

REVUE  
DE PHYSIQUE ET DE CHIMIE  
ET DE LEURS APPLICATIONS INDUSTRIELLES

---

SOMMAIRE DU N° 9

- L. Jumau : Sur les nouvelles théories de l'accumulateur au plomb.  
H. Lasne : Recherches des falsifications dans les superphosphates (*Suite*).  
C. Chéneveau : Le Congrès international de physique.  
O. Boudouard : IV<sup>e</sup> Congrès international de chimie appliquée (*Suite et fin*).  
*Revue mensuelles* : Physique. — Chimie. — Bibliographie.
- 

SUR LES NOUVELLES THÉORIES  
DE L'ACCUMULATEUR ÉLECTRIQUE AU PLOMB

par L. JUMAU.

L'étude des phénomènes si complexes dont l'accumulateur au plomb est le siège pendant ses différents états de charge et de décharge a été entreprise par un grand nombre de chercheurs depuis Planté. Cependant aucune des nombreuses théories émises jusqu'ici n'est complètement satisfaisante et n'est capable de donner, sans exception, l'explication de tous les faits que l'expérience a révélés.

C'est pour cette raison qu'il n'est pas encore permis à l'heure présente de traiter de « la théorie de l'accumulateur », et nous devons nous contenter ici d'exposer les principales théories émises en indiquant pour chacune d'elles les bases fondamentales ainsi que les points sur lesquels peut porter la critique. Dans cet exposé, nous passerons rapidement en revue les anciennes théories pour étudier ensuite avec plus de détails les théories récentes et particulièrement celles qui sont en accord avec les théories modernes de l'électro-

chimie basées sur les travaux de Van t' Hoff sur la pression osmotique et d'Arrhénius sur la dissociation.

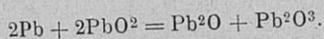
A l'origine, on croyait que sous l'influence du courant primaire les électrodes se polarisaient physiquement, acquérant ainsi une charge électrostatique, positive sur une électrode, négative sur l'autre: d'où le nom de courant de polarisation donné au courant secondaire.

G. Planté (1), qui a réalisé le premier accumulateur, a reconnu que le courant primaire engendrait une action chimique sur les lames de plomb, la lame positive s'oxydant à l'état de peroxyde, et la lame négative, primitivement oxydée superficiellement, se réduisant en plomb métallique.

Il attribue à la décharge une action chimique inverse: oxydation de la lame négative et réduction de la lame positive; mais il ne définit pas exactement le degré de ces deux actions; il admet cependant que la première peut aller jusqu'au peroxyde, et la deuxième jusqu'au plomb métallique.

C. Faure, à qui on doit les premiers accumulateurs à formation hétérogène (1880), étudia également les réactions chimiques de ceux-ci et, après de nombreuses analyses, il trouva, tout comme Planté, que le phénomène se traduisait en somme par un simple transport d'oxygène dans des sens opposés selon qu'on a affaire à la charge ou à la décharge.

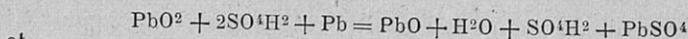
Mais Faure est plus explicite, et il détermine le degré d'oxydation auquel arrivent les électrodes après la décharge. D'après lui, le plomb réduit s'oxyde en  $Pb^2O$ , tandis que le peroxyde se réduit en  $Pb^2O^3$ , l'équation de la décharge étant la suivante:



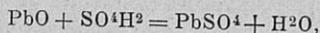
Vers 1882, Gladstone et Tribe publièrent une série de recherches sur la question. Ils démontrèrent que, quel que soit le type de plaques, plaques Planté à formation autogène ou plaques Faure à formation hétérogène, celles-ci sont ramenées par la charge à l'état de peroxyde pour la positive et de plomb métallique pour la négative.

A la décharge, ils trouvent qu'il se forme du sulfate aux deux électrodes et traduisent la réaction par les deux équations successives:

(1) *Recherches sur l'électricité*; Gaston PLANTÉ, 1879.



et



une nouvelle charge ayant ensuite pour effet de ramener à l'état de peroxyde le sulfate de la positive et à celui de plomb métallique le sulfate de la négative.

De plus, dans le cas de décharges rapides, l'analyse leur montre que le plomb de la négative ne se convertit pas entièrement à l'état de sulfate, mais aussi partiellement en peroxyde provenant sans doute de l'oxydation du sulfate formé par l'oxygène qui se dégage rapidement.

L'oxydation du sulfate pendant la charge fut bien admise; mais il n'en fut pas de même de sa réduction en plomb métallique que ne purent obtenir le D<sup>r</sup> Olivier Lodge et sir William Thomson.

Différents auteurs cependant se rallient à cette nouvelle théorie de la double sulfatation; parmi eux, le D<sup>r</sup> Aron (1), qui établit que la peroxydation du sulfate à la charge ne peut se produire que lorsque celui-ci est en contact avec le plomb; puis A. Crova et P. Garbe (2), qui observent que la variation de densité de l'électrolyte correspond sensiblement à l'hypothèse de la double sulfatation. Frankland (3), dans sa « Contribution à la théorie chimique des piles secondaires », admet également la double sulfatation et trouve que l'électrolyse agit sur un acide sulfurique hexabasique  $\text{SO}^6\text{H}^6$ .

Après une étude thermo-chimique sur l'accumulateur, Tscheltzow (4) se rallie aussi à la théorie de la double sulfatation, qui s'accorde le mieux avec la force électromotrice mesurée.

Cette hypothèse est encore vérifiée par Gérard (5), à Liège, qui mesure la variation de poids des électrodes.

En revanche, Parbaky et Schenek (6) n'obtiennent comme moyenne d'un grand nombre d'expériences que 2,24 grammes.  $\text{SO}^4\text{H}^2$  engagé par amp-h, alors que la théorie devrait donner 3,6 grammes.

S. Drzewiecki (7) met en doute que l'accumulateur chargé se com-

(1) Conférence à la Société électrotechnique de Berlin, 1883.

(2) Note communiquée à l'Académie des Sciences par FAYE, 25 mai et 20 juillet 1885.

(3) *Proceedings of the Royal Society*, n<sup>o</sup> 224, 1883.

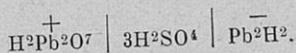
(4) Note présentée à l'Académie des Sciences par BERTHELOT, 8 juin 1885.

(5) *Lumière électrique*, t. XXVII, p. 387.

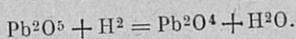
(6) *Lumière électrique*, t. XXVIII, p. 295.

(7) *Bulletin de la Société internationale des Electriciens*, t. VI, p. 414.

pose de peroxyde de plomb à la positive et de plomb spongieux à la négative. Il combat la théorie de la double sulfatation et émet l'hypothèse suivante : la positive non chargée serait un anhydride plombique  $Pb^2O^5$ , que la charge transforme en acide perplombique  $Pb^2O^7H^2$  ; à la négative,  $H^2$  s'unirait au plomb spongieux soit sous forme d'hydruure  $Pb^2H^2$ , soit sous forme d'occlusion. L'accumulateur chargé se présenterait alors sous la forme

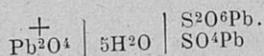


Pendant la décharge,  $H^2O^2$  se détacherait au positif, libérant ainsi  $Pb^2O^5$ ;  $H^2O^2$  se dédoublant à son tour, l'hydrogène réduirait l'anhydride plombique d'après l'équation



Au pôle négatif,  $O$  s'unirait à  $H^2$  de  $Pb^2H^2$  et les  $2Pb$  libres passeraient l'un à l'état d'hyposulfate  $S^2O^6Pb$  et l'autre à l'état de sulfate  $SO^4Pb$ .

L'accumulateur déchargé pourrait ainsi être représenté par



J. Swinburne (1) soutient qu'il se forme du sulfate de plomb aux deux électrodes et que cette formation est cause de l'action de l'accumulateur et non une action secondaire, c'est-à-dire qu'il n'y aurait pas formation intermédiaire de  $Pb O$ .

En 1890, Gladstone et Hibbert (2) viennent apporter un solide appui à la théorie de la double sulfatation; ils expliquent ainsi notamment les variations qui se produisent dans la concentration de l'acide pendant la charge, pendant le repos et pendant la décharge.

