide sulfurique ordinaire perd son eau de composition et il est transformé en acide sulfurique anhydre; les grandes difficultés pratiques pour réaliser en grand ce procédé sont surmontées. Winkler cherche à utiliser le gaz provenant du grillage des pyrites.

Les travaux originaux de Winkler sont décrits dans le *Dingl. polyt. Journ.* 218, p. 1881 et dans le *Wagner's Jahresberichte*, 1875, p. 296.

Les difficultés rencontrées dans la décomposition de l'acide sulfurique dans les cornues avaient amené Winkler à employer un gaz plus pauvre en acide sulfureux, le gaz des fours de grillage. Malgré la différence du rendement en sulfurique anhydre, il n'y a pas perte en acide sulfureux, car les gaz sont employés dans les chambres après la transformation partielle en acide anhydre. La pratique seule, c'est-à-dire les résultats, contrôlés par les analyses, enseignent, dans quelles conditions cette fabrication doit être menée,

d'autant plus que tous les détails de cette fabrication sont tenus rigoureusement secrets.

Il convient de citer un travail contemporain et indépendant, fait en Angleterre. Squire et Messel ont pris, en 1875, un brevet pour utiliser la décomposition de l'acide sulfurique en ses éléments sulfureux, oxygène et eau, et la combinaison ultérieure en acide anhydre du gaz sulfureux avec l'oxygène en présence de ponce platinée, au lieu d'amiante platinée comme Winkler.

En 1897, les comptes rendus du congrès de chimie appliquée de Paris mentionnent un nouveau procédé pour la production d'acide sulfurique anhydre, mais ils ne mentionnent que le fait. La publication en 1898 du texte des trois brevets de la société *Badische Anilin und Soda Fabrik*, qui est faite après l'application du procédé de fabrication en grand d'acide sulfurique anhydre, présente avec beaucoup de méthode l'exposé des difficultés rencontrées, les moyens trouvés pour les vaincre, les dessins des appareils utilisés pour la fabrication de l'acide sulfurique anhydre et concentré aux différents degrés.

Les brevets belges 137.751, 137.752, 137.753, étudient les trois difficultés essentielles :

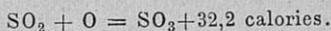
Les moyens employés pour régler la température de réaction et les appareils avec leurs dispositifs;

L'épuration du mélange gazeux ;

La pression nécessaire pour la réaction.

La description du procédé de fabrication et des appareils indiqués dans le texte des brevets exige d'assez longs développements et des dessins; il ne sera fait mention ici que des considérations qui précèdent ces descriptions.

La combinaison de l'acide sulfureux avec oxygène pour la formation de l'acide sulfurique anhydre dégage une certaine quantité de chaleur.



Il est nécessaire de chauffer les gaz pour obtenir la combinaison en présence de la substance de contact; par suite de la combinaison, la température continue à s'élever et atteint très rapidement la température de décomposition de l'acide anhydre; la décomposition augmente alors d'autant plus vite que la température est plus élevée, et la décomposition est telle qu'il faut prévoir l'emploi d'acide sulfureux, soit pour être conduit dans les chambres de plomb, soit pour être utilisé dans la préparation des sulfites. L'élévation de

température exerce également une action très nuisible sur les appareils métalliques, sur la substance de contact dont elle altère l'activité, sur la capacité de l'appareil de production.

L'invention a consisté à réaliser un refroidissement, tel que l'appareil puisse fonctionner dans les conditions les plus favorables pour la fabrication de l'acide sulfurique anhydre. L'appareil consiste essentiellement en un tube de réaction entouré d'une enveloppe où est introduit le mélange gazeux ; le tube de réaction est refroidi par le courant gazeux auquel il abandonne l'excès de température ; ainsi les gaz, qui ont réagi, sont échauffés avec l'excès de température enlevé au tube de réaction. Les gaz avant l'introduction doivent être purifiés des combinaisons d'arsenic et de phosphore.

Les gaz, chauffés au préalable à une température qui varie suivant la concentration du gaz sulfureux, passent dans une enveloppe métallique, qui entoure le tube de réaction ; les gaz pénètrent ensuite à la partie supérieure du tube de réaction qui comprend deux parties, l'une vide, l'autre garnie de la substance de contact. Les gaz contenant l'anhydride sulfurique s'échappent à la partie inférieure du tube de réaction par une conduite. La partie vide du tube de réaction sert de chambre de mélange, où les gaz doivent être à la température de réaction ; la partie garnie contient la substance de contact, amiante platinée : là se forme l'acide sulfurique anhydre. Toute cette opération est réglée au moyen des températures prises à l'entrée du mélange dans le tube de réaction, et à la sortie de l'acide sulfurique anhydre, et au moyen des analyses des gaz d'entrée et de sortie. Les chiffres suivants peuvent servir d'exemple. Dans l'appareil décrit dans le brevet, on a traité des mélanges gazeux à 12 % acide sulfureux et 12 % oxygène : le mélange est chauffé à 300°, on introduit le mélange gazeux en réglant l'intensité du courant ; des analyses successives permettent de régler tous les appareils d'introduction. Dans la chambre de mélange la température atteint 380°, dans la chambre de réaction 234. Le rendement obtenu en sulfurique anhydre est de 98 % de la théorie. Chaque appareil peut produire 40 kilos d'acide sulfurique anhydre par 24 heures. La revendication de ce brevet porte sur les points suivants : le perfectionnement dans la fabrication de l'acide sulfurique anhydre par le réglage du courant gazeux, l'appareil employé désigné I, l'appareil II, l'appareil III, l'appareil IV, l'appareil I modifié, l'appareil II modifié, l'appareil III<sup>a</sup>, l'appareil IV<sup>a</sup>, soit neuf revendications.

Le brevet 137.752 s'applique au procédé d'épuration reconnu indispensable pour conserver les appareils, et pour éviter l'usure de la substance de contact : l'épuration permet l'emploi des gaz de fours à pyrites.

Parmi les impuretés, il faut citer toutes celles qui accompagnent le minerai, fer, manganèse, cuivre, nickel, arsenic, antimoine, phosphore, mercure, platine, zinc, bismuth, thallium et sélénium, puis l'acide sulfurique anhydre formé pendant le grillage. Des quantités très faibles de ces impuretés suffisent pour rendre inefficaces des quantités notables de la substance de contact. L'épuration a donc été complètement étudiée.

Pour éviter la présence du soufre non brûlé, il a été reconnu utile de faire à la température de la combustion un mélange parfait des gaz provenant du grillage. On procède à ce mélange en insufflant de l'air dans une chambre, ou mieux de la vapeur d'eau. La vapeur d'eau présente encore d'autres avantages : elle permettra d'éviter les croûtes dures qui se forment dans les appareils, comme les incrustations dans les chaudières à vapeur : ces croûtes sont formées par l'action de l'acide sulfurique concentré existant dans le mélange sur l'arsenic et d'autres impuretés ; elles bouchent tous les orifices ; si cet inconvénient ne se présente pas dans les tours Glover de la fabrication de l'acide sulfurique, il convient de l'attribuer à la présence des vapeurs nitreuses, qui dissolvent ces croûtes. Il ne saurait être question d'employer l'acide nitrique dans le procédé de fabrication d'acide sulfurique anhydre par synthèse.

On a trouvé que l'addition de vapeur d'eau vient désagréger les croûtes, forme des boues faciles à enlever et des acides dilués dont la concentration varie de 20° à 40° Baumé. L'acide sulfurique dilué n'exerce plus aucune action corrosive sur les appareils métalliques plombés, et les combinaisons hydrogénées d'arsenic et de phosphore provenant de ces actions ne peuvent plus avoir lieu : ce qui évite leur action destructive pour la substance de contact.

Les gaz de grillage ainsi traités sont refroidis : il a été reconnu qu'il convenait de refroidir graduellement les gaz. Les gaz sont lavés jusqu'à ce que l'examen chimique et optique indique une pureté suffisante : c'est là une condition essentielle pour la préparation de l'acide sulfurique anhydre par les gaz de grillage. Après l'examen optique, il faut faire l'analyse des impuretés gazeuses : hydrogène arsénié, hydrogène phosphoré, vapeurs mercurielles.

Le lavage des gaz se fait pratiquement dans des tours, au moyen d'eau ou d'acide sulfurique ; après dépôt des impuretés, on recueille les acides faibles. Ces acides faibles peuvent trouver leur emploi immédiat ; s'il faut les concentrer, on opère par addition de l'acide anhydre obtenu dans la suite du procédé. Les dépôts, contenant les impuretés, sont traités suivant la nature des impuretés, notamment quand ils contiennent de l'arsenic, du mercure, du thallium, du sélénium.

Les gaz épurés aussi complètement que possible sont alors séchés avant de les introduire dans l'appareil de réaction.

Si les gaz sont bien épurés, la substance de contact peut conserver son efficacité pendant un temps très long, et c'est là un des points les plus importants du procédé.

Le troisième brevet recherche le moyen de rendre le procédé aussi économique que celui des chambres de plomb afin de l'employer pour la fabrication de l'acide sulfurique concentré. L'opération coûteuse du procédé « catalytique », c'est la compression des gaz : cette compression est nécessaire pour que le mélange gazeux traverse la couche de la substance de contact, et pour que le rendement en anhydride soit maximum. Le troisième brevet établit que la formation d'acide sulfurique anhydre, au moyen de gaz sulfureux et d'oxygène, n'exige pas une forte pression, que la réaction a lieu quantitativement à la pression atmosphérique, et même à pression réduite, à condition que la substance du contact soit disposée de façon à opposer le moins de résistance au courant gazeux.

Il a donc été nécessaire de modifier la disposition de l'amiante platinée dans les tubes, parce qu'il a été reconnu qu'une couche continue d'amiante demandait, pour être traversée par le courant gazeux, une forte pression. Un dispositif très ingénieux a permis de réaliser la condition favorable : la substance a été disposée par éléments isolés ne subissant aucune influence de l'élément voisin. Pour réaliser le tube de réaction, on introduit dans le tube une tige métallique, et on fait glisser dans la tige un tronçon de tube portant un disque perforé. Sur le disque on étend une couche d'amiante platinée, et on introduit un second tronçon, qui règle l'écartement des différentes couches. Sur le tube, un nouveau disque, qui vient servir de support à la deuxième couche d'amiante platinée, puis un tronçon et on continue ainsi. Pendant le passage du courant gazeux,

les tronçons de tubes forment les espaces vides et empêchent que les plaques viennent presser les unes sur les autres. Cette disposition présente d'autres avantages : après avoir traversé les éléments, les gaz se mélangent à nouveau, la température dans le tube de réaction tend à s'égaliser, et le refroidissement, objet du premier brevet, peut être réglé d'une façon plus efficace.

Cette disposition est différente de l'appareil filtrant pour le mélange gazeux du brevet de Schuberth pour la préparation de l'acide sulfurique anhydre. (Lunge, I, 774.)

Par cette disposition, la pression pour refouler ou aspirer le mélange gazeux est bien réduite. Comme exemple se rapportant aux gaz des fours à pyrites, la pression avant l'introduction et après l'introduction dans la chambre garnie ne varie que de quelques centimètres de mercure. Cette indication se rapporte aux quantités citées dans l'exemple du premier brevet.

De grandes économies pourront ainsi être réalisées dans l'installation de cette fabrication. Les appareils moteurs pourront être placés derrière les appareils de réaction, ce qui est intéressant, puisque deux volumes de sulfureux et un volume d'oxygène donnent deux volumes d'acide sulfurique anhydre.

Pour rendre discontinue la couche de substance de contact, différentes dispositions ont été présentées dans la suite, notamment des trépieds : elles rentrent toutes dans le même but, alléger la couche de la substance, sans diminuer son activité.

L'étude si complète, contenue dans l'exposé de ces brevets, a donc conduit à réaliser un nouveau procédé de fabrication pour l'acide sulfurique anhydre et concentré : c'est là une des questions les plus importantes de l'Industrie des produits chimiques. Il est encore trop tôt pour discuter toute la valeur du procédé. Le fait même que les brevets sont présentés par la *Badische Anilin und Soda Fabrik* « possédant depuis plusieurs années un procédé technique pour la fabrication d'acide sulfurique anhydre exploité jusqu'ici en Allemagne », ce fait est de la plus grande importance.

---

RECHERCHE DES FALSIFICATIONS  
DANS LES SUPERPHOSPHATES D'OS

par HENRI LASNE.

Les études prolongées depuis de longues années sur la composition et les caractères microscopiques des phosphates, m'ont amené à appliquer les données ainsi recueillies à la recherche des falsifications dans les superphosphates d'os. Sans discuter ici la question de valeur relative à attribuer à l'acide phosphorique d'après son origine, il suffit que les cours commerciaux des produits soient différents pour provoquer la fraude et par suite justifier l'étude actuelle. La question se trouve souvent posée aux chimistes qui s'occupent des produits agricoles.

Tous les procédés empiriques, qui ont été proposés jusqu'à présent, ne peuvent pas conduire à des résultats certains. Tous seraient d'ailleurs très facilement tournés et mis en défaut par l'habileté des fraudeurs. Les moyens de reconnaître l'addition des matières étrangères sont basés d'une part sur l'examen microscopique, et d'autre part sur l'analyse chimique. Leur ensemble permet d'affirmer que le produit examiné est pur ou fraudé, de déterminer la nature, et, au moins approximativement, la proportion des substances additionnelles.

Les os donnent, suivant leur traitement, divers produits convertis finalement en engrais. Tantôt ils sont pulvérisés plus ou moins grossièrement après un simple dégraissage; tantôt ils sont sciés, tournés, rapés, et les déchets sont également livrés aux fabricants d'engrais: ces catégories constituent les *os verts*; et le produit de leur traitement par l'acide sulfurique prend le nom *d'os dissous*.