Ils donnent également l'explication des variations de la force électromotrice et de la résistance intérieure, et le rôle de la diffusion.

#### Théorie de Darrieus (1892).

Dans son « Essai de théorie chimique sur les accumulateurs électriques », G. Darrieus (3) repousse à priori la théorie et la double sulfatation, la formation d'un même corps aux deux électrodes lui pa-

(1) *Philosophical Magazine*, juillet 1891.

(2) *Philosophical Magazine*, 1890, p. 168.

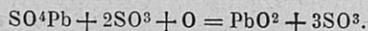
(3) Conférence faite à la Société Internationale des Électriciens, le 4 mai 1892.

raissant contraire aux lois de Faraday. Il étudie la constitution de l'accumulateur en procédant par analyse. Il trouve ainsi qu'à la fin de la charge la matière active positive est composée de peroxyde de plomb et d'un peu de sulfate imprégné d'acide persulfurique. La matière négative est du plomb spongieux, contenant un peu de sulfate et des traces d'hydrogène occlus. Dans l'électrolyte, il constate la présence d'acide persulfurique en plus grande quantité vers l'électrode positive.

A la fin de la décharge, la matière positive renferme un mélange de peroxyde, d'oxyde et de sulfate, ce dernier n'étant pas fonction du nombre d'ampères-heure débités. La matière négative déchargée renferme une proportion de sulfate de plomb en rapport avec les ampères-heure débités. Quant à l'électrolyte, il présente à la fin de la décharge une densité plus faible, et ne renferme plus sensiblement d'acide persulfurique.

Des résultats obtenus, Darrieus conclut que l'accumulateur agit comme une pile dans laquelle, au début, le métal brûlé serait l'hydrogène occlus et le dépolarisant l'acide persulfurique. Après ces réactions fugitives, la négative constituée par du plomb dans un état moléculaire spécial s'oxyderait en sous-oxyde  $Pb^2O$  décomposable spontanément en présence de l'acide sulfurique en sulfate de plomb et plomb métallique, pendant qu'à la positive l'action dépolarisante serait la réduction du peroxyde  $PbO^2$  en oxyde  $PbO$ , avec formation secondaire d'une petite quantité de sulfate de plomb due à une action locale entre le peroxyde et l'oxyde inférieur qui créent un couple dans l'acide sulfurique.

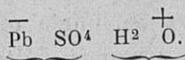
L'action de la charge serait, à la négative, une réduction du sulfate en plomb spongieux et acide sulfurique. A la positive, il y aurait formation d'acide persulfurique, indispensable pour transformer le sulfate en peroxyde, d'après l'équation



La théorie de Darrieus fut combattue l'année même de son apparition par Gladstone et Hibbert (1), qui contestent la présence de l'acide persulfurique et attribuent l'élévation de la force électromotrice fin charge à une augmentation de la concentration de l'acide sulfurique à la positive.

(1) Société des Ingénieurs-électriciens de Londres, 1892.

W.-H. Cooper (1) n'admet pas, comme le fait Darrieus, que le sulfate de plomb à l'électrode positive ne puisse résulter d'une action directe de l'acide sulfurique sur PbO, car il n'est pas permis d'identifier l'état de celui-ci dans l'accumulateur avec la litharge que prenait Darrieus pour démontrer la difficulté d'une sulfatation directe. Il n'est pas partisan non plus de la théorie de la double sulfatation et explique la formation d'une certaine quantité de sulfate de plomb à l'électrode positive en assimilant PbO aux deux pôles d'une pile, dont l'un est Pb et l'autre O. La formation de sulfate de plomb aurait lieu dans le fonctionnement de ce couple d'après le diagramme

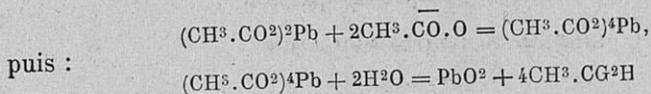


Elbs et Schœnner (2) combattent également la théorie de Darrieus en ce qui concerne le rôle de l'acide persulfurique. Ils démontrent que dans les conditions où sont placés les accumulateurs, il ne peut se former d'acide persulfurique, et que, même en admettant la production de celui-ci, son action serait nuisible, car une lame de plomb peroxydée se sulfate au contact de l'acide persulfurique, et il se dégage de l'oxygène.

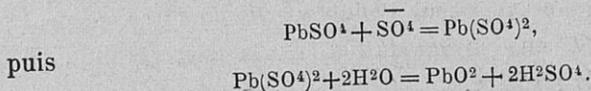
#### Théorie d'Elbs (1896).

Elbs, se basant sur les phénomènes qui accompagnent l'électrolyse de l'acétate de plomb, admet l'existence d'un sel de plomb tétravalent qui, par hydrolyse, donnerait du peroxyde. Il cherche ainsi à expliquer la transformation pendant la charge de PbSO<sup>4</sup> en PbO<sup>2</sup>.

Par électrolyse de l'acétate de plomb, on a :



Dans l'accumulateur, on aurait par analogie



(1) *The Electrician*, t. XXXV, p. 290.

(2) *Zeitschrift für Elektrochemie*, 1<sup>er</sup> février 1895.

La formation de  $\text{PbO}^2$  serait par conséquent secondaire, et, la réaction n'étant pas réversible, il y aurait, de ce fait, perte d'énergie libre.

A l'appui de cette théorie, on peut ajouter la connaissance de toute une série de sels de plomb tétravalents. Ces sels se forment à l'anode et se décomposent plus ou moins vite, suivant les circonstances, en bioxyde de plomb et acide libre.

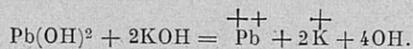
Parmi ces sels, on peut mentionner  $(\text{AzH}^4)^2 \text{PbCl}_6$ , obtenu par Fœrster en électrolysant un mélange d'acide chlorhydrique, de chlorure de plomb et de chlorure d'ammonium; la découverte des sels doubles  $(\text{AzH}^4)^2 \text{Pb} (\text{SO}^4)^3$  et  $\text{K}^2\text{Pb} (\text{SO}^4)^3$  et du sulfate  $\text{Pb} (\text{SO}^4)^2$ , sel blanc qui se décompose aussitôt en présence de l'eau, en donnant du peroxyde de plomb. Les sels doubles sont jaunes, et leur décomposition est graduelle.

A la décharge de l'accumulateur, Elbs considère le peroxyde de la positive comme un dépolarisant qui se réduit régulièrement en formant de l'oxyde de plomb et divers sulfates basiques qui ne se convertissent que peu à peu en sulfate ordinaire. A la négative, au contraire, le sulfate de plomb se produit directement. Cette différence d'action proviendrait de l'appauvrissement pendant la décharge de l'acide sulfurique imprégnant la positive.

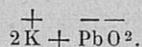
#### Théorie de Liebenow (1896).

Cette théorie s'appuie sur une décomposition entièrement réversible. Liebenow admet l'existence des ions  $\text{PbO}^2$  dans l'électrolyte de l'accumulateur.

On sait qu'en solution alcaline, les solutions plombeuses se dissocient de la façon suivante :

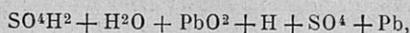


Les solutions plombiques fourniraient les ions

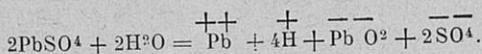


Loeb a également démontré la formation de ces ions par dissociation des sels organiques.

En admettant cette même possibilité en solution acide, on peut supposer qu'à la charge les électrodes sont constituées de  $\text{SO}^4 \text{Pb}$ , et l'électrolyte de

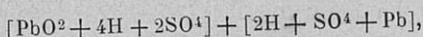


ces quatre derniers à l'état d'ions dissociés d'après le schéma

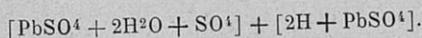


Les ions  $\text{PbO}^2$  se déchargent sur l'anode et les ions  $\text{Pb}$  sur la cathode en formant du peroxyde et du plomb spongieux, pendant que  $\text{SO}^4\text{Pb}$  restitue les ions  $\text{PbO}^2$  et  $\text{Pb}$  d'après la réaction ci-dessus.

Au commencement de la décharge, on aurait



où les H sont les ions positifs et  $\text{SO}^4$  les ions négatifs, et à la fin de la décharge



### Théorie de Le Blanc.

Le Blanc admet la tétravalence des ions  $\text{Pb}$ .

Celle-ci a été démontrée par Tower pour le manganèse, en solution sulfurique  $\text{MnO}^2$  se décomposant en 1 Mn et 4 ions OH. Le Blanc admet qu'il doit en être de même pour le peroxyde de plomb.

Les ions tétravalents céderaient aux électrodes la moitié de leur charge, et redevenus bivalents s'uniraient à  $\text{SO}^4$  pour former  $\text{SO}^4\text{Pb}$ , pendant que les ions OH formeraient  $\text{H}_2\text{O}$  avec les ions H de l'acide sulfurique dissocié.

A l'électrode négative, le plomb métallique se convertirait en ions bivalents se combinant directement aux ions  $\text{SO}^4$ .

A la charge, les ions bivalents du sulfate à l'anode passeraient à l'état d'ions tétravalents formant avec les ions  $4\text{OH}$  l'hydrate respectif de  $\text{PbO}^2$ . A la cathode, les ions de  $\text{Pb}$  bivalents passeraient directement à l'état de plomb métallique.

### Théorie de Nernst.

Dans son ouvrage *Die elektromotrische Wirksamkeit der Ionen*, le Dr Walther Nernst calcule la force électromotrice régnante entre deux solutions du même électrolyte d'après les pressions osmotiques  $p_1$  et  $p_2$  de chacune des solutions et les vitesses de déplacement  $u$  et  $v$  de l'anion et du cation. Il obtient ainsi (1)

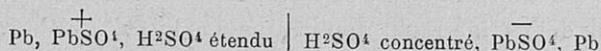
$$E_1 - E_2 = \frac{0,860 \text{ T}}{2} \frac{u - v}{u + v} \log_{\text{nép.}} \frac{p_1}{p_2} 10^{-4},$$

(1) Pour la démonstration de cette formule, voir l'*Éclairage Électrique*, t. XXIII, p. 452.

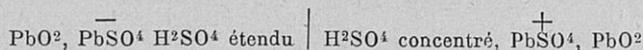
T étant la température absolue et la force électromotrice étant exprimée en volts.

En appliquant cette équation à l'accumulateur au plomb, M. Martin Mugdan (1) détermine théoriquement les différences de force électromotrice de deux accumulateurs dont l'électrolyte a une concentration différente.

Se plaçant dans l'hypothèse de la double sulfatation, il étudie ainsi les deux chaînes de concentration :



et



et trouve pour la première

$$E_{\text{Pb}} = -3 \frac{u}{u+v} \cdot \frac{0,860}{2} \cdot 10^{-4} \cdot \log_{\text{nép.}} \frac{p_1}{p_2}$$

et pour la deuxième

$$E_{\text{PbO}_2} = 3 \cdot 0,860 \cdot 10^{-4} T \left[ \frac{1}{2} \left( 2 - \frac{u}{u+v} \right) \log_{\text{nép.}} \frac{p_1}{p_2} + 0,018 (p_1 - p_2) \right].$$

Ces deux équations furent vérifiées expérimentalement par M. Mugdan qui mesura la force électromotrice entre solutions de différentes dilutions à l'aide d'un millivoltmètre de précision Siemens et Halske. En calculant d'autre part celle-ci d'après les équations pour la température 17°C., en faisant  $\frac{u}{u+v} = 0,85$ , chiffre moyen trouvé pour les concentrations 2 à 5 %, on trouve entre les deux valeurs observées et mesurées une concordance remarquable pour les solutions étendues, pour lesquelles uniquement d'ailleurs les équations sont valables.

#### Théorie de Dolezalek.

S'appuyant sur l'hypothèse de la double sulfatation et sur la réversibilité complète du processus de l'accumulateur, Dolezalek met en opposition deux éléments A et B de concentration différente et il mesure par le calcul les différences de force électromotrice. Il suppose pour cela que la transformation des substances solides  $\text{PbO}_2$ , Pb

(1) *Zeitschrift für Elektrochemie*, t. VI, p. 309-320, et *Éclairage Électrique*, t. XXIII, p. 153.

et  $\text{PbSO}_4$  se fait en sens inverse par quantités égales dans les deux éléments, l'énergie nécessaire à la production du courant étant fournie entièrement par le transport de  $\text{SO}_4\text{H}^2$  de A (plus concentré) vers B, et de  $\text{H}_2\text{O}$  de B vers A. En appelant F le travail ainsi produit, et  $\Delta E$  la différence entre les forces électromotrices des éléments A et B, on a évidemment

$$F = \Delta E.96450 \text{ joules,}$$

d'où on peut déduire  $\Delta E$  si on connaît F.

Dolezalek détermine F par application des lois de la thermodynamique et de la loi de Raoult-Van t'Hoff et il arrive à l'équation suivante (1) :

$$\Delta E = 0,198.10^{-3}\nu T \left[ \log \frac{c_2}{c_1} + 0,009 (c_2 - c_1) \right],$$

dans laquelle  $\nu$  est le facteur de dissociation de l'acide sulfurique ( $\nu = 2,22$  pour l'acide normal à  $0^\circ\text{C}$ ).

T est la température absolue et  $C_1$  et  $C_2$  les deux concentrations différentes.

Connaissant avec précision la valeur (1.896 volt) donnée par la force électromotrice par l'acide normal, on obtient, pour la force électromotrice  $E_c$  due à une concentration  $c$  quelconque, l'équation simple :

$$E_c = 1,895 + 0,120 \log c + 0,001 c,$$

équation que Dolezalek a vérifiée en comparant les valeurs ainsi calculées aux valeurs observées qu'il a trouvées très sensiblement concordantes.

Pour expliquer la contradiction qu'il y a entre sa théorie qui suppose une réversibilité complète et le fait que la force électromotrice d'un accumulateur est toujours plus grande en charge qu'en décharge, Dolezalek s'appuie sur des propriétés mécaniques de l'accumulateur. De même que Gladstone et Hibbert, il admet que les variations de force électromotrice sont dues aux variations de la concentration de l'acide dans les pores mêmes de la matière active ; mais contrairement à ces derniers auteurs, il estime que dans le rétablissement de l'homogénéité de concentration, le rôle de la diffusion est faible en raison des difficultés que celle-ci rencontre dans les canaux si étroits de la matière. Bien plus actifs, au contraire,

(1) *Wied. Ann.*, t. LXV, pp. 894-916, et *Éclairage Électrique*, t. XVII, p. 490. *Zeitschrift für Elektrochemie*, 25 mai 1899, p. 533-539, et *Éclairage Électrique*, t. XXIII, p. 499.

seraient d'après lui les courants électriques de concentration qui se formeraient dans la matière active conductrice en contact avec des solutions sulfuriques de concentrations inégales, et qui, d'après la théorie énoncée ici, transporterait l'acide à travers la matière active.

### Conclusions.

En résumé, dans l'état actuel de nos connaissances, on doit considérer l'accumulateur comme un couple réversible constitué fin charge par du peroxyde de plomb à l'électrode positive et du plomb spongieux à l'électrode négative. La variation de la force électromotrice peut être attribuée à deux causes : variation de la concentration de l'acide dans les pores de la matière active et formation, à la fin de la charge, de traces d'acide persulfurique ; la première cause produisant les effets les plus considérables à la positive, puisque l'électrolyse amène  $\text{SO}_4$  à la positive pendant la charge et à la négative pendant la décharge, ce qui tend à régulariser la concentration à cette dernière, tandis qu'à la positive elle est augmentée pendant la charge et diminuée pendant la décharge. La différence de potentiel aux bornes croît plus rapidement que la force électromotrice à la fin de la charge par suite d'une augmentation de la résistance intérieure due en grande partie au dégagement d'hydrogène à la négative.