Les parties spongieuses sont traitées à l'autoclave pour en extraire la majeure partie de la gélatine. Le résidu contenant toute la matière minérale est séché et broyé et prend le nom d'os dégelatinés. C'est au produit de son traitement par l'acide sulfurique qu'on attribue plus spécialement le nom de *superphosphate d'os*. C'est le produit le plus abondant et c'est de lui surtout que nous devons nous occuper.

Un autre traitement des os consiste à les faire digérer dans l'acide

chlorhydrique étendu, qui dissout la matière minérale et laisse l'osséine qu'on transforme ensuite en gélatine. Le liquide chargé de phosphate, traité par un lait de chaux avec les précautions convenables, fournit le *phosphate précipité des os*, produit excellent, mais qui ne peut à aucun titre entrer dans la composition des superphosphates d'os.

Enfin, le noir animal épuisé est également transformé en superphosphate et prend le nom de superphosphate de noir.

Les os fossiles, tels qu'on les rencontre dans les bone-beds, ont perdu toutes les qualités des os d'animaux récemment abattus; il en est de même, quoique à un degré moindre, des os semi-fossiles qu'on recueille en grande abondance dans les Pampas. On ne peut donc appliquer, sans jouer sur les mots, le nom de superphosphates d'os aux produits qui en dérivent, et il y a intérêt à les distinguer.

Parmi les matières qu'on mélange aux superphosphates d'os, nous citerons les suivantes.

*Le plâtre.* — Cette substance ne peut pas toujours être attribuée à une addition frauduleuse. En effet, la culture exige à tort des superphosphates d'os dont le titre soit voisin de 16 %, pendant que les os dégelatinés donnent souvent un produit atteignant 18 et même 19 %. Pour satisfaire à cette exigence, le fabricant se trouve dans la nécessité d'ajouter une matière inerte, et le plâtre est tout indiqué dans le bassin de Paris.

La matière étant vendue au titre en acide phosphorique, cette addition est onéreuse pour le fabricant et n'a pour lui d'autre avantage que de favoriser l'obtention d'un produit d'apparence sèche. Il serait donc injuste d'imputer à la fraude la présence du plâtre. Malheureusement, cette addition donne, comme nous le verrons, de l'embarras aux chimistes et il est nécessaire, pour porter une saine appréciation, de reconnaître d'abord la présence ou l'absence du plâtre.

Les substances suivantes proviennent certainement d'addition frauduleuse :

Les phosphates minéraux;

Les os calcinés (type La Plata);

Le phosphate précipité minéral;

Le phosphate précipité d'os;

Les déchets de fabrique de gélatine, tels que le *marc de colle*.

Les matières azotées, telles que sang desséché, viande broyée, cuir et corne torréfiés.

Les sels ammoniacaux et surtout les résidus d'épuration du gaz.

Nous allons passer successivement en revue les caractères offerts par l'examen microscopique et par l'analyse chimique.

### Examen microscopique.

Le produit doit d'abord subir une préparation.

Les quelques formes qu'il s'agit de distinguer, perdues dans la masse, seraient à peu près méconnaissables, tandis qu'elles apparaissent nettement dans les résidus où l'on parvient à les rassembler.

L'emploi des réactifs faibles est pour cela tout indiqué.

Le citrate d'ammoniaque dissout seulement les parties que la fabrication a modifiées, et qui, par suite, ayant perdu leur forme originelle, n'ont pas ici d'intérêt.

L'acide acétique, très faible, n'attaque pas sensiblement les produits minéraux, mais dissout assez facilement les os.

Enfin, l'acide chlorhydrique étendu dissout les phosphates minéraux, mais laisse inattaqués un certain nombre de minéraux qui peuvent être caractéristiques, et des débris organiques dont on peut aussi reconnaître l'origine. Il convient d'opérer sur 10 grammes d'os ou 20 grammes de superphosphate.

Pour les os, on les traite par 300 centimètres cubes d'eau contenant 3 % d'acide acétique cristallisable et l'on recommence à trois reprises en décantant chaque fois et laissant plusieurs heures en contact. Pour les superphosphates, on délaie dans le même volume d'eau et l'on décante également à trois reprises en laissant déposer au moins 10 minutes.

Pour plus de sûreté, on recueille les eaux dans un vase intermédiaire, où il se produit un nouveau dépôt. On doit agir avec une baguette revêtue d'un bout de caoutchouc pour éviter de briser certains éléments figurés.

Ceci fait, dans les deux cas, on ajoute au résidu 100 centimètres cubes de citrate d'ammoniaque ammoniacal, à 400 grammes d'acide citrique par litre, et 100 centimètres cubes d'eau; on agite et on laisse digérer jusqu'au lendemain; on décante, on ajoute à nouveau

50 centimètres cubes de citrate et 50 centimètres cubes d'eau et l'on abandonne à nouveau pendant plusieurs heures.

Enfin on lave à l'eau par décantation. Le résidu recueilli dans une petite capsule, égoutté et séché, est passé au tamis 100. On pèse séparément le refus et la partie fine, ce qui fournit un élément d'appréciation, et on examine les deux fractions, la première à la loupe, la seconde au microscope dans une goutte de glycérine. On peut d'ailleurs, si on le désire, fixer la préparation dans le baume du Canada, ou même, surtout si l'on veut photographier le résultat, agglomérer la poudre avec du copal et la tailler en plaque mince, d'après la technique habituelle. C'est aussi le moyen d'examiner au microscope le refus au tamis 100, ce qui peut être utile dans quelques cas.

Il y a souvent intérêt à examiner le résidu laissé par l'acide chlorhydrique faible, qu'on obtient de la même façon, en traitant jusqu'à épuisement la matière par une dissolution d'acide chlorhydrique à 5 % environ. Dans ce cas, tous les éléments phosphatés ayant disparu, certains minéraux caractéristiques et certains débris organisés apparaissent plus nettement.

Quand on traite un superphosphate d'os pur, on trouve, dans le résidu abandonné par le citrate, des débris d'os dont le centre est encore inaltéré et présente tous les caractères bien connus des os. Le plus souvent la surface est profondément attaquée et transformée en phosphate bicalcique, qui entoure le fragment de houppes de cristaux radiés : mais il faut ajouter qu'on y rencontre un grand nombre de débris accidentels ; quartz, calcédoine, fragments de coke, de verre, de brique, etc. Une fois familiarisé avec ces débris, l'observateur n'en est pas troublé, il ne les voit plus.

Le microscope dont on se servira doit pouvoir donner des grossissements de 30 à 600 diamètres ; il est à peu près inutile d'aller plus loin et d'employer des objectifs à immersion, mais l'emploi de la lumière polarisée rend les plus grands services.

Voici quelques détails sur les caractères des différentes matières qui peuvent se trouver dans le mélange. Cette description, sans figures ni photographies, ne peut être que sommaire. Il est nécessaire d'ailleurs, si l'on veut être en état de formuler un avis avec certitude, d'opérer par comparaison en examinant simultanément la matière qu'on croit reconnaître, après lui avoir fait subir la même préparation qu'au superphosphate.

*Plâtre.* — L'addition de ce produit étant faite généralement en même temps que celle de l'acide, on ne peut reconnaître le sulfate de chaux naturel de celui qui provient de la réaction. Mais on retrouve les minéraux insolubles qui accompagnent le plâtre en très faible proportion. Le *sulfate de baryte* est à cet égard tout à fait caractéristique.

Dans la préparation, on reconnaît le sulfate de baryte à sa forme cristalline, presque toujours d'une admirable netteté; en outre sa grande réfringence et ses couleurs de polarisation suffiraient à le distinguer du quartz. Dans les préparations obtenues des superphosphates plâtrés, ces petits cristaux de sulfate de baryte se rencontrent en assez grand nombre pour qu'il n'y ait aucun doute à conserver. Comme il sera dit plus loin, la constatation de l'addition du plâtre est indispensable à la saine interprétation des résultats de l'analyse chimique.

*Phosphates minéraux.* — Ici nous nous trouvons en présence d'une telle variété d'espèces minérales que de longues études sont indispensables pour reconnaître au microscope les différents types de phosphates naturels, même en s'en tenant aux produits commerciaux. Cependant, les caractères généraux du résidu insoluble au citrate sont notablement différents. Les esquilles d'os sont beaucoup moins abondantes; elles n'offrent pas de houppes de bicalcique aussi développées. Si l'on reconnaît de nombreux fragments de couleur foncée, non entourés de bicalcique, on devra suspecter le produit; si quelques-uns de ces fragments, de forme ovoïde, offrent un léger liseré brillant et surtout si dans ce liseré brillant il se forme une croix noire aux nicols croisés, la présence du phosphate minéral est à peu près certaine. Il faut alors, avant de conclure, rechercher des éléments figurés caractéristiques qui permettent de reconnaître la nature du phosphate employé au mélange.

D'un autre côté, les phosphates minéraux destinés à être mélangés doivent avoir une certaine composition chimique; certaines espèces se trouvent ainsi éliminées. Parmi celles qui sont fréquemment employées, nous citerons d'abord la craie phosphatée du Nord de la France et de la Belgique. Ces phosphates présentent des caractères morphologiques tellement bien tranchés que leur découverte au microscope se fait sans difficulté. Ils renferment, en effet, un grand nombre de foraminifères isolés, qui sont très facilement reconnaissables.

Ces petits organismes, composés de loges juxtaposées suivant des lois variables avec les espèces, sont généralement entourés d'une auréole en phosphate brillant. Cette auréole donne la croix noire aux nicols croisés. Le test fournit également la croix d'une manière plus intense, enfin le remplissage intérieur est tantôt amorphe et brunâtre, tantôt transparent et donne souvent alors une croix noire. Ces différents caractères sont beaucoup plus nets sur une plaque mince taillée que sur une simple préparation dans la glycérine ou le baume du Canada. Néanmoins, dans ce cas, ces préparations sommaires sont toujours suffisantes et largement démonstratives. Il faut même se garder de conclure sur un petit nombre de témoins, car, dans une usine où l'on fabrique le superphosphate minéral avec du phosphate de la Somme, par exemple, le superphosphate d'os est toujours souillé de poussières ou de balayures qui pourraient conduire à une fausse interprétation. Mais avec un peu d'habitude, cette erreur n'est pas à craindre, parce que, dès qu'il y a fraude, même en faible proportion, l'abondance des débris figurés ne laisse aucun doute.

Les phosphates du sénonien d'Algérie et de Tunisie sont moins faciles à déterminer d'une façon précise, parce que les foraminifères sont bien moins nombreux et généralement empâtés dans des rognons un peu plus volumineux qui ne laissent pas paraître leur forme extérieurement. Dans ce cas, la réduction en plaque mince est presque toujours indispensable. Dans ces phosphates, les débris d'os de poissons et surtout de dents sont, en revanche, plus abondants que dans les craies de la Somme. Il est très facile de reconnaître les os de poissons des os de mammifères : les canalicules et les ostéoplastes sont très différents. L'observation comparative en apprendra plus à cet égard que toutes les descriptions. Ces remarques permettent de se décider en toute certitude sur la présence des phosphates d'Algérie.

Les phosphates de la Floride et de la Caroline pourraient également être employés. Les hard-rock sont trop riches et seraient d'ailleurs reconnus à leur structure concrétionnée. Ce sont surtout les *river-pebbles* qui pourraient être utilisés. Dans ces phosphates se trouvent aussi de nombreux débris d'os et de dents de poissons facilement reconnaissables. Ils offrent, en outre, cette particularité de présenter des *inclusions de quartz* qu'on reconnaîtra facilement en plaque mince et qui suffiront à établir la preuve.

Les phosphates concrétionnés, tels que ceux du Lot, de l'Andalousie, du Nord de l'Algérie ont une structure qui se poursuit dans les plus menus fragments. La concrétion apparaît nettement soit en lumière naturelle, soit en lumière polarisée, et leur présence se trouve ainsi décelée.

L'examen du résidu insoluble dans les acides minéraux peut aussi donner quelques indications. Pour les os purs il est nul; mais au cours de la fabrication, les produits ramassent toujours des poussières parmi lesquelles se montre du quartz.

La présence de certains éléments, tels que les différentes formes d'*acide titanique*, peut déceler l'addition de phosphate minéral. Le quartz lui-même, quoique sa présence soit constante, peut être utilisé à cause des inclusions qu'il renferme; leur forme et leur nature diffèrent selon l'origine. Mais on comprend combien ce dernier caractère est délicat et quelle hésitation on pourrait concevoir à l'appliquer autrement que comme indication ou confirmation.

*Phosphate précipité.* — L'examen microscopique ne permet pas de conclure avec assurance à l'addition de phosphate précipité. Nous avons vu, en effet, que ce produit (phosphate bicalcique) résulte de la fabrication même. Cependant la forme cristalline du phosphate bicalcique obtenu par précipitation est différente de celui qui se produit dans la transformation en superphosphate. Le premier se présente en forme de petites aiguilles fusiformes, souvent bifurquées, pendant que le second est en houppes radiées. On peut donc espérer le reconnaître dans les produits légers de la lévigation, s'il a été additionné après coup; mais s'il a été mélangé avec les os et traité avec eux par l'acide sulfurique, il est toujours méconnaissable.

*Produits divers.* — On reconnaît encore dans les résidus du traitement, soit au citrate, soit aux acides étendus, des débris organiques parmi lesquels des fibres musculaires et des matières cornées. Ces substances existent dans les os qui ne sont jamais complètement débarrassés de chair et d'onglons. Leur présence ne peut donc pas donner lieu à une conclusion. Il n'en est pas de même des débris de poils et d'épiderme qui ne se trouvent pas dans les superphosphates d'os purs. Leur présence dénote l'addition de résidus de la fabrication de la gélatine (marcs de colle). Sur ce point, on peut conclure en toute assurance.

Les cendres d'os présentent toujours quelques parties incomplètes.

tement incinérées : on peut discerner de menues esquilles carbonneuses.

En résumé, l'examen microscopique permet généralement de reconnaître avec certitude :

- 1° Plâtre minéral ;
- 2° Phosphates minéraux ;
- 3° Résidus des fabriques de gélatine.