A la fin de la décharge, la plaque négative renferme un mélange de plomb spongieux et de sulfate de plomb, ce dernier correspondant exactement au nombre d'ampères-heure débités. A l'électrode positive, on trouve du peroxyde non composé de l'oxyde et du sulfate, la proportion de ce dernier pouvant se rapprocher plus ou moins, selon les cas, de la quantité théorique. A ce point de vue, il peut y avoir différence d'action entre les positives à grande surface dont la matière active est en couche très mince et les positives empâtées dont la matière active travaille en profondeur. Si on ajoute à cette cause l'influence de la densité de courant, on peut s'expliquer ainsi les observations contradictoires des différents auteurs.

Aussi croyons-nous que si la formule la plus générale représentant le processus chimique de l'accumulateur au plomb est



qu'il faut lire de gauche à droite pour la décharge et de droite à gauche pour la charge, il faut bien se garder de la considérer comme absolue, et ne la prendre comme rigoureuse que pour des courants très petits.

Ainsi seulement peuvent être conciliées les observations indéniables de nombreux auteurs et les nouvelles théories de Nernst et Dolezalek qui ne se rapportent qu'à des courants très faibles.

Il reste à expliquer maintenant la transformation de  $\text{SO}^+\text{Pb}$  en  $\text{PbO}^2$  à la positive pendant la charge, et aussi la perte d'énergie dans l'accumulateur dont la réversibilité n'est pas parfaite, ainsi qu'on le sait. On se trouve ici en présence de deux explications principales : dans la première, celle de Liebenow, des ions  $\text{PbO}^2$  engendrés par hydrolyse du sulfate se transformeraient directement en peroxyde et il n'y aurait pas, dans cette transformation, de perte d'énergie libre. Si, au contraire, on admet avec Elbs ou avec Darrius que la formation du peroxyde est secondaire et résulte par exemple d'une décomposition du sel instable  $\text{Pb}(\text{SO}^+)^2$ , on aura du même coup l'explication de la peroxydation du sulfate à la positive et celle de la perte d'énergie.

Dans la première hypothèse la perte d'énergie pourrait alors s'expliquer par les courants de concentration de Dolezalek.

Nous estimons ici qu'il est actuellement impossible de se rallier d'une façon exclusive à une théorie plutôt qu'à l'autre. L'existence des courants de concentration est indéniable et suffit, il est vrai, à expliquer la perte d'énergie. Mais les expériences de Dolezalek n'expliquent pas la peroxydation du sulfate à la positive et, de plus, ne sont pas d'une précision telle qu'on puisse rejeter à priori comme impossible une décomposition d'un sel instable à la positive, décomposition qui peut très bien d'ailleurs ne dégager qu'une faible quantité de chaleur.

---

## RECHERCHE DES FALSIFICATIONS DANS LES SUPERPHOSPHATES D'OS

par H. LASNE.

Suite (1).

### III. — Méthodes d'analyse.

Les déductions exposées dans le chapitre précédent tirent toute leur valeur de l'exactitude absolue des dosages : l'on s'exposerait à des appréciations fâcheusement erronées si l'on n'était pas d'abord assuré de la rigueur des méthodes.

Comme on le sait, la présence de l'acide phosphorique apporte une entrave au dosage d'un grand nombre de corps. Son élimination complète et exacte est tout au moins fort délicate. Le chapitre relatif à la séparation d'avec l'acide phosphorique est généralement peu développé dans les traités d'analyse. Aussi je pense qu'il est utile de compléter cet exposé par la description des méthodes qui, selon moi, doivent être préférées comme présentant les plus grandes garanties de vérité.

1° *Acide phosphorique*. — On doit, à mon avis, donner la préférence à la précipitation en phosphate ammoniaco-magnésien, avec pesée du pyrophosphate calciné.

Sans doute, la séparation préalable à l'état de phospho-molybdate conduit à des résultats exacts quand elle est bien pratiquée; mais, d'une part, la réalisation des conditions où la précipitation est complète est très délicate, et quand on recherche l'acide phosphorique dans la liqueur séparée, on en retrouve souvent; j'ai la conviction que l'emploi de cette méthode, appliquée à de fortes teneurs en acide phosphorique, cause des erreurs systématiques en défaut. Il faut la réserver, et dans ce cas elle rend de bons services, à la séparation de très petites quantités d'acide phosphorique en présence d'un grand excès de bases diverses. D'un autre côté, l'intermédiaire du phospho-molybdate est absolument inutile quand on s'entoure des précautions voulues pour la précipitation magnésienne, et par suite

(1) Voir *Rev. Phys. et Chim.*, 3<sup>e</sup> année, p. 493; 4<sup>e</sup> année, p. 105.

ne constitue plus qu'une complication sans aucun intérêt dans le cas où l'on veut peser du pyrophosphate.

Quant à la pesée du phospho-molybdate ou au dosage volumétrique du précipité, ces méthodes n'offrent aucune garantie d'exactitude, les auteurs qui ont étudié ces questions n'étant pas d'accord sur la composition du précipité, accord impossible d'ailleurs, cette composition étant variable. Ici encore la pesée du phospho-molybdate ne doit être pratiquée que pour des quantités très faibles d'acide phosphorique : alors elle rend possible le dosage approximatif à cause de la très faible teneur de ce composé en phosphore.

J'en arrive donc à la méthode que je crois préférable d'employer. Je l'ai vérifiée depuis de nombreuses années par l'analyse et la synthèse. Je ne reviendrai pas ici sur ces expériences qui ont été publiées au bulletin de la Société chimique.

Je rappellerai seulement les conclusions auxquelles je suis parvenu :

1° La composition du précipité obtenu dans les conditions qui seront précisées plus loin correspond exactement, après calcination, au pyrophosphate de magnésie. Dans les expériences synthétiques, on obtient *à moins de 1 millième près* le poids théorique.

2° Les plus petites quantités d'acide phosphorique sont précipitées : j'ai retrouvé 2/10 de milligramme d'acide phosphorique dans 200 cc. de liquide.

3° La présence des bases telles que la chaux, l'oxyde de fer, l'alumine, etc., ne fausse pas le résultat et, même quand elles sont en grand excès, elles n'amènent pas de surcharge ; il n'y en a pas dans le précipité.

4° La précipitation doit être opérée en présence d'un grand excès de magnésie ; la pratique, recommandée à tort, de dissoudre le précipité obtenu d'abord et de le précipiter une seconde fois par simple addition d'ammoniaque, est absolument vicieuse : dans ce cas, il reste simultanément en solution de l'acide phosphorique et de la magnésie, par suite d'une dissociation partielle.

5° La précipitation, comme on le sait, n'est pas instantanée. Par le repos, elle se complète en 3 ou 4 heures ; par l'agitation continue, au bout de 15 à 20'. Mais dans un cas et dans l'autre, le précipité n'a pas alors sa composition régulière. Il y a d'abord entraînement de phosphate trimagnésique qui se transforme lentement, au contact du citrate d'ammoniaque, en phosphate ammoniaco-magné-

sien : il faut 15 à 16 heures pour atteindre la limite. La pratique des précipitations rapides est donc entachée d'une erreur par surcharge, erreur faible, il est vrai, et acceptable par exemple dans les contrôles de fabrication, mais qu'on doit éviter, qu'il s'agisse soit de questions scientifiques, soit de transactions commerciales. Dans ces deux cas, la nécessité d'attendre du soir au lendemain matin pour effectuer la filtration n'apporte d'ailleurs aucune gêne.

6° Le chlorhydrate d'ammoniaque, recommandé par erreur, dans le cas où il n'y a pas de bases à maintenir en solution, au lieu du citrate, n'amène que beaucoup plus lentement la transformation complète du phosphate trimagnésique en phosphate ammoniaco-magnésien, et ce fait cause généralement une surcharge. L'observation s'applique surtout au cas où l'on veut précipiter le phospho-molybdate redissous dans l'ammoniaque étendue. Cette surcharge a pu parfois masquer la perte due à la méthode même et faire croire à une exactitude qui n'était obtenue qu'à la faveur d'une compensation.

7° La présence dans la solution de la silice et des fluosilicates fausse le dosage, la silice se précipitant et amenant une surcharge. Aussi faut-il, par évaporation à sec en présence de l'acide chlorhydrique, éliminer cette cause d'erreur. Ce sont là, d'ailleurs, les seuls corps qui puissent entraver le dosage dans la pratique courante.

En résumé, la méthode qui consiste à peser le pyrophosphate de magnésie atteint une exactitude rigoureuse. Une fois le phosphate ammoniaco-magnésien obtenu à l'état de pureté, il n'y a aucun intérêt à le dissoudre pour le doser à l'urane : cette méthode n'a d'utilité que dans le cas où le précipité contient de la silice, ce qu'on doit éviter ; il a alors un aspect floconneux. Il est clair que la calcination et la pesée offrent de bien plus grandes garanties de certitude et de précision.

J'indique brièvement les conditions pratiques qui assurent la rigueur du dosage :

1° *Liquueur de citrate d'ammoniaque.* — Ajouter progressivement à 400 grammes d'acide citrique de l'ammoniaque concentrée jusqu'à alcalinité. Après refroidissement, compléter le volume de 1 litre avec de l'ammoniaque concentrée.

2° *Chlorure de magnésium ammoniacal.* — Mélanger les solutions de 120 grammes de chlorure de magnésium et 100 grammes de chlorhydrate d'ammoniaque ; ajouter 300 cc. d'ammoniaque concentrée

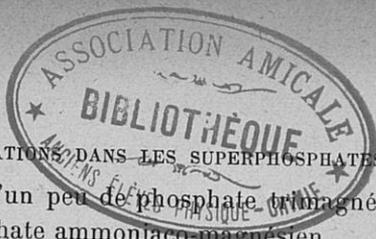
et compléter le volume de 1 litre. Laisser reposer au moins huit jours et filtrer. On peut aussi partir de 20 grammes de magnésie calcinée ou 42 grammes de carbonate de magnésie, en les dissolvant dans l'acide chlorhydrique et achevant comme il est indiqué ci-dessus.

On opérera sur une quantité d'acide phosphorique de 0 gr. 20, au plus, c'est-à-dire qu'on prendra 0 gr. 50 de phosphate ou 1 gramme de superphosphate. On ajoute de l'acide chlorhydrique et on évapore à sec au bain de sable, en évitant les pertes par projection; on élève à la fin la température jusque vers 150°. On reprend par l'acide chlorhydrique et on maintient une demi-heure à une température voisine de 100°. On filtre et on lave. On peut également prendre un poids plus grand, soit 1 gr. 25 par exemple, opérer de même, introduire le tout dans une fiole de 125 et prélever, après filtration dans des vases secs, 50 ou 100 cc. du liquide clair. Je recommande plutôt la première méthode qui évite les causes d'erreurs inhérentes au jaugeage des vases gradués.

On ajoute 25 cc. de citrate d'ammoniaque, 60 ou 75 cc. d'ammoniaque à 22°, suivant que le volume primitif est de 50 ou de 100 cc., enfin 20 cc. de chlorure de magnésium ammoniacal. On agite jusqu'à ce que le trouble se déclare franchement. On couvre le vase et on laisse déposer jusqu'au lendemain. On filtre en décantant d'abord le liquide clair, puis faisant passer le précipité sur le filtre, avec de l'eau ammoniacale (1/3 d'ammoniaque à 22°, 2/3 d'eau distillée). On nettoie le verre au moyen d'une baguette munie d'un bout de caoutchouc et on lave six fois avec de l'eau ammoniacale en laissant chaque fois le filtre se vider complètement. On sèche à l'étuve et on incinère dans une capsule de platine tarée. Le mieux est d'opérer à la moufle à la température de 1100° environ. Au bunsen on n'arrive pas à une incinération complète. A défaut de moufle, il faut terminer par un chauffage de quelques instants au chalumeau. Le poids du pyrophosphate après défalcation des cendres du filtre, multiplié par 0,63964, donne le poids d'acide phosphorique : c'est le chiffre théorique exactement vérifié par les expériences synthétiques.

*Observations.* — L'évaporation à sec a pour but d'insolubiliser la silice. Elle est donc inutile quand la substance à analyser n'en contient pas. Mais, dans l'incertitude, il vaut toujours mieux y recourir.

La quantité d'acide citrique s'élève à 40 fois environ le poids des bases à maintenir en solution. Cet excès a également pour effet de



RECHERCHE DES FALSIFICATIONS DANS LES SUPERPHOSPHATES D'OS 401  
hâter la transformation d'un peu de phosphate trimagnésique, précipité au début, en phosphate ammoniaco-magnésien.

La magnésie se trouve en grand excès, pour assurer, dans tous les cas, une bonne précipitation.

Les liqueurs doivent contenir, à l'état libre, une quantité d'ammoniaque qui, évaluée en solution à 22°, représente 1/3 du volume total. Il en est de même de l'eau de lavage. Ce n'est qu'avec cette concentration qu'on peut être certain de l'insolubilité absolue du phosphate ammoniaco-magnésien.

Il est bien évident qu'il suffit de conserver la proportionnalité, tant en poids qu'en volumes, pour réaliser les conditions de précipitation exacte, même en faisant varier dans des limites aussi larges que l'on voudra le poids de la prise d'essai; ainsi, comme je l'ai déjà fait remarquer, avec les mêmes quantités absolues de réactifs, les plus faibles traces d'acide phosphorique sont intégralement et régulièrement précipitées, et c'est par erreur que le contraire a pu être indiqué: il est de toute évidence que si ce cas se présente, il y a néanmoins tout intérêt à réduire le plus possible le poids des réactifs et les volumes de liquide, en conservant la proportionnalité.

*Dosage de la chaux.*

On peut employer l'une des deux méthodes suivantes :

1° Opérer sur 0,50 de phosphate ou 1 gramme de superphosphate. Dissoudre, évaporer à sec et reprendre par l'acide chlorhydrique. Filtrer. Neutraliser la solution par l'ammoniaque jusqu'à commencement de précipité persistant, et ajouter goutte à goutte de l'acide chlorhydrique au 1/10 jusqu'à ce que la liqueur, s'éclaircissant progressivement, arrive à la limpidité parfaite. Ce point doit être obtenu avec une grande exactitude. On ajoute alors un excès d'oxalate d'ammoniaque, soit 50 cc. d'une solution à 40 grammes par litre, on fait bouillir et on filtre après repos et refroidissement. On calcine et on pèse successivement en carbonate de chaux et en chaux caustique.

Ce procédé, d'exécution simple, n'est pas d'une exactitude absolument rigoureuse et on ne peut s'en contenter dans les expériences précises, parce que, d'une part, il y a un peu de phosphate entraîné dans le précipité d'oxalate et que, de l'autre, il reste une trace de chaux en solution.

On doit donc redissoudre la chaux dans l'acide chlorhydrique et précipiter la solution par l'ammoniaque, ajoutée sans excès, en présence du chlorhydrate d'ammoniaque. Ce nouveau précipité, recueilli,

calciné et pesé, est retranché du poids d'abord obtenu : il est conservé.

La solution séparée de l'oxalate est aussi précipitée par l'ammoniaque. Le précipité ainsi obtenu est redissous en même temps que le précédent, amené en solution nitrique et débarrassé d'acide phosphorique par le nitro-molybdate. On précipite alors les sesquioxydes par l'ammoniaque, puis dans la liqueur filtrée la chaux par l'oxalate d'ammoniaque après l'avoir rendue fortement ammoniacale. On calcine l'oxalate et on pèse successivement en carbonate et en chaux caustique.

Ce nouveau poids est ajouté à la différence précédemment obtenue, et le dosage rendu absolument rigoureux. Cela complique beaucoup les opérations.

2<sup>e</sup> Méthode. — On évapore la solution chlorhydrique additionnée de 5 cc. d'acide sulfurique jusqu'à commencement de fumées blanches. Après refroidissement, on étend de 25 cc. d'eau environ, puis on ajoute 75 cc. d'alcool à 95°. On abandonne au repos pendant 3 ou 4 heures. La chaux se précipite à l'état de sulfate; l'acide phosphorique et les sesquioxydes restent en solution; quant aux autres protoxydes (magnésie, manganèse), ils se partagent entre la solution et le précipité. On ne peut donc peser ce dernier, qu'il faut redissoudre, après lavage à l'alcool à 90°, dans l'acide chlorhydrique étendu et, après neutralisation par l'ammoniaque, précipiter à l'état d'oxalate. Cette méthode est rigoureusement exacte.