On peut fixer ces résultats par la photographie de manière à obtenir une pièce à conviction.

(A suivre.)

---

## CHRONIQUE

---

*Conservatoire national des Arts et Métiers.* — Les cours publics et gratuits de sciences appliquées aux arts professés au Conservatoire national des Arts et Métiers ont commencé le vendredi 3 novembre.

*Laboratoire d'études et de recherches annexé à l'Ecole de Physique et de Chimie industrielles de Paris.* — Le laboratoire, ouvert depuis le 1<sup>er</sup> novembre, a pour but de permettre aux élèves sortant de l'Ecole, munis du diplôme ou du certificat, de continuer, s'ils le désirent, leurs études pratiques, en vue de se perfectionner ou d'effectuer des travaux de recherches. L'admission des anciens élèves est gratuite.

Ce laboratoire est également ouvert, dans le même but, aux jeunes chimistes de nationalité française, étrangers à l'Ecole, moyennant une rétribution mensuelle de 50 francs.

Le laboratoire est complété par une salle réservée à l'électrochimie.

---

## REVUES MENSUELLES

---

### PHYSIQUE

---

**Mécanique. Pesanteur.** — *Variations de volume des mortiers de ciment de Portland, résultant de la prise et de l'état hygrométrique.* — CONSIDÈRE (C.-R., t. 129, p. 467). — Voici les résultats principaux de cette étude :

1° Pour les prismes conservés dans l'eau on peut dire que l'allongement du mortier de ciment pur non armé conservé dans l'eau douce atteint 0<sup>mm</sup>5 en moins d'un mois, 1 millimètre en un an et pourrait tendre vers la valeur de 1<sup>mm</sup>5 à 2 millimètres au bout de deux à trois ans. Les dilata-tions des mortiers dosés à 600 kilogrammes paraissent être environ trois fois moindres que celle du ciment pur.

Au sujet des prismes armés on peut observer que leurs armatures étaient de véritables dynamomètres, dont les allongements donnaient la mesure des forces qui tendaient à les allonger.

2° Pour les prismes conservés à l'air, les ciments et mortiers se contractent en suivant une loi assez peu régulière ; on peut dire que le ciment pur et non armé qu'on conserve dans l'air, subit, en quelques heures une contraction voisine de 0<sup>mm</sup>5 par mètre, que cette contraction atteint 1 milli-mètre en 15 jours ou un mois et qu'en deux ou trois ans elle arrive au maximum de 1<sup>mm</sup>5 à 2 millimètres.

Les ciments armés se contractent suivant une loi continue et régulière.

*Méthode pour déterminer la constante newtonienne.* — GEO. K. BURGESS (C.-R., t. 129, p. 407). — Si tout en employant un fil très fin et conservant les distances très petites, on pouvait faire agir deux lourdes masses sur deux autres lourdes masses, on augmenterait beaucoup la sensibilité de la méthode de Cavendish. En d'autres termes, le problème se réduit à ceci : supprimer la tension d'un grand poids sur un fil très fin, en conservant l'attraction de cette masse suspendue sur une autre masse fixe. Telles sont les bases de la méthode décrite.

*Sur l'identité de solution de certains problèmes d'élasticité et d'hydrody-namique.* — G. POISSON (C.-R., t. 129, p. 513). — L'auteur établit que, si dans les problèmes d'élasticité à deux dimensions la répartition des pressions est indépendante de la valeur des coefficients d'élasticité (M. Lévy), la recherche des pressions peut souvent se ramener à l'étude du mouvement permanent d'un liquide.

*Sur l'équilibre élastique d'une plaque rectangulaire.* — M. LÉVY (C.-R., t. 129, p. 535). — Navier a résolu le problème de l'équilibre élastique d'une

plaque rectangulaire appuyé sans encastrement sur tout son pourtour. L'auteur le résout lorsque deux bords opposés sont ainsi appuyés, chacun des autres bords peuvent être ou libre ou appuyé avec ou sans encastrement.

**Actions moléculaires.** — *Sur la congélation des mélanges d'acide acétique et d'eau.* — A. DAHMS (*Ann. Ph. Ch.*, 7<sup>e</sup> série, t. XVIII, p. 140). L.-C. DE COPPET (*Ibid.*, p. 142). — M. Dahms revendique d'avoir le premier décrit et détaillé, outre les dernières observations de M. L.-C. Coppet, celle de deux points de congélation d'un seul et même mélange. La note de M. de Coppet est une réponse à cette revendication.

*Théorie dynamique de la capillarité.* — GERRIT BAKKER (*Journ. Ph.*, 3<sup>e</sup> série, t. VIII, p. 545). — L'auteur étudie successivement : 1<sup>o</sup> la relation générale entre la pression intérieure, la pression thermique et la cohésion d'un liquide; 2<sup>o</sup> la pression moléculaire; 3<sup>o</sup> la loi de Maxwell-Clausius; 4<sup>o</sup> la pression moléculaire d'une couche capillaire sphérique.

*Sur les variations temporaires et résiduelles des aciers au nickel réversibles.* — CH. ED. GUILLAUME (*Journ. Ph.*, 3<sup>e</sup> série, t. VIII, p. 553. Voir *Rev. Ph. Ch.* 1899, p. 361).

*Sur la dispersion des charges électrostatiques par la lumière.* — O. KNO-BLANCH (*Z. phys. Ch.*, t. 29, p. 527).

**Chaleur.** — *Sur la solidification de l'hydrogène*, J. DEWAR (*C.-R.*, t. 129, p. 451; *Ann. Ch. Ph.*, 7<sup>e</sup> série, t. XVIII, p. 145). — L'auteur décrit comment il est arrivé à solidifier l'hydrogène : outre leur importance immédiate ces expériences paraissent détruire l'hypothèse que l'hydrogène puisse être un métal; on doit à l'avenir le classer parmi les éléments non métalliques.

L'hydrogène solide présente l'aspect d'une glace transparente, mousseuse à sa surface : la densité fluide maximum est de 0,086. L'hydrogène solide fond lorsque la pression de la vapeur saturée atteint environ 55 millimètres; le point de fusion doit être voisin de 16° à 17° absolus. La limite pratique de température que l'on a pu produire par évaporation de l'hydrogène solide est de 14 à 15° absolus.

*Sur le mélange des gaz.* — D. BERTHELOT (*Journ. Ph.*, 3<sup>e</sup> série, t. VIII, p. 524). — Dans ce mémoire l'auteur expose les considérations qui l'ont amené à étudier cette question, et en groupant les diverses notes que nous avons extraites présente la suite logique des calculs et des expériences.

*Rapport des chaleurs spécifiques dans quelques carbures saturés gazeux.* — A. DANIEL et P. PIERRON (*Bull. Soc. chim.*, 3<sup>e</sup> série, t. 21, p. 801). — Les auteurs ont trouvé 1,213 (méth. Clément et Desormes) et 1,225 (mét. Kundt) pour l'éthane, 1,153 (mét. Kundt) pour le propane et 1,108 (mét. Kundt) par l'isobutane.

**Acoustique.** — *Sur les battements des sons donnés par les cordes.* —

C. MALTÉZIS (*C.-R.*, t. 129, p. 438). — Le calcul du nombre de battements en introduisant dans l'équation différentielle des vibrations transversales la rigidité de la corde mène à ces conclusions que le nombre de battements par seconde est : 1° proportionnel à la racine carrée de la section; 2° inversement proportionnel au cube de la longueur de la corde; 3° inversement proportionnel à la racine carrée de la tension; 4° dépend de la nature et de l'élasticité de la corde. L'expérience montre cependant que le nombre de battements est presque inverse à la longueur. La rigidité seule n'explique donc pas le phénomène des battements qu'il faut attribuer sans doute à la différence d'élasticité dans deux directions perpendiculaires de la section droite de la corde.

*Mesure de l'intensité des cordes sonores.* — J. CAURO (*Journ. Ph.*, 3<sup>e</sup> série, t. VIII, p. 483. Voir *Rev. Ph. Ch.*, 1899, p. 409).

**Optique.** — *Méthode pour la mise au point d'un collimateur.* — G. LIPPMANN (*C.-R.*, t. 129, p. 569). — Elle consiste à interposer un bilame (deux lames de verre à faces planes et parallèles, inclinées l'une et l'autre sur le faisceau lumineux d'environ 45° et à peu près perpendiculaires entre elles, dont l'intersection est parallèle à la fente) entre le collimateur et la lunette.

Tant que le réglage n'est pas parfait, on voit deux images de la fente : on fait varier le tirage jusqu'à ce que ces images se confondent.

*Dressage mécanique des surfaces optiques.* — P. GAUTIER (*Journ. Ph.*, 3<sup>e</sup> série, t. VIII, p. 476). — L'auteur décrit la méthode qui lui a permis de suivre la planéité de la surface du miroir de 2 mètres du sidéostat de la grande lunette de 1900, à  $\frac{1}{10.000}$  de millimètre près : il décrit également la machine et les conditions pour travailler les grandes surfaces, les procédés pour avoir le douci et le poli; il donne quelques indications sur le travail des surfaces des objectifs et termine en permettant par quelques chiffres de se faire une idée des résultats qu'on pourra attendre d'un aussi gigantesque instrument que la grande lunette.

*Sur la dispersion des charges électrostatiques par la lumière.* — O. KNOBLAVCH (*Z. phys. Ch.*, t. 29, p. 527).

**Électricité.** — *Sur l'existence de charges dans les vapeurs de l'arc électrique.* — C. CHÉNEVEAU (*Ecl. Electr.*, t. XX, n° 37, p. 402). — Les expériences décrites ont été effectuées dans le but de montrer :

1° Que dans le phénomène de l'arc [électrique, à courant continu, il existe, pendant le passage du courant, au voisinage des pôles, des charges électriques dans les vapeurs produites;

2° Que ces charges électriques changent de signe quand on change le signe des électrodes. Ces faits paraissent bien s'expliquer dans la théorie de l'ionisation des vapeurs.

*Polarisation réelle des diélectriques. Conséquences de cette polarisation.* —

H. PELLAT (*Ann. Ch. Ph.*, 7<sup>e</sup> série, t. XVIII, p. 145). — Ce mémoire a pour but : 1<sup>o</sup> d'établir par une expérience directe qu'il existe une polarisation réelle dans les diélectriques solides soumis à l'action prolongée d'un champ électrique; 2<sup>o</sup> de distinguer cette polarisation réelle de la polarisation fictive admise généralement pour expliquer le pouvoir inducteur spécifique; 3<sup>o</sup> de montrer les conséquences de cette polarisation réelle qui permet d'expliquer entre autres les phénomènes résiduels en insistant sur l'effet de cette polarisation dans la mesure du pouvoir inducteur spécifique.

*Déformations électriques des diélectriques solides isotropes.* — P. SACERDOTE (*Journ. Ph.*, 3<sup>e</sup> série, t. VIII, p. 457). — Ce mémoire a pour but d'établir théoriquement les lois des déformations et de les comparer aux résultats expérimentaux.

*Déformations électriques des diélectriques solides isotropes*, 2<sup>e</sup> mémoire. — P. SACERDOTE (*Journ. Ph.*, t. VIII, 3<sup>e</sup> série, p. 531). — V. *Rev. Ph. Ch.*, 1899, p. 466).

*Sur la variation diurne de l'électricité atmosphérique.* — A. B. CHAUVÉAU (*C.-R.*, t. 129, p. 500). — On peut conclure des observations faites par l'auteur :

1<sup>o</sup> Qu'une influence de sol, maximum pendant l'été et dont le facteur principal est peut-être la vapeur d'eau, intervient comme cause perturbatrice dans l'allure de la variation diurne.

2<sup>o</sup> Que la loi véritable de cette variation se traduit pour une oscillation simple, avec un maximum de jour et un minimum remarquablement constant entre 4 et 5 heures du matin.

*Détermination directe d'un kilohm absolu.* — A. GUILLET (*Journ. Ph.*, 3<sup>e</sup> série, t. VIII, p. 471). — L'auteur, qui a publié dans l'*Eclairage électrique* d'août et septembre ses expériences, expose la méthode qu'il a employée et indique que l'ohm déduit de sa mesure aurait pour expression une colonne de mercure de 106<sup>cm</sup>,2.

*Sur les propriétés magnétiques du fer aux basses températures.* — G. CLAUDE (*C.-R.*, t. 129, p. 409). — Les expériences effectuées jusqu'à la température fournie par l'évaporation de l'air liquide montrent qu'avec des inductions considérables, la perméabilité et la perte hystérétique du fer restent constantes, sauf une légère tendance à la diminution : pour de faibles inductions, ces quantités diminuent notablement avec la température.

*Sur diverses expériences destinées à confirmer l'hypothèse d'Ampère, relative à la direction de l'action élémentaire électromagnétique.* — W. DE NIKOLAÏÈVE (*C.-R.*, t. 129, p. 475). — Les expériences décrites conduisent à cette conclusion que les phénomènes mécaniques se produisent toujours comme si les champs magnétiques de tous les courants linéaires d'un

système solénoïdal subsistaient indépendamment les uns des autres, malgré l'absence de force magnétique à l'extérieur du solénoïde.

*Influence de la capacité sur l'isolation des circuits parcourus par des courants alternatifs.* — M. LEBLANC (*Ecl. Elect.*, t. XXI, n° 42, p. 81). — L'auteur s'est proposé d'exposer comment il faut tenir compte dans l'emploi des courants alternatifs des effets de self-induction et de capacité.