*Alumine, oxyde de fer.* — Le dosage de l'alumine est des plus importants. J'ai donné dans le bulletin de la Société chimique une méthode qui permet de doser d'une manière tout à fait exacte l'alumine en présence de l'acide phosphorique. Cette méthode s'applique aux os et aux produits qui en dérivent. Mais en raison de la très faible teneur de ces produits en alumine, les opérations du début doivent subir quelques variantes afin de réunir d'abord l'alumine dans un précipité de poids relativement réduit. C'est ainsi que j'ai dû, pour doser avec certitude l'alumine dans les os purs, partir de 125 grammes. Pour les superphosphates d'os, il suffit de peser une prise d'essai de 12 gr. 50 : avec ce poids on obtient une sensibilité suffisante.

On dissout dans l'acide chlorhydrique, après avoir préalablement calciné, ce qui d'ailleurs n'est pas indispensable.

Dans le cas où la calcination n'a pas été faite, on ajoute à la solu-

tion chlorhydrique concentrée du chlorate de potasse par petites portions jusqu'à ce que la liqueur brune s'éclaircisse. On filtre, on ajoute environ 20 grammes de chlorhydrate d'ammoniaque, on étend au moins à 750 centigrammes, puis on ajoute avec précaution de l'ammoniaque jusqu'à trouble persistant, point qu'on atteint exactement, puis qu'on dépasse par l'addition de 10 cc. d'ammoniaque étendue à 1/10. Le précipité qui se forme, après agitation et dépôt, contient la totalité des sesquioxydes, à l'état de phosphates mélangés d'un grand excès de phosphate de chaux, soit environ 1 gramme de ce dernier. Les phosphates, en effet, se précipitent, par neutralisation progressive, dans l'ordre suivant : phosphate de sesquioxyde de fer, d'alumine, de chaux ; mais ces réactions chevauchent l'une sur l'autre : ce ne sont pas des séparations, mais des fractionnements ; il faut précipiter une quantité relativement grande de chaux pour obtenir la totalité de l'alumine.

Il est évident qu'on peut atteindre le même but par d'autres moyens, par exemple en suivant la méthode à l'alcool indiquée à propos du dosage de la chaux, chassant l'alcool par évaporation et précipitant par l'ammoniaque la liqueur obtenue ; mais ce procédé s'applique difficilement à une forte prise d'essai.

Le précipité est recueilli et lavé sommairement, puis dissous dans l'acide chlorhydrique. Comme il peut contenir de la silice, il est nécessaire d'évaporer à sec et de reprendre par 15 cc. environ d'acide à 10 % qu'on chauffe quelque temps, on étend d'eau et on filtre. Sur la liqueur filtrée, on pratique le dosage de l'alumine tel que je l'ai décrit pour les phosphates.

Pour cela on dissout 5 grammes de soude caustique *pure* (1) dans 10 cc. d'eau, on ajoute 10 cc. de phosphate de soude à 10 %, puis la liqueur contenant l'alumine ; ces opérations se font dans une *capsule en nickel*. On maintient vers 100° pendant 1 heure.

On transvase dans une fiole de 250 cc. où s'achève le refroidissement, on complète le volume, et on filtre dans des vases secs, sans laver le précipité de phosphate de chaux et d'oxyde de fer. On prélève 200 cc. de liqueur filtrée, on ajoute 3 grammes environ de chlorhydrate d'ammoniaque, puis de l'acide chlorhydrique jusqu'à éclaircir la liqueur, enfin de l'ammoniaque au 1/10 jusqu'à *très léger* excès. On

(1) Cette soude doit être préparée soit par le sodium, soit par le sulfate pur et la baryte.

fait bouillir quelques instants. Après dépôt, on décante sur un filtre et on lave une fois seulement, puis on dissout le précipité sur le filtre, au moyen d'acide chlorhydrique à 1/10, et on lave en recueillant le liquide dans la fiole où l'on a opéré la précipitation. On ajoute à cette solution 3 cc. 1/2 de phosphate d'ammoniaque à 10 %, puis de l'ammoniaque jusqu'à léger précipité qu'on redissout exactement dans l'acide chlorhydrique étendu. On amène le volume à 250 cc. environ, et on ajoute environ 1 gr. 5 d'hyposulfite d'ammoniaque. On fait bouillir 1/2 heure ou 1 heure. Dans le premier cas, on ajoute quelques gouttes d'acétate d'ammoniaque qui, au besoin, compléterait la précipitation, précaution généralement inutile. On filtre, lave, calcine et pèse. Le produit obtenu dans ces conditions a exactement la composition du phosphate neutre, c'est-à-dire qu'on calcule l'alumine en multipliant son poids par 0,418; comme on a opéré finalement sur 10 grammes, il suffit de multiplier par 10 pour obtenir le pourcentage. Les résultats sont d'une exactitude rigoureuse si l'on suit ces indications à la lettre.

Pour le dosage du *sesquioxyde de fer*, il est avantageux de reprendre le précipité obtenu par la soude caustique, qui le contient en totalité. On place le filtre dans une capsule, et on le dissout au moyen d'acide chlorhydrique étendu avec lequel on rince d'abord la fiole de 250. Après dissolution, on filtre et on lave dans un vase conique jusqu'au volume de 250 à 300 cc. On ajoute un excès de permanganate concentré, ce qui a pour but de détruire les matières organiques, puis on fait bouillir et l'on additionne de 10 cc. d'acide chlorhydrique concentré, en continuant l'ébullition jusqu'à disparition de la teinte rouge. Après refroidissement, on ajoute un excès de zinc pur, on bouche imparfaitement et on laisse réagir jusqu'au lendemain. On décante et on lave le zinc en excès, on ajoute 3 ou 4 cc. d'acide chlorhydrique à 1/10 et on titre au permanganate à 2 gr. 5 par litre.

Dans ces conditions, le dosage au permanganate est parfaitement exact, même en présence de l'acide chlorhydrique, parce que, d'un côté, l'acidité de la liqueur est très faible et que, de l'autre, cette liqueur contient un protosel de manganèse.

Quoiqu'elle ne s'applique pas ici, je crois devoir ajouter une observation relative à l'influence des nitrates qui faussent complètement le dosage, l'action du zinc donnant des produits réducteurs, soit azotites, soit même hydroxylamine. C'est ainsi qu'on ne peut pas doser le fer au permanganate dans la dissolution du précipité obtenu par

l'ammoniaque si la solution primitive contenait de l'acide nitrique, même en très faible proportion. Le précipité entraîne assez de nitrate basique pour que les résultats n'aient aucun rapport avec la vérité. C'est là une observation qui ne me paraît pas avoir été mise en lumière et à laquelle il faut avoir égard, car on pourrait, n'étant pas prévenu, commettre de graves erreurs.

La place me manque pour achever ce sujet, ce qui m'oblige à remettre à un prochain article les détails relatifs aux autres dosages, notamment en ce qui concerne le fluor et l'acide titanique.

---

## CONGRÈS INTERNATIONAL DE PHYSIQUE

6-12 AOUT 1900

par M. C. CHÈNEVEAU

Jamais succès ne fut plus mérité que celui qui a couronné les efforts du comité d'organisation du Congrès international de Physique. Depuis longtemps, sans bruit et avec un zèle infatigable, les secrétaires, MM. L. Poincaré et Ch.-Ed. Guillaume, préparaient un travail important destiné à mettre en lumière la part considérable apportée par la Physique contemporaine à l'évolution de la science.

Dans son discours inaugural (1), M. Cornu, président de la Société de Physique, définit le but de ce Congrès. Parlant des rapports concernant les diverses branches de la physique que les savants de tous les pays ont rédigés, il dit que « ces mémoires, au nombre d'environ quatre-vingts, constituent l'œuvre capitale, le trait caractéristique du Congrès.

« Bien loin de ressembler à des compilations superficielles, ce sont des œuvres originales, écrites, sur chaque sujet, par les maîtres les plus compétents, œuvres à la fois concises et profondes « en lesquelles », comme parle Descartes, « ils ne nous découvrent que les « meilleures de leurs pensées ». Ainsi se trouve d'ores et déjà constitué un véritable mouvement scientifique, qui fera époque et qui assure à

(1) Ce discours a paru, *in extenso*, dans la *Revue générale des Sciences*, 11<sup>e</sup> année, n<sup>o</sup> 15, p. 919.

notre Congrès un souvenir durable, un rôle important dans l'histoire du progrès de la philosophie naturelle à la fin du XIX<sup>e</sup> siècle ».

D'ailleurs, la phrase du célèbre auteur du *Discours de la Méthode* permet à M. Cornu de montrer que « l'esprit de Descartes plane sur la physique moderne et qu'il en est le flambeau : plus nous pénétrons dans la connaissance des phénomènes naturels, plus se développe et se précise l'audacieuse conception cartésienne relative au mécanisme de l'univers : « Il n'y a dans le monde physique que de la « matière et du mouvement » ».

Il serait puéril d'insister, après ces quelques extraits, sur l'intérêt que devaient présenter les réunions du Congrès de Physique et sur la trace ineffaçable qu'elles devaient laisser.

Nous ne pouvons mieux faire, pour donner une idée de l'importance des travaux accumulés, que d'en indiquer la liste complète en essayant de dégager, malheureusement trop sommairement, les points principaux traités dans chacun d'eux.

Le bureau du Congrès était ainsi composé :

*Président d'honneur* : Lord KELVIN.

*Président* : M. CORNU.

*Vice-présidents français* : MM. CAILLETET et H. POINCARÉ.

*Vice-présidents étrangers* : MM. EXNER, GRAHAM BELL, LANGLEY, RIGHI, sir ROBERTS AUSTEN, SCHWEDOFF, VAN DER WAALS, WARBURG.

*Secrétaire général français* : M. L. POINCARÉ.

*Secrétaire général étranger* : M. CH.-ED. GUILLAUME.

*Délégué principal du Congrès* : M. C.-M. GARIEL.

Sept sections se partageaient les mémoires à discuter, qui avaient été préalablement classés méthodiquement : sans nous préoccuper des changements advenus au cours des séances, c'est l'ordre des organisateurs que nous suivrons (1).

#### Section I. — Questions générales. — Mesures. — Unités. — Questions d'enseignement.

**Rapports entre la Physique expérimentale et la Physique mathématique.** — H. POINCARÉ.

Ce mémoire est une admirable page de philosophie. Montrant l'unité de

(1) Un certain nombre de rapports seulement ont été tirés à part pour le Congrès ; mais, pour tous, leur particularité avait été mise en évidence par MM. Poincaré et Guillaume dans un article paru dans la *Revue générale des Sciences* du 30 mai 1900. Tous ces mémoires réunis formeront 3 volumes édités chez Gauthier-Villars.

la nature, définissant le rôle de l'hypothèse, donnant l'origine de la physique mathématique, l'auteur indique la signification des théories physiques et l'état actuel de la science. « Si, dit-il, l'expérience est la source unique de la vérité, il ne suffit pas d'observer pour connaître. Une science n'est pas seulement une agglomération de faits. De ces faits observés, fondement de toute certitude, il s'agit de dégager la loi. Tel est le rôle de la Physique mathématique. »

**Précision des déterminations métrologiques. — BENOÎT.**

Rappelant la création du service international des Poids et Mesures, l'auteur indique comment sont disposés les étalons et les conditions auxquelles ils satisfont. Il montre que les mesures se font aujourd'hui à 1 ou 2 dixièmes de micron près, c'est-à-dire qu'en deux siècles la précision est devenue mille fois plus grande. Sont également étudiées la permanence des étalons avec le temps et la méthode interférentielle.

**Décisions concernant les unités et la nomenclature. — CH.-ED. GUILLAUME.**

Cette étude porte sur le système métrique, la définition des unités électriques : ohm, ampère et volt internationaux, l'unité de pression qui est la mégadyne par  $\text{cm}^2$ , la hauteur de mercure correspondant à la pression normale étant 75 cm. et la valeur de  $g$ ,  $980,75 \frac{\text{cm.}}{\text{sec.}^2}$ .

En radiométrie, l'auteur propose comme unité de puissance le watt.

L'échelle du spectre peut s'établir en divisant le spectre en régions, chaque région étant limitée par deux raies dont l'une a une longueur d'onde double de l'autre.

**Laboratoires nationaux. — PELLAT.**

Montrant la nécessité pour l'industrie de s'appuyer sur des données précises de laboratoires, l'auteur parle des laboratoires installés dans les divers pays pour réaliser ces conditions et venir en aide aux chercheurs.

**Déterminations métrologiques par les méthodes interférentielles. — MACÉ DE LÉPINAY.**

Il s'agit de la description des expériences de MM. Michelson et Benoît ainsi que de celles de l'auteur et de MM. Fabry et Pérot pour la détermination des étalons en fonction des longueurs d'ondes.

**Les échelles thermométriques. — CHAPPUIS.**

Étude et comparaison des thermomètres à air, à azote, à acide carbonique, à mercure, à alcool, toluène ou éthers de pétrole, à résistance électrique.

**Pyrométrie. — BARUS.**

Étude des effets de la chaleur qui peuvent servir à mesurer une température : dilatation des solides, liquides et gaz ; fusion, ébullition, viscosité des gaz, polarisation rotatoire, double réfraction, résistance électrique, thermo-électricité. L'auteur indique et décrit les diverses applications possibles.

**L'équivalent mécanique de la calorie.** — AMES.

D'après les meilleures expériences de Rowland, Griffiths, Schuster et Gannon, Callendar et Barnes, sa valeur à 15° serait  $4,187.10^7$  ergs.

**L'unité de chaleur.** — GRIFFITHS.

L'auteur propose que l'unité thermique soit définie comme la quantité de chaleur nécessaire pour élever un gramme d'eau de 15 à 16° C. (échelle du thermomètre à hydrogène); que la capacité calorifique admise pour un gramme d'eau comme internationale soit  $4,187.10^7$  et soit la même dans l'espace G à 100° C.

**L'étalon de force électromotrice.** — GOUY.

Comparaison entre la pile au cadmium, la pile Clark et les divers étalons. Voici les principaux chapitres de l'étude : Rôle des métaux purs et amalgames. Saturation de l'électrolyte et hydrates divers. Disposition des éléments, substances employées. Rôle de  $SO^4Hg^2$  au pôle +. Erreurs dues aux variations de température. Constance et concordance des éléments. Valeur de la force électromotrice.

**L'équivalent électrochimique de l'argent.** — LEDUC.

Détermination des intensités de courant par le voltamètre : chiffre le plus probable donnant le poids d'argent déposé par un coulomb.

**La constante de la gravitation.** — BOYS.

Discussion des expériences effectuées avec les balances de torsion ou les balances de chimistes à fléau. Les premières méthodes plus rigoureuses mènent à une valeur très voisine de 5,53.

**Etude des surfaces de niveau.** — EÖTVÖS.

Description d'un appareil qui permet cette étude à l'intérieur d'un laboratoire. Sa sensibilité est telle qu'il accuse de suite l'approche d'un mur et qu'on a pu déterminer la variation de niveau du Danube, à Varsovie, à 100 mètres du bord; une dénivellation du niveau de la mer de un mètre peut être mesurée.

**Pesanteur à la surface du globe.** — BOURGEOIS.

Résumé de l'ensemble des déterminations de la gravitation.

**Vitesse du son.** — VIOLLE.

Résumé des expériences diverses et des expériences de l'auteur et de M. Vautier, à Grenoble et à Paris, qui ont conduit à une valeur très voisine de 331 mètres par seconde, à 0° dans l'air libre et sec.

## Section II. — Physique mécanique et moléculaire.

**Statique des fluides.** — AMAGAT.

La statique des fluides est l'ensemble des lois exprimant pour divers états  $f(p, v, t)$ . L'étude expérimentale permet de traduire ainsi la loi des états correspondants. Etant donnés les réseaux de deux substances, tracés à échelles quelconques, on doit pouvoir rendre l'un des réseaux sem-

blable à l'autre par une extension ou un raccourcissement suivant l'un des axes.