*Forme du potentiel dans les rails servant au retour du courant.* — A. BARBILLION (*Ecl. Elect.*, t. XXI, n° 42, p. 96). — La chute de potentiel le long des rails peut se représenter par une fonction de la forme :

$$V = A e^{\alpha x} + B e^{-\alpha x}$$

*Sur les réactions d'induit des alternateurs.* — A. BLONDEL (*C.-R.*, t. 129, p. 586). — L'auteur admet, en précisant le cas d'alternateurs polyphasés également chargés dans leurs différents circuits et le cas où forces électromotrices et courants suivent la loi harmonique, que pour tout décalage intermédiaire, la réaction de l'induit peut être considérée comme la résultante d'une action directe due au courant déwatté et d'une réaction transversale due au courant watté : de sorte que la réaction d'induit doit être définie, en général, par deux coefficients de self-inductions, ou par trois si l'on veut mettre les fuites à part.

*Recherches expérimentales sur le passage des ondes électriques d'un conducteur à l'autre.* — G. GUTTON (*Ann. Ch. Ph.*, 7<sup>e</sup> série, t. XVIII, p. 5. Voir *Rev. Ph. Ch.*, 1899).

*Expériences de télégraphie sans fil, exécutées entre Chamonix et le sommet du mont Blanc.* — J. et L. LECARME (*C.-R.*, t. 129, p. 589). — Les expériences faites à 11 heures du matin ont montré que :

- 1° les signaux n'ont été nets que pour un écartement des boules de l'oscillateur égal à 2 centimètres ;
- 2° L'absence d'eau à l'état liquide n'a pas empêché les communications ;
- 3° De même les nuages interposés entre les deux postes n'ont pas empêché les signaux ;
- 4° L'électricité atmosphérique n'a pas produit une action capable de nuire à la télégraphie pratique ;
- 5° Par contre le fonctionnement de l'éclairage électrique à Chamonix, effectué par courants triphasés à 2.500 v., a arrêté toute communication.

**Radiations.** — *Ampoule radiographique à anticathode froide.* — A. BUGUET et V. CHABAUD (*C.-R.*, t. 129, p. 59). — Les auteurs, pour éviter le trop grand échauffement des tubes au focus cathodique, ont construit une ampoule où l'on refroidit l'anticathode par une circulation de liquide froid.

*Sur une nouvelle matière radio-active.* — A. DEBIERNE (*C.-R.*, t. 129, p. 593). — En opérant sur les corps qui, dans le traitement préconisé par

M. et M<sup>me</sup> Curie pour la pechblende, ont des solutions acides ne précipitant pas par l'hydrogène sulfuré mais précipitant complètement par l'ammoniaque ou le sulfhydrate d'ammoniaque, l'auteur est arrivé à mettre en évidence un corps dont les solutions avaient les principales propriétés de celles du titane et dont la radio-activité, déterminée grossièrement, paraît être 100.000 fois plus grande que celle de l'uranium.

*Sur la transformation des rayons X par la matière. De la manière dont se comportent les corps dans cette transformation.* — R. MALAGOLI et C. BONACINI (*Ecl. Electr.*, t. XX, n° 39, p. 481). G. SAGNAC (*Ibid.*, t. XX, n° 42, p. 109). — Les auteurs exposent leurs travaux en critiquant ceux de M. Sagnac : celui-ci répond à leurs conclusions.

C. CHÉNEVEAU.

---

## CHIMIE

---

### CHIMIE GÉNÉRALE

**Poids atomiques.** — *Sur le poids atomique du bore.* — H. GAUTIER (*C.R.*, t. 129, p. 595 et 678). — L'auteur a employé diverses combinaisons du bore : la sulfure B<sup>2</sup>S<sup>3</sup> et le borure B<sup>6</sup>C. Il a trouvé 11,041 en utilisant le sulfure et 10,997 avec le borure. D'autres expériences, faites avec le chlorure BCl<sup>3</sup> et le bromure BBr<sup>3</sup>, l'ont conduit à admettre le nombre 11,016.

**Lois des actions chimiques.** — *Action du magnésium sur ses solutions salines.* — GEORGES LEMOINE (*C.-R.*, t. 129, p. 291; *Bull. Soc. chim.*, 3<sup>e</sup> série, t. 21, p. 802). — On sait que le magnésium décompose l'eau, même à froid, mais avec une extrême lenteur. Grâce à la présence d'une solution saline, la décomposition est beaucoup plus rapide. La réaction n'est pas limitée. L'action de présence doit avoir pour origine une décomposition partielle, si faible qu'elle soit, des solutions salines en magnésie libre et en acide libre, qui détermine l'attaque du métal introduit. L'aluminium donne des résultats semblables; le zinc et le cobalt ne donnent rien.

*Décomposition du phosphate manganéux par l'eau à 0° et 100°.* — G. VIARD (*C.R.*, t. 129, p. 412; *Bull. Soc. chim.*, 3<sup>e</sup> série, t. 21, p. 807). — La décomposition par l'eau à 0° est d'autant plus accentuée que la proportion d'eau est moindre; en d'autres termes le rapport R de l'acide phosphorique total à l'acide combiné augmente en même temps que la proportion de sel augmente. C'est analogue à ce qui se passe pour les phosphates de Ba et de Ca tant à 0° qu'à 100°. Mais à 100° une différence importante se présente : pour des proportions de sel toujours croissantes, R commence par croître comme précédemment, atteint un maximum et décroît ensuite lentement jusqu'à une limite voisine de  $\frac{3}{2}$ .

*Sur la vitesse de détonation de l'acétylène.* — BERTHELOT et H. LE CHATELIER (C.-R., t. 129, p. 427). — Les auteurs ont étudié la vitesse de propagation de la détonation de l'acétylène pur sous différentes pressions et dans des conditions diverses : cette étude est intéressante, à la fois au point de vue de la théorie de la propagation des réactions physico-chimiques dans le gaz, et au point de vue des règles de l'emploi de ce gaz pour l'éclairage.

La propagation de l'explosion dans un gaz composé endothermique, tel que l'acétylène, réduit par là en ses éléments, peut avoir lieu avec une vitesse de 1000 à 1600 mètres par seconde, en vertu des mêmes transformations thermodynamiques et chimiques qui provoquent la production de l'onde explosive.

*Sur les points fixes de transformation.* — H. LE CHATELIER (C.-R., t. 129, p. 497). — Un certain nombre de transformations réversibles des corps (dissociation, vaporisation, fusion, changements allotropiques) peuvent s'effectuer intégralement à pression et température variables, et on s'est laissé aller parfois à généraliser outre mesure ces faits, intéressants par leur simplicité, et à les ériger en lois très contestables : telle la loi des tensions fixes de dissociation, la loi des points fixes de transformation.

Et s'en tenant au point de vue expérimental, on doit reconnaître l'existence fréquente de points fixes de transformation, mais refuser à l'ensemble de ces phénomènes le caractère d'une loi physique nécessaire. La théorie des équilibres chimiques de J.-W. Gibbs permet, à ce sujet, de préciser certains points : c'est ce que l'auteur fait ressortir.

*Réactions gazeuses dans la cinétique chimique (Formation et décomposition de l'hydrogène sélénié).* — M. BODENSTEIN (Z. phys. Ch., t. 29, p. 429). — Il résulte des expériences de l'auteur qu'en chauffant au-dessous de 320°, soit de l'hydrogène et de la vapeur de sélénium saturé, soit de l'hydrogène sélénié, on arrive aux états d'équilibre vrais normaux, et qu'au-dessus de cette même température, les faux équilibres signalés par M. Pélabon proviennent de ce que les expériences n'ont pas été suffisamment prolongées. M. Bodenstein donne un grand nombre de déterminations numériques à l'appui de ses conclusions.

*Équilibre dans le système : eau, phénol et aniline.* — H. SCHREINEMAKERS (Z. phys. Ch., t. 29, p. 577).

*Réactions gazeuses dans la cinétique chimique.* — M. BODENSTEIN (Z. phys. Ch., t. 29, p. 665). — Ces recherches sont relatives aux mélanges d'hydrogène et d'oxygène; elles ont été faites à des températures relativement basses. Malgré un genre de recherches analogues à celles de M. Hélier, l'auteur n'est pas arrivé à obtenir les mêmes résultats concluant aux faux équilibres, et il n'a pu en trouver la raison.

*A propos des faux équilibres.* — P. DUHEM (Z. phys. Ch., t. 29, p. 711). — Article de polémique pour répondre aux conclusions de M. Bodenstein (voir Rev. Ph. Ch. p. 317, 416).

*Sur les paraanisaldoximes.* — H. R. CARVETH (*Phys. Chem.*, vol. 3, p. 437). — L'auteur a examiné les conditions d'équilibre avec les paraanisaldoximes lorsque les deux modifications sont regardées comme formant un système binaire, et lorsque par addition d'une troisième substance, on obtient un système ternaire.

*Sur la décomposition de l'oxyde de carbone en présence des oxydes métalliques.* — O. BOUDOUARD (*Bull. Soc. Chim.*, 3<sup>e</sup> série, t. 21, p. 712).

*Sur la décomposition de l'acide carbonique en présence du charbon.* — O. BOUDOUARD (*Bull. Soc. chim.*, 3<sup>e</sup> série, t. 21, p. 713).

*La loi des phases.* — H. LE CHATELIER (*Rev. Gén. Sc.*, 40<sup>e</sup> année, p. 759). — Toutes les formes de l'énergie sont régies par des lois similaires; cela est certain pour le travail, la chaleur et l'électricité; pourquoi en serait-il autrement pour l'énergie chimique? La loi des phases du Professeur W. Gibbs repose sur un postulat, de même que les lois de la mécanique rationnelle. L'auteur donne un exposé de cette loi, dépouillé de l'appareil mathématique dont l'a entouré le savant américain; il termine par l'exposé de quelques recherches expérimentales.

*Solutions.* — *Le pouvoir diélectrique d'une solution cristalline.* — R. ABBEG et W. SEITZ (*Z. phys. Ch.*, t. 29, p. 491). — Mesures relatives au *p*-azoxyanisol entre les températures de 50° et 150°.

*Recherches sur les solutions cristallines.* — R. SCHENCK et F. SCHNEIDER (*Z. phys. Ch.*, t. 29, p. 546). — Les auteurs étudient d'abord la transformation de la modification énantiotrope du *p*-azoxyanisol en modification monotrope. Ils donnent ensuite un grand nombre de déterminations numériques relatives à la solubilité d'un certain nombre de substances organiques dans le *p*-azoxyanisol; observant le changement du point de transformation, ils calculent la constante de dépression moléculaire relative au corps dissous. Il résulte de ces recherches qu'on ne peut employer pour la détermination des poids moléculaires la méthode fondée sur le changement du point de transformation du *p*-azoxyanisol.

*Théorie de la diffusion.* — E. BOSE (*Z. phys. Ch.*, t. 29, p. 658).

*Sur le potentiel électrolytique et son emploi.* — A. SCHUKAREW (*Z. phys. Ch.*, t. 29, p. 726). — Considérations d'ordre purement mathématique.

*Le conductibilité électrique des solutions non aqueuses.* — AZARIAH T. LINCOLN (*Phys. Chem.*, Vol. 3, p. 457). — Très nombreuses déterminations numériques que le lecteur trouvera au mémoire original. La conductibilité électrique dépend beaucoup de la nature des solvants employés; on ne peut faire aucune classification bien déterminée. Les solutions dans les hydrocarbures et leurs dérivés de substitution halogénés ne conduisent pas; les solutions alcooliques et étherées conduisent plus ou moins bien, suivant l'exposant du carbone: les cétones et les aldéhydes donnent des solutions bonnes conductrices. Parmi les composés azotés, l'ammoniaque liquide et

les amines conduisent bien, de même que les bases pyridiques et quinoléiques. La théorie de la dissociation, donnée pour expliquer la conductibilité électrique des solutions aqueuses, ne peut pas, dans sa forme actuelle, expliquer la conductibilité des solutions non aqueuses.

*Complément à mon dernier mémoire sur les mesures cryoscopiques.* — A. PONSOT (*Bull. Soc. chim.*, 3<sup>e</sup> série, t. 21, p. 764). — Réponse à M. Raoult.

*Sur la dissolution d'une anode de fer dans une solution d'acétate de sodium et d'acide acétique.* — G. ARTH (*Bull. Soc. chim.*, 3<sup>e</sup> série, t. 21, p. 766). — Des nombres trouvés expérimentalement, il semble que l'acétate ferrique se forme directement par dissolution du fer à l'état trivalent, et non par oxydation ultérieure d'acétate ferreux produit d'abord.

*Observations sur la solubilité de la chaux dans l'eau et dans les liquides sucrés.* — J. WEISBERG (*Bull. Soc. chim.*, 3<sup>e</sup> série, t. 21, p. 773). — Un liquide sucré plus riche en sucre dissout plus de chaux qu'un autre liquide plus pauvre en sucre, mais la quantité de chaux dissoute par 100 grammes de sucre en solution est plus forte dans un liquide sucré plus pauvre en sucre que dans un autre liquide plus riche en sucre.

*Détermination du coefficient de solubilité des liquides.* — A. AIGNAN et E. DUGAS (*C.-R.*, t. 129, p. 643). — Les auteurs ont montré précédemment qu'on peut déterminer facilement les coefficients de solubilité réciproque  $\alpha$  et  $\beta$  de deux liquides non miscibles en toute proportion. (*C.-R.*, t. 124). Ils donnent les résultats d'expériences relatives à l'aniline et l'eau, à l'alcool amylique et l'eau.

**Dissociation.** — *Sur la dissociation du chlorure de cadmium hexammoniacal.* — W.-LANG et RIGAUT (*C.-R.*, t. 129, p. 294; *Chem. Soc.*, t. 75, p. 883). — Isambert a montré que l'on peut caractériser les composés chimiques définis, dissociables dans un système hétérogène, par la constance de leurs tensions de dissociation. Les auteurs ont étudié, à ce point de vue, les combinaisons de l'ammoniaque avec le chlorure de cadmium, en employant l'ammoniaque à l'état gazeux, liquéfié ou dissous.

*Sur la dissociation de l'iodure de mercurammonium.* — MAURICE FRANÇOIS (*C.R.*, t. 129, p. 296). — L'iodure mercurique absorbe le gaz ammoniac sec en donnant un composé blanc de formule  $\text{HgI}_2, 2\text{AzH}_3$ . Ce corps se comporte comme le chlorure d'argent ammoniacal, et sa dissociation démontre l'existence d'un composé blanc intermédiaire de formule  $3\text{HgI}_2, 4\text{AzH}_3$ .

*Nouvelle contribution à la connaissance des ions de l'acide sulfurique dilué.* — W. STARCK (*Z. phys. Ch.*, t. 29, p. 385). — Des concentrations inférieures aux moyennes, la quantité des ions  $\text{SO}_4\text{H}$  croît probablement comme le nombre total des anions, commençant à zéro. La formation d'acide persulfurique s'accroît d'une manière analogue, en commençant par être nulle. Des concentrations moyennes aux supérieures, la quantité des

anions  $\text{SO}_4\text{H}$  croit encore. Par contre la formation d'acide persulfurique décroît : ce dernier phénomène s'explique par la décomposition instantanée de l'acide persulfurique formé dans les solutions concentrées.

*Sur la vitesse des ions.* — ORME MASSON (*Z. phys. Ch.*, t. 29, p. 501).

*Équilibre de dissociation des forts électrolytes.* — H. EULER (*Z. phys. Ch.*, t. 29, p. 603).

*Sur l'hydrolyse du chlore.* — A. JAKOWKIN (*Z. phys. Ch.*, t. 29, p. 613). — Indépendamment de l'action de la lumière, le chlore éprouve une décomposition sous l'influence de l'eau, avec formation d'acide chlorhydrique et de composés oxygénés; cette réaction est réversible et croit avec la température. Vers  $90^\circ$ , les produits de cette décomposition peuvent être séparés l'un de l'autre. Les recherches quantitatives faites confirment dans tous les cas la théorie de la dissociation électrolytique.

L'effet calorifique du phénomène décroît avec la température; il doit être nul entre  $75^\circ$  et  $95^\circ$ . La précision des résultats obtenus est confirmée par les données thermochimiques.

Toutes ces conclusions résultent de nombreuses déterminations numériques que le lecteur trouvera au mémoire original.

*Les applications biologiques de la théorie des ions.* — L. MAILLARD (*Rev. Gén. Sc.*, 10<sup>e</sup> année, p. 768).

**Propriétés générales des corps.** — *Sur la solidification de l'hydrogène.* JAMES DEWAR (*C.-R.*, t. 129, p. 451).

*Sur la stéréochimie de l'azote.* — LE BEL (*C.R.*, t. 129, p. 548). — Il n'y a aucun doute que l'isomérisie optique ainsi que l'isomérisie chimique existent dans les dérivés du chlorure d'ammonium renfermant autour de l'atome d'azote quatre radicaux différents et contenant dix atomes de carbone au moins.

Il est également établi que ces deux sortes d'isomérisies sont peu stables dans les dérivés moins riches en carbone. Ceci confirme les vues déjà exposées par l'auteur, à savoir que les radicaux permutent entre eux quand leur volume n'est plus suffisant pour qu'ils se calent réciproquement; dans ce cas, les corps à petits radicaux se racémisent déjà à la température à laquelle on fait ordinairement les cultures.

Les expériences de l'auteur ont porté sur un dérivé ammonique renfermant quatorze atomes de carbone et contenant les radicaux amyle, isolulyle, propyle et butyle, inactifs par eux-mêmes.

*Recherches sur la décomposition des combinaisons halogénées de la benzine.* — R. LOWENHERZ (*Z. phys. Ch.*, t. 29, p. 401).

*Les sels d'uranyle étudiés au point de vue physico-chimique.* — CURT DIETRICH (*Z. phys. Ch.*, t. 29, p. 449). — L'auteur a mesuré la conductibilité et l'abaissement du point de congélation des combinaisons de l'uranyle

avec les acides mono =, di = et tribasiques. La conductibilité des composés avec les acides monobasiques croît parallèlement à la grandeur d'affinité de ces acides. Les acétates, oxalates, tartrates et citrates d'uranyle, et vraisemblablement les autres sels des acides gras, donnent avec les sels correspondants de sodium des composés d'acides complexes (acides uranyl = acétique, = oxalique =, critique, etc.), par exemple le sel  $\text{Na}^2\text{UO}^2 (\text{C}^2\text{O}^4)^2$ .

Le nitrate d'uranyle donne avec les sels de sodium des acides organiques une réaction plus ou moins endothermique; avec l'oxalate de sodium, on a au contraire une réaction exothermique.

*Sur le changement de volume accompagnant la transformation de la boracite.* — W. MEYERHOFFER (*Z. phys. Ch.*, t. 29, p. 661).

*Sur le point de fusion des mélanges d'antipodes optiques.* — M. CENTNERSZWER (*Z. phys. Ch.*, t. 29, p. 715). — On trouvera au mémoire original les résultats numériques obtenus en étudiant un certain nombre de composés organiques (acides malique, amygdalique, tartrique, succinique, camphorique, etc.).

*Les pressions de vapeur, les volumes spécifiques et les constantes critiques de l'hexaméthylène.* — S. YOUNG et E. C. FORTEY (*Chem. Soc.*, t. 75, p. 873). — Nombreuses déterminations numériques relatives au poids spécifique, au point d'ébullition, aux pressions de vapeur à basses températures, etc., de l'hexaméthylène.

*Influence de la substitution sur la rotation spécifique dans la série de la bornylamine.* — M. O. FORSTER (*Chem. Soc.*, t. 75, p. 934). — L'auteur donne la préparation et les propriétés d'un certain nombre de dérivés de la bornylamine.

O. BOUDOUARD.

## CHIMIE MINÉRALE

**Métalloïdes.** — *Action du bioxyde d'azote sur les sels de protoxyde de chrome.* — G. CHESNEAU (*C-R.*, t. 129, p. 100). — Les sels chromeux sont préservés du contact de l'air par une couche d'huile lourde de pétrole et saturés d'AzO. La combinaison obtenue rapidement décomposable contient une molécule d'AzO pour trois molécules de sel.

*Action du phosphure d'hydrogène sur l'oxyde, l'hydrate et le carbonate de cuivre.* — E. RUBENOVITCH (*C-R.*, t. 129, p. 336).

*Action du chlore sur un mélange de silicium, de silice et d'alumine.* — É. VIGOUROUX (*C-R.*, t. 129, p. 334). — Un tel mélange peut servir à la préparation du  $\text{SiCl}^4$ . Cette préparation se fait en deux temps : 1<sup>o</sup> Réduction au rouge de  $\text{SiO}^2$  par l'aluminium, et épuisement par les

acides de la poudre obtenue; 2° attaque par le chlore du résidu de l'épuisement.

*Sur les sulfoantimonites métalliques.* — POUGET (C-R., t. 129, p. 104). — Le sulfoantimonite de potassium réagit sur les sels métalliques en solution. et donne des sulfoantimonites des types  $SbS^3M^3$  et  $SbS^3M^2K$ .

*Sur les propriétés réductrices du bore et de l'aluminium.* — DUBOIS et GAUTHIER (C-R., t. 129, p. 217).

**Métaux.** — *Action du sodammonium et du potassammonium sur le sélénium.* — C. HUGOT (C-R., t. 129, p. 299). — On obtient les corps  $Na^2Se$ ,  $K^2Se$  et  $Na^2Se^4$  et  $K^2Se^4$ .

*Action du sodammonium et du potassammonium sur le tellure et le soufre.* — C. HUGOT (C-R., t. 129, p. 388).

*Sur la préparation et les propriétés de l'arséniure de calcium.* — P. LEBEAU (Bull. Soc. Chim., 3<sup>e</sup> série, t. 21, p. 769). — On chauffe au four électrique un mélange d'arséniate de calcium (100) et de charbon (30) deux à trois minutes avec 950 à 1000 ampères et 45 volts. Masse fondue, texture cristalline;  $d^{45}=2,5$ . L'eau réagit sur l'arséniure  $As^2Ca^3$  en donnant  $AsH^3$  pur.

*Sur l'acétate chromique.* — A. RECOURA (C-R., t. 129, p. 158). — Note préliminaire indiquant l'existence de quatre formes isomères de l'acétate chromique.

*Sur les états isomériques de l'acétate chromique. Acétate normal. Acétate anormal violet monoacide.* — A. RECOURA (C-R., t. 129, p. 208). — Les quatre isomères sont l'acétate normal, l'acétate anormal violet biacide, l'acétate anormal violet monoacide et l'acétate anormal vert monoacide.

L'acétate normal s'obtient en saturant de l'acide acétique cristallisable par de l'hydrate de chrome. Poudre gris lilas soluble en vert jaunâtre et se transformant rapidement en solution violette.

Acétate anormal violet monoacide : la solution violette précédente est évaporée sous une cloche avec  $SO^4H^2$  et acide acétique. Lamelles violettes vitreuses perdant de l'acide acétique à l'air. L'étude calorimétrique de la saturation par un alcali et la cryoscopie du sel de sodium permettant de donner à cet acétate la formule  $[Cr(C^2H^3O^2)_2]C^2H^4O^2, 2H^2O$ , c'est l'acide chromo-mono-acétique.

*Sur les états isomériques de l'acétate chromique. Acétate anormal violet biacide, acétate anormal vert monoacide.* — A. RECOURA (C-R., t. 129, p. 288). — Suite des notes précédentes. L'acétate violet biacide est l'acide chromodiacétique  $[Cr(C^2H^3O^2)(C^2H^4O^2)^2]$ ; il n'a pu être purifié.

*Sels basiques mixtes argento-cuivriques.* — PAUL SABATIER (C-R., t. 129, p. 211). — Le contact direct de l'hydrate cuivrique avec des solutions argentiques donne des sels basiques de deux types : tricuvrique (azotate, sulfate); bicuvrique (azotate, chlorate, hyposulfite).

*Changement de couleur du chlorure d'argent.* — H. LUGGIN (*Société de Chimie de Carlsruhe*, 21 juillet 1899). — Le chlorure d'argent a la propriété de se colorer de la même couleur que la lumière qui le frappe ; souvent la coloration est très semblable à celle de la lumière. Ce phénomène ne peut s'expliquer que par les lames minces ou par la formation de combinaisons chimiques particulières comme le protochlorure préparé par Carey Lea en employant des produits parfaitement purs. D'après Wiener, intervient ici un principe physique, d'après lequel, parmi tous les produits formés sous l'action de la lumière, le plus stable subsiste seul. Or, le plus stable est toujours le même sous l'action de la même lumière.

D'autre part, si on étend une couche mince de chlorure d'argent sur des plaques d'or ou de platine, et si on les trempe dans une solution chlorurée comme électrodes, on voit apparaître des couleurs par une polarisation anodique des plaques. L'auteur présente les résultats ainsi obtenus.

(Berthaud.)

*Sur un azotate double de ruthénium et de potassium.* — L. BRIZARD (*C.-R.*, t. 129, p. 216).

R. MARQUIS.

### CHIMIE ORGANIQUE

*Série grasse. — Études sur le triméthylène.* — BERTHELOT (*C.-R.*, t. 129, p. 483). — Examen des questions suivantes : pureté du triméthylène et réaction comparée du brome sur ce carbure et sur le propylène ; action du chlorure de zinc sur l'alcool propylique normal et sur le triméthylène ; action de l'acide sulfurique sur les alcools propyliques ; réaction comparée du zinc sur les deux bromures isomères ; action d'une température voisine de 500° sur le propylène et sur le triméthylène, cette étude a montré que le triméthylène est moins stable que le propylène et il se transforme en son isomère, soit par la chaleur, soit par les agents dits de contact, soit même (plus ou moins partiellement) par l'influence des réactifs employés pour le régénérer de son bromure — résultats que les données thermochimiques permettaient de prévoir.

*Sur la liquéfaction réversible des albuminoïdes.* — TSVETT (*C.-R.*, t. 129, p. 551). — Les albuminoïdes, insolubles pour la plupart dans l'eau pure, s'y dissolvent ordinairement à la faveur des acides, des alcalis, des sels, ces substances favorisent le gonflement des albuminoïdes et celui-ci peut être envisagé, inversement comme déterminé par la dissolution de l'eau dans la matière protéique ; dans certaines conditions, la matière albuminoïde passe après gonflement à l'état d'un véritable liquide : le phénomène est réversible, la dialyse pouvant récupérer l'albuminoïde. La solution liquéfiant se compose de résorcine aqueuse à 80 % dans la proportion de 3 à 4. p. %.

*Action du brome sur le bromure d'isobutyle en présence de bromure d'aluminium anhydre.* — MOUNEYRAT (*Bull. Soc. Chim.*, 3<sup>e</sup> série, t. XXI, p. 811).

— L'auteur obtient un dérivé tribromé auquel il attribue la constitution du méthyl (2) tribromopropane (1.1.2) —  $\text{CH}_3 - \underset{3}{\text{C}}(\text{Br}) - \underset{2}{\text{C}}(\text{CH}_3) - \underset{1}{\text{CH}}\text{Br}^2$ .

*Nouvelle méthode de décomposition des corps racémiques.* — MARCKWALD et ALEX. MC. KENZIE (*Ber.*, t. 32, p. 2.131). — Cette méthode repose sur les différentes vitesses d'éthérisation des deux composés actifs. On éthérifie incomplètement, on régénère l'acide de l'éther et on répète le traitement. Les auteurs ont travaillé sur l'acide amygdalique.

*Sur la digitoxine et ses dérivés.* — H. KILIANI (*Ber.*, t. 32, p. 2.196). — L'auteur montre que la digitoxose  $\text{C}^6\text{H}^{12}\text{O}^4$  doit être un sucre à chaîne ouverte. L'action de  $\text{Ag}^2\text{O}$  montre qu'il y a un groupe  $\text{CH}^3$  lié au carbone. L'auteur étudie ensuite l'action de la soude sur la digitoxigénine et sur la digitoxine.

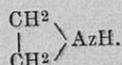
*Préparation de l'acide adipique par les éthers de pétrole russe.* — OSSIAN ASCHAU (*Ber.*, t. 32, p. 4.769). — On se sert des portions bouillant de  $78^\circ$  à  $82^\circ$  qu'on oxyde par l'acide nitrique concentré.

*Sur la triméthylénimine.* — HOWARD et W. MARCKWALD (*Ber.*, t. 32, p. 2.031). — On ne peut l'obtenir par l'action des acides sur la p. toluol sulfotriméthylénimine à cause de son instabilité en présence des acides. La décomposition réussit par le sodium sur la solution dans l'alcool amylique. Les auteurs décrivent l'imine et quelques dérivés entre autres :

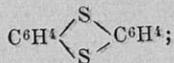
a) La triméthylène-urée asymétrique  $\text{AzH}^2\text{COAz} : (\text{CH}^3)^3$  obtenue par l'action de l'acide chlorhydrique et du cyanate de potassium sur l'imine, elle fond à  $207^\circ$ .

b) La nitrosotriméthylénimine  $(\text{CH}^2)^3 = \text{Az} - \text{AzO}$  bouillant à  $196-197^\circ$ .

*Sur la constitution de la vinylamine.* — HOWARD et W. MARCKWALD (*Ber.*, t. 32, p. 2.031). — Les auteurs admettent la formule de la diméthylénimine.



*Le couple aluminium-mercure. Action du chlorure de soufre sur quelques hydrocarbures en présence du couple.* — J. BEREND COHEN et F. SKIRROW (*Chem. Soc.*, t. 75, p. 887). — Hirst et Cohen ont montré autrefois que l'action du couple Hg-Al ressemble beaucoup à celle du chlorure d'aluminium en tant qu'agent de condensation et porteur d'halogène. Ainsi le benzène et  $\text{S}^2\text{Cl}^2$  en présence du couple donnent le disulfure de phénylène



Avec d'autres hydrocarbures benzéniques, les auteurs ont obtenu des composés analogues.

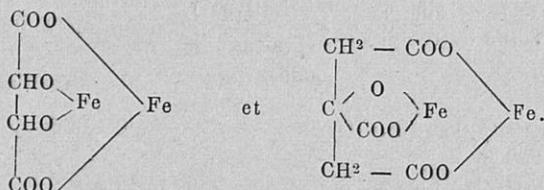
*Le couple aluminium-mercure. Action du brome sur les composés organiques en présence du couple.* — J. B. COHEN et H. D. DORKIN (*Chem. Soc.*, t. 75,

p. 893). — Les auteurs montrent que le couple Hg-Al est un porteur d'halogène au même titre que le chlorure et le bromure d'aluminium; ils ont fait agir le brome en présence du couple sur un assez grand nombre de carbures et de dérivés chlorés et bromés de ces carbures.

*Sur l'action des acides tartrique et citrique sur le fer métallique.* — K. ULSCH (*Chem. Zeit*, 658). — L'auteur a étudié ces actions et mesuré l'hydrogène dégagé par elles pour en déduire la formule des tartrates et citrates de fer formés.

L'acide tartrique seul n'attaque que très mal le fer; il faut lui adjoindre une quantité connue d'acide sulfurique. L'acide citrique l'attaque beaucoup mieux.

D'après les résultats obtenus par l'auteur, il faut assigner au tartrate et au citrate les formules suivantes :

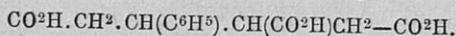


Dans tous les cas, l'attaque du fer par ces acides présente de telles difficultés qu'on ne peut penser à utiliser cette voie par en opérer le dosage.

(Berthaud.)

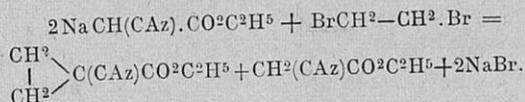
*Recherches sur les acides succiniques substitués.* — W. A. BONE et CH. SPRANKLING (*Chem. Soc.*, t. 75, p. 839). — Travail d'ensemble sur les modes de préparation et les propriétés de ces acides déjà bien connus et étudiés par maints auteurs.

*Les acides cis et trans  $\beta$  phénylbutane tricarbonique :*



J. F. THORPE et W. UDALL (*Chem. Soc.*, t. 75, p. 904). — L'éther cinnamique réagit avec l'éther cyanacétique sodé, et le dérivé intermédiaire traité par le bromacétate d'éthyle fournit un produit qui hydrolysé donne un mélange des acides cis et trans phénylbutane tricarbonique (voyez le mémoire relatif à l'acide isocamphoronique, p. 518). Ces acides, à l'inverse de ce qui arrive dans l'essai de la synthèse de l'acide isocamphoronique, sont susceptibles de cristalliser.

*Action du bromure d'éthylène et du bromure de triméthylène sur l'éther cyanacétique sodé.* — H. C. H. CARPENTER et W. H. PERKIN JUN. (*Chem. Soc.*, t. 75, p. 921). — On sait que, lorsqu'on prépare les dérivés du tri et tétraméthylène par la méthode à l'éther malonique, le rendement est toujours très mauvais. Les auteurs ont réussi à l'augmenter considérablement en remplaçant ce dernier par l'éther cyanacétique; par exemple :

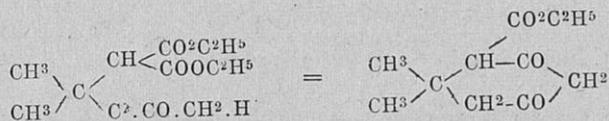


avec un rendement de 50 %.

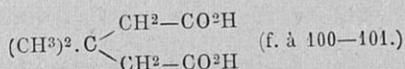
L'acide cyanotriméthylène carbonique n'est pas susceptible de perdre  $\text{CO}^2$  par la chaleur pour donner le cyanure de triméthylène comme le fait l'acide cyanotétraméthylène carbonique.

De même, l'éther cyanacétique sodé réagit avec le bromure de triméthylène pour donner l'acide cyanotétraméthylène carbonique.

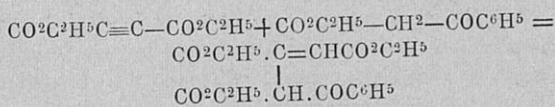
*Quelques dérivés de la diméthylidihydro-résorcine.* — A. W. CROSSLEY (*Chem. Soc.*, t. 75, p. 771). — L'auteur a tenté de réaliser la synthèse de l'acide tétraméthyladipique par la condensation de l'éther malonique sodé avec l'oxyde de mésityle. Mais, ainsi que déjà l'avait montré Vörländer, la réaction s'effectue autrement et l'on obtient l'acide diméthylidihydro-résorcine :



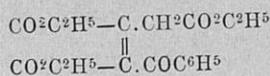
qui perd aisément  $\text{CO}^2$  en donnant la diméthylidihydro-résorcine. L'auteur a fait une étude sommaire de cette dernière. L'oxydation nitrique et chromique donne, en particulier, l'acide  $\beta\beta$  diméthylglutarique



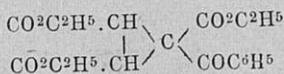
*Condensation des éthers éthyliques des acides acétyléniques avec les composés cétoniques.* — S. RUHEMANN et A. V. CUNNINGTON (*Chem. Soc.*, t. 75, p. 778). — Les éthers des acides  $\beta$  cétoniques se condensent avec le phénylpropiolate d'éthyle en donnant des dérivés de l' $\alpha$  pyrone. La réaction, cependant, marche autrement si, au lieu d'éther phénylpropiolique, on fait usage d'éther acétylène dicarbonique. Les auteurs pensent pouvoir dans ce dernier cas formuler les réactions :



conduisant à :



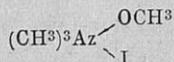
ou :



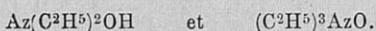
*Action de l'eau oxygénée sur les hydrates de carbone en présence des sels ferreux.* — R. S. MORRELL et S. M. CROFTS (*Chem. Soc.*, t. 75, p. 787). —

Les auteurs rappellent les travaux antérieurs sur le même sujet. Ils montrent que le glucose, le lévulose oxydés par l'eau oxygénée en présence de sulfate ferreux donnent les osones correspondantes.

*Action des éthers halogénés sur l'hydroxylamine. Formation d'hydroxylamines et d'oxamines substituées.* — W. R. DUNSTAN et E. GOULDING (*Chem. Soc.*, t. 75, p. 793). — Par l'action de l'iodure de méthyle sur l'hydroxylamine, on obtient aisément le dérivé triméthylé  $(\text{CH}_3)^3\text{AzO}$ . Dans d'autres conditions, on obtient l'iodure de tétraméthoxyammonium



L'iodure d'éthyle donne les deux produits



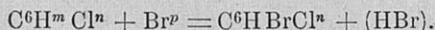
Ce dernier est une véritable oxamine et non pas une hydroxylamine vraie.

**Série aromatique.** — *Aldéhydes salicylique et para oxybenzoïque et salicylhydramide.* — DÉLÉPINE ET RIVALS (*C.-R.*, t. 129, p. 520). — Étude thermochimique de ces composés.

*Sur le dosage volumétrique des quinones dérivés.* — VALEUR (*C.-R.*, t. 129, p. 552.) — Dosage basé sur la réduction des quinones par l'acide iodhydrique ou le mélange d'acide chlorhydrique et d'iodure de potassium et dosage de l'iode libéré.



*Action du brome en présence du chlorure d'aluminium sur quelques dérivés chlorés du benzène.* — MOUNEYRAT ET POURET (*C.-R.*, t. 129, p. 605). — Les auteurs ont vérifié avec succès que dans la série aromatique la réaction suivante déjà applicable  $\left(\text{aux } m - \frac{p}{2}\right) \frac{2}{h}$  dérivés de  $\frac{p}{2}$  la série grasse



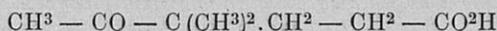
avait lieu, ce qui constitue avec un excellent rendement un mode de préparation des dérivés chlorobromés aromatiques.

*Sur la morphine.* — CAUSSE (*J. Ph. Ch.*, t. IX, p. 378). — Monographie très détaillée de cet alcaloïde.

*Réactions des éthers chlorocarboniques des phénols.* — A. MOREL (*Bull. Soc. Chim.*, 3<sup>e</sup> série, t. XXI, p. 814). — Monographie complète des chlorocarbonates étudiés par l'auteur tant au point de vue de leur préparation que de leurs réactions sur l'eau, les solutions alcalines, sur l'alcool, sur les phénols, etc.

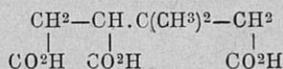
*Sur la constitution de l'acide camphorique.* — G. BLANC (*Bull. Soc. Chem.*, 3<sup>e</sup> série, t. XXI, p. 830). — L'auteur critique la formule de Perkin (*Chem. Soc.*, t. 73, p. 796) pour l'acide isolauronique basée sur l'étude d'un corps

impur et prouve que cet acide dont il a déduit (*Bull. Soc. Chim.*, t. 19, p. 291-535) la constitution de l'acide camphorique est bien réellement un composé inactif par constitution et par conséquent ne renferme pas de carbone asymétrique, que l'acide diméthylhexanonique



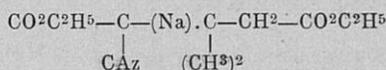
est bien réellement le produit direct de l'oxydation de l'acide isolauronique par le permanganate et que le produit de réduction de cet acide isolauronique n'est pas un acide alcool mais un acide  $\gamma$  cétonique.

*Constitution de l'acide isocamphoronique.* — W. H. PERKIN et J. F. THORPE (*Chem. Soc.*, t. 75, p. 899). — Les auteurs ont tenté de réaliser la synthèse de l'acide isocamphoronique d'après la formule de Beyer



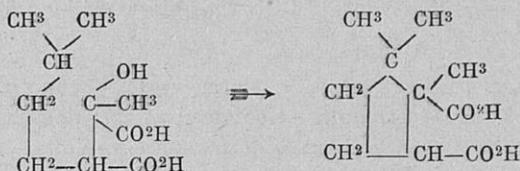
par la série de réactions suivantes.

L'éther diméthylacrylique se condense avec l'éther cyanacétique sodé en donnant l'éther cyanodiméthylglutarique sodé.

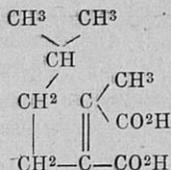


Celui-ci traité par l'éther bromacétique donne l'éther cyanodiméthylbutanetricarbonique, qui hydrolysé fournit l'acide cherché. Celui-ci est un produit résineux qui n'est pas identique avec l'acide isocamphoronique.

*Expériences sur la synthèse de l'acide camphorique.* — A. AUDEN, W. H. PERKIN JUN. et J. L. ROSE (*Chem. Soc.*, t. 75, p. 909). — Les auteurs ont essayé de réaliser la synthèse de l'acide camphorique d'après la formule de Bouveault, par la fermeture de l'acide  $\alpha\alpha_1$  méthylisoamylhydroxysuccinique :



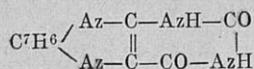
Malheureusement, ainsi qu'il est à prévoir, on obtient le maléique correspondant



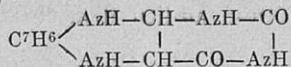
Les auteurs décrivent la préparation de l'acide méthylisoamylhydroxysuccinique, ses propriétés ainsi que celles de l'acide méthylisoamyléique.

Sur l'acide camphorique. — WILLIAM A. NOYES (*Ber.*, t. 32, p. 2.288). — Synthèse du diméthylcyanocarboxéthylcyclopentane.

Réduction de la tolualoxazine. — O. KULLING (*Ber.*, t. 32, p. 1650). — La réduction par l'acide iodhydrique de la tolualoxazine



donne le dérivé tétrahydré.



Point de fusion supérieur à 300°, insoluble dans les solvants ordinaires. Ses réactions sont acides et alcalines. Par le chlorure de platine, on obtient le dérivé dihydré.

Condensation de l'éther phtalique avec l'éther glutarique. — W. DECKMANN (*Ber.*, t. 32, p. 2.227).

Condensation de l'acétone-dicarbonat d'éthyle et constitution de l'éther orcine-tricarbonique. — D. S. JERDAN (*Chem. Soc.*, t. 75, p. 808). — L'acétone-dicarbonat d'éthyle réagit sur son dérivé sodé en donnant, par élimination successive d'éthylate de sodium et d'eau, l'éther éthylique de l'acide orcine-tricarbonique et une lactone  $\text{C}^{12}\text{H}^{10}\text{O}^7$  qui est probablement un dérivé de la phloroglucine. L'auteur discute les formules qui peuvent conduire à ces résultats; il donne le résultat de nouvelles expériences ainsi que la préparation et les propriétés d'un troisième produit qui se forme également dans la réaction et qui a été reconnu pour être l'éther acide de l'acide orcine-tricarbonique.

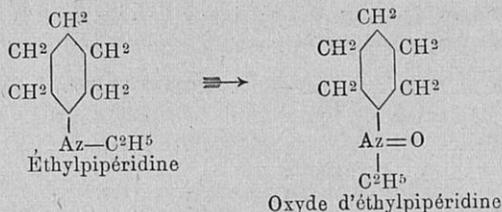
Action des chlorures d'acide sur la benzylidènaniline. — GAZZAROLLI, THURMLACKH (*Ber.*, t. 32, p. 2.277). — Le produit n'est pas purifiable; sa décomposition par l'alcool donne de l'acide chlorhydrique, de l'acétanilide et de la benzaldéhyde.

Action du diazométhane sur les quinones. — H. V. PECHMANN et SEEL (*Ber.*, t. 32, p. 2.292). — La quinone a donné un produit que les auteurs n'ont pu étudier. La naphthazarine a donné de meilleurs résultats.

Après l'avoir diacétylée, on opère en solution éthérée. Il se fait un précipité triacétylé qui, par oxydation, donne un acide. Ce dernier se décompose à chaud en acide carbonique et en pyrazol. C'est donc l'acide 4.5 — pyrazoldicarbonique. Le produit primaire contient donc un groupe pyrrazolique.

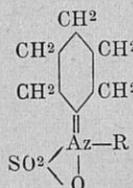
Action du chlorure de butyle tertiaire sur les phénols diatomiques en présence du perchlorure de fer. — GUREWITSCH (*Ber.*, t. 32, p. 2.424).

Action de l'eau oxygénée sur les bases tertiaires. — AUERBACH et WOLFENSTEIN (*Ber.*, t. 32, p. 2.509). — Les bases tertiaires alkylées (en Az) prennent de l'oxygène et l'azote devient pentavalent.



Cette réaction n'a pas lieu si, au lieu d'un radical alcoolique, on a un radical acide soudé à Az.

Ces corps sont analogues aux oxydes des phosphines, arsines, etc. On les réduit aisément par  $\text{H}^2\text{S}$ ,  $\text{SO}^2$ , etc. Ce dernier donne un produit intermédiaire neutre



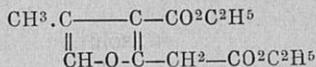
Suit une description de quelques oxydes.

*Préparation des acides chloro et bromomucique.* — H. SIMONIS (*Ber.*, t. 32, p. 2.084). — L'auteur les obtient directement par chloruration ou bromuration du furfurole.

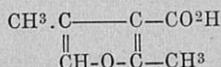
*Transformation directe de l'aniline en phénylhydroxylamine.* — BAMBERGER et F. TSCHIRNER (*Ber.*, t. 32, p. 1.675). — Cette oxydation se fait par le produit obtenu par l'action sulfurique sur le persulfate de potasse.

Même réaction pour o. et p. toluidine.

*Synthèses dans la série du furfurane.* — F. MEIST et W. MOLZ (*Ber.*, t. 32, p. 1.766). — La réaction entre l'ammoniaque, la chloracétone et l'éther acétique devait donner des dérivés pyrroliques qui se forment réellement, mais en faible quantité. Le produit principal est l'éther diéthylique de l'acide 2. méthylfurfurane — 4. acéto — 3. carbonique.



L'acide dicarbonique fond à  $196^{\circ}6$ ; à chaud, il perd de l'acide carbonique. Le résultat est l'acide 2-4 diméthylfurfurane — 3 carbonique.

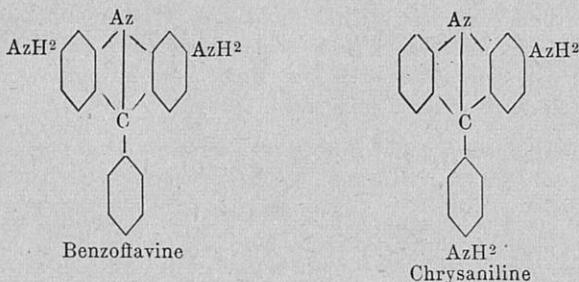


BASS-BLANC-MOLINIÉ.

*Matières colorantes.* — *Sur la benzoflavine.* — RICHARD MEYER et RUD. GROSS (*Ber.*, t. 32, p. 2.352). — Les recherches des auteurs ont confirmé la formule  $\text{C}^{21}\text{H}^{19}\text{Az}^3$  pour la base de la benzoflavine commer-

ciale. Par sa transformation en diméthylphénylacridine et la synthèse de cette dernière à l'aide de la p-ditolyldiamine et de l'acide benzoïque, les auteurs ont caractérisé la folubenzoflavine comme une diamidodiméthylphénylacridine, et de plus fixé la position des groupes  $\text{CH}^3$  en 2 et 7, et vraisemblablement celle des  $\text{AzH}^2$  en 3 et 6.

Il en résulte que la benzoflavine se différencie de son isomère la chrysaniline par la position des  $\text{AzH}^2$ .



*Revue des matières colorantes nouvelles au point de vue de leurs application à la teinture.* — FRÉDÉRIC REVERDIN (*Mon. Scient.*, octobre 1899, page 705).

*Nouveaux colorants.* — CH. GASSMANN (*Mon. Scient.*, octobre 1899, p. 711).

F. MUTTELET.

### CHIMIE ANALYTIQUE

*Dosage de l'oxygène dissous dans l'eau.* — ZETSCHÉ (*Zeit. f. Unters. d. Nahrungs. und Genussmittel*, 1899, p. 696). — L'auteur a imaginé un mode opératoire particulier pour le dosage de l'oxygène dissous; il opère de la façon suivante :

On remplit complètement d'eau à analyser des flacons contenant quelques perles de verre, puis, au moyen d'une pipette que l'on plonge jusqu'au fond du flacon, on introduit 1<sup>cc</sup> d'une solution saturée de sulfate de manganèse, puis 2<sup>cc</sup> d'une solution alcaline d'iodure de potassium (48<sup>gr</sup> NaOH, 15<sup>gr</sup> KI; faire 100<sup>cc</sup>). On bouche, on agite vigoureusement, l'hydrate de manganèse se réunit au fond, on ajoute 5<sup>cc</sup> d'acide chlorhydrique et l'on agite de nouveau. S'il y a de l'oxygène dans l'eau, l'acide chlorhydrique produisant du chlore au contact de l'oxyde de manganèse, on observe un déplacement d'iode; on transvase dans un récipient quelconque de capacité suffisante et l'on titre l'iode mis en liberté au moyen d'une solution d'hyposulfite de soude au centième, puis on fait tomber deux gouttes de nitrate d'argent à 10 % au moyen du compte-gouttes Duclaux, on agite et l'on filtre. Si le liquide filtré ne noircit pas par une nouvelle addition, on ajoute dans les autres tubes à essais 1 goutte

à 10 %, puis 1, 2, 3 gouttes à 1 % et l'on fait des essais analogues à ceux que l'on effectue pour déterminer le plâtre dans les vins.

*Titration de l'eau oxygénée.* — DEROIDE (*Ann. Ch. Analyt.*, 1899, p. 292). — En étudiant les différents procédés de dosage de l'eau oxygénée, M. Deroide s'arrête à ceux par l'hypobromite et par le permanganate.

Dans le premier cas, on mesure le volume d'oxygène dégagé et l'on obtient de bons résultats.

Dans le second cas, c'est un simple titrage avec du permanganate de teneur connue; on observe le nombre de centimètres cubes nécessaires pour obtenir une coloration rose persistante avec un volume déterminé d'eau oxygénée en présence d'acide sulfurique.

1<sup>cc</sup> de  $\text{KMnO}_4 \frac{\text{N}}{10}$  correspond à 0<sup>gr</sup>,0008 d'oxygène dans l'eau oxygénée, soit 0<sup>cc</sup>,56.

Le titrage au permanganate n'est applicable qu'autant qu'il ne se trouve pas en présence de corps ayant une action réductrice sur le permanganate.

*Dosage de l'argent dans le cuivre argenté.* — J. GIRARD (*Ann. Ch. Analyt.*, 1899, p. 342). — On plonge la matière pesée dans un bain formé de 9 volumes d'acide sulfurique et 1 volume d'acide nitrique, qui dissout instantanément l'argent et laisse le cuivre inattaqué. On plonge ensuite vivement dans un grand volume d'eau, on sèche et l'on pèse. La différence donne le poids d'argent que l'on peut contrôler en précipitant celui-ci à l'état de chlorure d'argent.

*Recherche des chromates alcalins dans le lait.* — A. LEYS (*J. Ph. Ch.*, 1899, p. 337). — Afin de retrouver les chromates alcalins qui s'ajoutent quelquefois au lait comme agents conservateurs, il faut évaporer et calciner une grande quantité de lait, 150<sup>cc</sup> au moins, puis lixivier les cendres obtenues et rechercher dans la solution l'acide chromique.

L'auteur propose les essais suivants :

Décoloration du carmin d'indigo par la solution aqueuse si l'on se trouve en présence de chromates.

Formation de fuchsine par oxydation à chaud d'un mélange d'aniline et de toluidine dans l'acide acétique.

Enfin caractérisation du chrome au moyen de l'eau oxygénée qui donne, comme l'on sait, une magnifique coloration bleue par formation d'acide perchromique.

*Sur l'analyse du silicium.* — BORNTROEGER (*Z. anal. Ch.*, 1899, p. 350). — L'attaque du silicium est faite par la potasse aqueuse à 10 0/0 dans une capsule en argent en chauffant légèrement.

Le silicium se dissout, et il reste du siliciure de fer, de l'alumine et de l'oxyde de fer insolubles que l'on sépare par filtration.

Ce résidu est repris par l'acide chlorhydrique et évaporé à sec, ce qui permet d'en séparer la silice, on précipite ensuite par l'ammoniaque pour doser le fer et l'aluminium.

*Dosage volumétrique du zinc.* — POUGET (C.-R., juillet 1899). — Après différents essais, l'auteur s'est arrêté à la méthode suivante qui est celle employée par MM. Rollet et Campredon pour le dosage du soufre et qui consiste à faire agir une solution titrée d'iode sur le sulfure de zinc; il y a formation d'iodure de zinc et dépôt de soufre. Afin d'éviter la filtration du sulfure de zinc, on ajoute à la liqueur contenant le zinc une solution d'acétate de soude à 10 % (20<sup>cc</sup> pour 5<sup>gr</sup>,1 de zinc); on additionne ensuite d'ammoniaque goutte à goutte jusqu'à ce qu'on ait un léger précipité, puis on verse un excès d'une solution saturée d'hydrogène sulfuré. On fait bouillir 3/4 d'heure pour chasser l'hydrogène sulfuré, on laisse refroidir, on ajoute une solution titrée d'iode jusqu'à coloration brune et l'on en détermine l'excès par l'hyposulfite.

*Nouveau procédé de dosage de zinc.* — LAUGMUIR (Amer. Chem. Soc., 1899, p. 115). — L'auteur précipite le zinc à l'état de sulfure, puis le filtre en ayant la précaution d'introduire un peu de pâte de cellulose pour éviter qu'il ne traverse le filtre. Il redissout dans l'acide nitrique, puis calcine et pèse à l'état d'oxyde.

*Dosage de l'acide carbonique dans les eaux ammoniacales.* — CHEVALET (Ann. Ch. Analyt., 1899, p. 295). — L'acide carbonique est dégagé par une solution acide de chlorure cuivreux en employant l'appareil de Fleurent que l'on pèse après le départ du gaz.

Le chlorure cuivreux a pour but de retenir l'hydrogène sulfuré qui accompagne l'acide carbonique dans les eaux ammoniacales. Le dosage est extrêmement rapide et exact.

*Préparation des solutions titrées d'acide sulfurique.* — MARSHALL (Soc. Chem. Ind. 1899, p. 4, et Bull. Soc. Chim., 1899, p. 754). — L'auteur prépare les solutions titrées en se servant des densités des mélanges d'eau distillée et d'acide sulfurique pur à une température donnée (15° ou 18°).

Un tableau indique à ces deux températures les teneurs en  $\text{SO}_4\text{H}^2$  % correspondant aux densités variant de 1,60 à 1,77.

Ayant obtenu un acide ayant une densité variant dans ces limites (30 % d'eau environ), on fait des dilutions convenables suivant la teneur cherchée.

*Procédé électrolytique pour doser l'azote dans les matières organiques.* — BUDDE et SCHOU (Z. anal. Ch., 1899, p. 334). — Afin de hâter l'attaque des matières organiques par l'acide sulfurique, les auteurs opèrent sous l'action d'un courant électrique de 8 volts environ.

La substance additionnée d'acide sulfurique fumant (une partie) et d'acide sulfurique à 66° (deux parties), est soumise au courant; l'action lente au commencement s'accroît par suite de l'échauffement et au bout de trois quarts d'heure l'attaque est complète. Le courant est amené au sein du liquide au moyen d'une lame de platine comme anode et d'un fil de même métal comme cathode. Le débit peut atteindre 10 ampères.

Une fois le liquide décoloré, on procède à la détermination de l'azote

par la méthode connue. Le grand avantage de ce procédé est sa rapide exécution et les chiffres concordants qu'il est susceptible de fournir.

*Examen critique des méthodes de dosage de l'acide salicylique.* — FRESENIUS et GRUNHUT (*Z. anal. Ch.*, 1899). — Les critiques formulées portent sur les méthodes suivantes :

1° Traitement au chloroforme en solution acide et évaporation à basse température, puis séchage à l'étuve. Les résultats sont trop faibles par suite de la volatilisation d'une petite quantité d'acide salicylique.

2° Essai à l'iode (Messinger et Vortmann) consistant à ajouter à la solution alcaline un excès d'iode, chauffer à 60°, aciduler par l'acide sulfurique, filtrer et doser l'iode en excès sur une partie aliquote au moyen de l'hyposulfite. 4 atomes d'iode correspondent à une molécule d'acide salicylique. Les résultats sont tantôt trop forts, tantôt trop faibles.

3° Essai au brome (Freyer). L'eau de brôme ajoutée à une solution d'acide salicylique donne le composé  $C^6HBr^3OBr$ . Si l'on additionne d'iodure de potassium, il se forme le composé  $C^6HBr^3OK$ , et l'iode est mis en liberté; il faut donc 6 atomes de brome pour une molécule d'acide salicylique.

La méthode donne de bons résultats à condition d'employer du brôme en excès.

4° Méthode colorimétrique au perchlorure de fer. Elle ne donne des résultats satisfaisants que pour des quantités d'acide salicylique très petites.

*Recherche de la formaldéhyde dans le lait.* — A. LEYS (*J. Ph. Ch.*, 1899, p. 108). — Trois essais systématiques sont nécessaires pour effectuer cette recherche :

1° Essai Jorissen à la phloroglucine à 1 gramme par litre en présence de potasse diluée.

On fait cet essai par comparaison dans des tubes avec et sans phloroglucine. Le lait pur donne une teinte verdâtre; s'il y a de la formaldéhyde, on obtient une teinte rose saumon fugace.

2° On distille 100<sup>cc</sup> de lait dans un ballon de 4 litres, on recueille 15 à 20<sup>cc</sup> de liquide que l'on additionne du réactif des aldéhydes (Gayon) :

Solution aqueuse de fuchsine à 1/1000.....	1000 <sup>cc</sup>
Bisulfite de soude à 30° Baumé.....	10 <sup>cc</sup>
Acide chlorhydrique à 22° pur.....	10 <sup>cc</sup>

Si l'on se trouve en présence de formaldéhyde, on obtient une coloration rouge due à la fuchsine.

3° On fait un essai avec le même réactif additionné au lait directement. Les laits purs se colorent en rouge, mais la coloration disparaît par addition de quelques gouttes d'acide chlorhydrique, tandis qu'au contraire elle se maintient s'il y a du formol.

## CHIMIE BIOLOGIQUE

*Sur le dosage du mannose mélangé à d'autres sucres.* — EM. BOURQUELOT et H. HÉRISSEY (C. R., t. 129, p. 339). — Ce dosage est basé sur la propriété que possède le mannose de donner une hydrazone insoluble à froid. La présence d'autres sucres ne modifie pas sensiblement les résultats qui sont suffisamment précis, si l'on opère à une température aussi basse que possible et sur des solutions renfermant de 3 à 6 % de mannose. Dans le cas où les solutions seraient plus diluées, le poids d'hydrazone trouvé devrait être augmenté de 4<sup>es</sup> pour 100<sup>cc</sup> d'eau.

*Sur les variations de la production de glycérine pendant la fermentation alcoolique du sucre.* — M. J. LABORDE. (C. R. t. 129, p. 344).

*Sur la composition de l'albumen de la graine de Caroubier.* — EM. BOURQUELOT et H. HÉRISSEY (C. R. t. 129, p. 391). — Les hydrates de carbone de l'albumen de la graine de Caroubier, qui représentent, d'après M. Effront, les  $\frac{4}{5}$  de cet albumen, sont constitués par un mélange d'anhydrides du mannose (mannanes) et d'anhydrides du galactose (galactanes), à des états moléculaires plus ou moins condensés. Une grande partie des premiers et la totalité des seconds sont à l'état d'hémicellulose (partie hydrolysable par  $\text{SO}^4\text{H}^2$  étendu); le reste des premiers étant à l'état de manno-cellulose.

L'albumen de la graine de Caroubier pourrait être utilisée avec avantage pour la préparation du mannose cristallisé, puisque la partie facilement hydrolysable de cet albumen en donne de 48 à 50 %.

*Germination de la graine de Caroubier; production de mannose par un ferment soluble.* — EM. BOURQUELOT et H. HÉRISSEY (C. R., t. 129, p. 634).

H. HENRIET.

## CHIMIE AGRICOLE

*Absorption de l'eau et des matières dissoutes par la tige des végétaux.* — E. BREAL (Ann. Agronom., t. 25, p. 449). — Au moyen d'un petit appareil en verre piqué dans la tige, l'auteur a pu faire absorber à divers plantes différents corps liquides ou en solution. Le manganèse, les nitrates, le sulfate et le carbonate d'ammoniaque, le nitrate et l'humate de potasse ont pu ainsi être assimilés.

*Sur une plante à gutta-percha, susceptible d'être cultivée sous un climat tempéré.* — DYBOWSKI et G. FRON (C.-R., t. 129, p. 558).

*Action des vapeurs anesthésiques sur la vitalité des graines sèches et des graines humides.* — HENRI COUPIN (C.-R. t. 129, p. 561). — Les anesthésiques employés étaient le chloroforme et l'éther. L'auteur a constaté que les vapeurs anesthésiques, même saturées, sont sans action sur le proto-

plasma à l'état de vie ralentie, et que les graines dont la vitalité a été ranimée par l'humidité sont très sensibles aux vapeurs anesthésiques qui ralentissent leur germination ou les tuent à une dose très faible, de 27 cent millièmes environ.

*Sur la constitution de la matière colorante des feuilles. La chloroglobine.* — TSVETT (C.-R., t. 129, p. 607). — L'auteur a recherché si le chlorophylle et la xantophylle ou carottine se trouvent dans la cellule végétale sous forme d'agrégats microscopiques, à l'état de solution dans une matière cirreuse ou engagée dans des combinaisons complexes. La solution concentrée de résorcine a permis la séparation de substances qui ne sont associées que mécaniquement. On a ainsi isolé une matière verte, la chloroglobine, où la chlorophylle et la carottine sont faiblement unies à un radical de nature apparemment protéique.

*Germination de la graine de Caroubier ; production de mannose par un ferment soluble.* — EM. BOURQUELOT et H. HÉRISSEY (C.-R., t. 129, p. 614). — Pendant cette germination, il se produit un ferment soluble agissant sur l'albumen corné de cette graine et donnant naissance à du mannose et galactose.

A. HÉBERT.

---

## BIBLIOGRAPHIE

---

**Equilibre des systèmes chimiques**, par J. WILLARD GIBBS, traduit par H. LE CHATELIER, ingénieur en chef des Mines, professeur au Collège de France. — *Bibliothèque de la Revue générale des Sciences*; Carré et Naud, éditeurs. — Prix : 5 francs.

En donnant au public scientifique français une traduction du mémoire du Pr J.-W. Gibbs intitulé *Equilibre des systèmes hétérogènes ; phénomènes chimiques*, M. Le Chatelier répond à un besoin immédiat. Lors de la découverte de la dissociation par H. Sainte-Claire Deville, les chimistes avaient été beaucoup plus frappés de la limitation des réactions que de leur réversibilité. La possibilité d'appliquer à la chimie les principes de la thermodynamique n'avait pas été aperçue d'une façon précise, et « c'est au Pr W. Gibbs que revient l'honneur d'avoir, par l'emploi systématique des méthodes thermodynamiques, créé une nouvelle branche de la science chimique dont l'importance, toujours croissante, devient aujourd'hui comparable à celle de la chimie pondérale créée par Lavoisier. »

La portée des travaux du savant américain n'a pourtant pas été immédiatement reconnue. Dans son mémoire, quelques lignes à peine sont consacrées à énoncer les lois nouvelles s'appliquant à tous les phénomènes de la chimie ; aussi ces lois ont-elles complètement passé inaperçues, et n'ont-elles souvent été reconnues qu'après avoir été découvertes à nouveau d'une

façon indépendante. C'est ainsi que les lois de l'équilibre chimique établies par MM. Van 't Hoff et Le Chatelier ont été ensuite retrouvées par M. Mouret dans le mémoire de Gibbs.

Dès le début du mémoire, on rencontre une distinction capitale entre les réactions limitées par des causes analogues aux résistances passives de la mécanique et celles limitées par l'équilibre des tendances actives qui sollicitent un système chimique, ces dernières seules donnant lieu à un véritable équilibre. Le rôle des actions de présence est complètement défini. Les parois semi-perméables sont parfaitement étudiées, de même que les solutions solides, qui aujourd'hui encore sont presque une nouveauté pour bien des chimistes : les considérations exposées à ce sujet sont immédiatement applicables aux abaissements normaux des points de congélation, aux dissolutions des mélanges de sels isomorphes, et elles rendent les plus grands services dans l'étude des alliages métalliques. On trouvera également un exposé des modes de représentation géométrique des systèmes chimiques proposés par W. Gibbs.

Enfin, à côté de ces notions générales et au-dessus d'elles, il faut placer l'énoncé d'un certain nombre de lois numériques reliant les faits concrets entre eux, lois très intéressantes pour l'expérimentateur. Telles sont la *loi des phases*, dont les conséquences ont été magistralement développées par MM. Bakkhuis Roozeboom, Schreinemakers, Stortenbeker et W. Bancroft, la *loi de stabilité de l'équilibre chimique*, l'*équilibre des systèmes monovariants*, les *lois relatives aux mélanges gazeux et aux solutions diluées*, etc.

Il est très probable que dans le travail du P<sup>r</sup> W. Gibbs, bien des points restent encore à approfondir : c'est là un des motifs qui ont engagé M. Le Chatelier à en publier une traduction française. Nous ne doutons point que cet ouvrage recevra du monde savant l'accueil auquel il a droit : puisse-t-il déterminer en France un mouvement plus accentué des esprits vers la chimie physique, tant en honneur aux Pays-Bas, en Allemagne, aux Etats-Unis !

O. B.

**La liquéfaction et ses applications**, par J. LEFÈVRE, professeur à l'École des Sciences et à l'École de Médecine de Nantes — 1 vol. petit in-8° de l'*Encyclopédie scientifique des Aide-Mémoire*. Gauthier Villars et Masson, éditeurs.

Les importantes recherches effectuées dans ces derniers temps sur la liquéfaction des gaz ont donné à cette intéressante question une nouvelle actualité. Les travaux récents de M. Dewar et de plusieurs autres savants sont venus compléter heureusement les recherches de M. Cailletet, de MM. Wroblewski et Olzewski. On obtient aujourd'hui à l'état de liquides statiques les gaz les plus incoercibles comme l'hydrogène et l'hélium. La question est donc résolue au point de vue scientifique. Au point de vue industriel, on sait que l'on peut actuellement liquéfier l'air atmosphérique avec la nouvelle machine du P<sup>r</sup> Linde. Les basses températures

que l'on peut obtenir de ce fait ouvrent un champ nouveau aux recherches scientifiques. L'étude de ces nouvelles découvertes fait l'objet du présent ouvrage qui commence par une partie théorique très courte résumant les principes de physique et de thermo-dynamique nécessaires à sa compréhension.

A. BROCHET.

**Essai des huiles essentielles**, par LABBÉ (Henri), ingénieur-chimiste. 1 vol. Petit in-8, avec 6 figures. (*Encyclopédie scientifique des Aide-Mémoire.*)

On sait le grand essor qu'ont pris, depuis quelques années, les recherches scientifiques sur les produits essentiels retirés des plantes et des fleurs. Il manquait un résumé pratique de cet ensemble de faits. L'*Aide-Mémoire* de M. H. Labbé vient combler cette lacune ; il résume d'une façon complète les méthodes appropriées à ce chapitre de la Science et fait l'histoire des principales huiles odorantes végétales employées dans l'industrie. Un tableau alphabétique de ces produits et la bibliographie générale du sujet complètent ce petit volume.

**L'Atmosphère terrestre**, par E. TASSILLY, docteur ès sciences, pharmacien de 1<sup>re</sup> classe — 1 vol. in-8, de 112 pages. *Société d'Éditions scientifiques. Paris.*

La composition de l'enveloppe gazeuse qui entoure le sphéroïde terrestre a toujours été un sujet de recherches pour les physiciens et les chimistes, et à une époque où l'on croyait avoir résolu le problème d'une façon complète, deux savants anglais, lord Rayleigh et W. Ramsay, ont découvert de nouveaux corps dans l'air. Il était donc intéressant de montrer comment nous étions arrivés à nos connaissances actuelles : c'est ce que M. Tassilly a fait avec beaucoup de méthode, de précision et de clarté.

Après avoir donné l'historique de la question et rappelé les différentes hypothèses relatives à la constitution de l'air, il décrit l'expérience de Lavoisier et les différentes méthodes de dosage des constituants de l'air, ainsi que les propriétés de ses constituants accidentels (ozone, ammoniaque, composés oxygénés de l'azote, etc.). Un chapitre est consacré à l'étude des gaz récemment découverts (argon, krypton, néon, métargon, xénon). L'auteur termine en montrant par suite de quels cycles les divers constituants de l'atmosphère s'y maintiennent en proportions sensiblement constantes, comment ils naissent, quel rôle ils sont susceptibles de jouer dans la nature et pourquoi ils disparaissent à mesure que leur proportion tendrait à s'accroître indéfiniment.

O. B.

---

Le Gérant : O. DOIN.

---

PARIS. — IMPRIMERIE F. LEVÉ, RUE CASSETTE, 17.