**Statique des fluides (mélanges).** — VAN DER WAALS.

Étude sur la loi des phases coexistantes dans un mélange qui permet de déterminer la composition ou la densité d'un mélange quand on connaît la pression et la température.

**Constantes critiques.** — MATHIAS.

Étude des méthodes qui donnent 1, 2 ou 3 constantes critiques pour les corps homogènes, dont la pureté devrait être absolue pour avoir de bonnes déterminations.

**L'indice critique.** — PRINCE GALITZINE.

Détermination de l'indice de réfraction au point critique.

**Calorimétrie des fluides.** — BATTELLI.

Déterminations diverses, dont celles de l'auteur, des chaleurs spécifiques des fluides.

**Capillarité.** — VAN DER MESBRUGGHE.

Description d'expériences montrant l'élasticité des liquides développée par compression ou par traction et dans les deux cas du contact d'un solide et d'un liquide ou du contact de deux liquides.

**Rigidité des liquides.** — SCHWEDOFF.

Étude par la balance de torsion menant à cette conclusion que la rigidité et la viscosité peuvent exister indépendamment. Le frottement interne dépend de la vitesse de déformation. Le coefficient de frottement aux diverses vitesses de déformation, de même que l'étude optique, peut donc servir à déceler des traces de rigidité.

**Les solides sous pression.** — SPRING.

La matière paraît prendre sous forte pression la disposition atomique qui l'oblige au minimum de réaction contre les forces extérieures. L'auteur étudie successivement : la plasticité, l'élasticité sous forte pression (écrouissage), les transformations allotropiques, la soudure par compression, la diffusion, les réactions chimiques internes.

**La fusion et la cristallisation (d'après M. Tamman).** — WEINBERG.

Étude de la question : Existe-t-il une continuité absolue entre l'état liquide et l'état solide ? Il y a cependant des limites de cristallisation dont l'instabilité est fonction de la pression et de la température.

**Cristallisation à température constante.** — VAN 'T HOFF.

Étude théorique avec application à la formation des dépôts salins.

**Élasticité et symétrie des cristaux.** — VOIGT.

Voici les principaux chapitres de cette étude : Définition du tenseur et du triple tenseur. Composantes de la pression et de la déformation. Nomenclature des coefficients dans les formules d'élasticité. Résultats théoriques sur l'élasticité des cristaux.

**Déformation des solides.** — MESNAGER.

Étude des déformations élastiques et permanentes. Pour prévoir les déformations lentes d'un solide isotrope à une température donnée, il faut déterminer la cohésion, par la résistance à l'arrachement d'éprouvettes entaillées, le coefficient de frottement interne, la courbe de traction. Pour les déformations rapides, il faut connaître, en outre, l'accroissement du frottement externe avec la vitesse de déformation.

**Micrographie des alliages.** — SIR W. ROBERTS-AUSTEN.

Exposé des recherches entreprises, à l'aide du microscope, sur les transformations et la cristallisation des alliages.

**Déformations permanentes des métaux.** — GUILLAUME.

Elles sont dues à une modification dans l'état d'agrégation chimique, de solution solide ou de polymérisation; elles sont liées à la constitution chimique des corps et indépendantes de leur état de tension mécanique: application aux aciers au nickel.

**La diffusion des gaz.** — BRILLOUIN.

Rapport qui mène à cette conclusion que rien n'autorise à penser que le coefficient de diffusion puisse dépendre de toute autre circonstance que la température et la pression totale uniformes du mélange.

**Osmose.** — PERRIN.

Exposé des diverses recherches de Pfeiffer, Raoult, Van t'Hoff, Ostwald, etc., sur les phénomènes osmotiques, les solutions isotoniques, etc...

**Actions hydrodynamiques à distance.** — BJERKNES.

Étude sur les actions réciproques des sphères pulsantes qui permettent d'expliquer l'action de milieu.

**Section III. — Optique et thermodynamique.****Conditions de la formation des ondes de l'éther par le déplacement de la matière pondérable.** — LORD KELVIN.

Mémoire d'une importance capitale qui fera également ressortir le caractère non oscillatoire des ondes de l'éther pour des vitesses de déplacement inférieures à celles de la lumière.

**Propriétés optiques des métaux.** — DRUDE.

Exposé de la théorie des *électrons*. L'auteur entend par électrons des charges électriques qui seraient liées dans les diélectriques à des masses pondérables et qu'une force magnétique tend à ramener à l'équilibre, tandis qu'une force de frottement produit un amortissement dans les métaux.

**Répartition des raies spectrales.** — RYDBERG.

Classification des spectres et loi de l'ordre de répartition des raies spectrales établie d'après les liens qui existent entre les masses atomiques des corps simples et leurs propriétés spectrales.

**Les formules de dispersion.** — CARVALLO.

Étude des formules de Cauchy, Briot, Wüllner, Sellmeier, Ketteler, Meyer, etc., aucune ne représentant exactement dans toute l'étendue du spectre (de  $0 \mu 2$  à  $20 \mu$  environ) une relation simple pour  $n = f(\lambda)$ .

**Vitesse de la lumière.** — CORNU.

Expériences de Fizeau, Foucault, Cornu, Michelson, Newcomb, etc..., menant à la valeur admise de  $v = 300.000$  km. par seconde.

**Les grandes longueurs d'onde.** — RUBENS.

Étude du spectre infra-rouge avec discussion sur la sensibilité de la pile thermo, du bolomètre, du micro-radiomètre et du radiomètre. Résultats des expériences faites sur le sel gemme, la fluorine, la sylvine, corps le plus transparent, menant à cette conclusion qu'il y a grossièrement analogie entre l'onde calorifique et l'onde hertzienne, la première étant toute fois plus simple. Pour les courbes de dispersion, l'auteur préconise l'emploi des abscisses logarithmiques.

**L'émission des corps noirs, des solides et des liquides.** — LUMER.

Étude de l'émission des corps noirs, solides et liquides d'après la loi de Kirchoff que l'auteur exprime ainsi : L'énergie rayonnée par un corps doit être empruntée intégralement à sa chaleur propre et l'énergie radiante absorbée par ce corps doit se transformer intégralement en chaleur : d'où, pour tous les corps, le rapport entre le pouvoir émissif et le pouvoir absorbant est constant pour une même température et une même longueur d'onde. Il est égal au pouvoir émissif du corps noir de même température pour la même longueur d'onde.

**L'émission des gaz.** — PRINGSHEIM.

Étude des cas possibles d'émission avec les gaz, des spectres continus, de raies ou de bandes, et des divers modes de production des spectres.

**Les pressions exercées par les radiations.** — LEBEDEV.

Démonstration expérimentale de cette idée de Maxwell qu'une radiation absorbée ou réfléchiée par un corps donne lieu à une pression inversement proportionnelle à sa vitesse de propagation.

**Le principe de Carnot et la théorie cinétique des gaz.** — LIPPMANN.

Étude d'une haute portée philosophique sur l'accord qui peut exister entre la nécessité que la chaleur soit un mouvement et la véracité des principes de thermodynamique.

**Progrès de la théorie des moteurs techniques.** — WITZ.

Étude de l'état actuel de la théorie des moteurs à gaz et à pétrole.

**Section IV. — Électricité et magnétisme.****Théorie de la propagation de l'électricité.** — POYNTING.

Exposé de la théorie générale de l'auteur, qui est du domaine de la physique mathématique.

**Détermination de  $\nu$ .** — ABRAHAM.

Les nombres fournis par les diverses expériences donnent la valeur  $\nu = 3,0001 \cdot 10^{10}$ .

**Vitesse des ondes électriques.** — BLONDLOT et GUTTON.

Déterminations diverses qui mènent à une vitesse de propagation égale à celle de la lumière, dans l'air ou le long des fils.

**Les ondes hertziennes.** — RIGHI.

Etude des appareils producteurs et récepteurs des ondes, des radio-conducteurs, de l'optique des oscillations électriques identique à celle des oscillations lumineuses, de la télégraphie sans fil.

**Les radio-conducteurs.** — BRANLY.

Exposé des recherches personnelles de l'inventeur de ce réactif si sensible des ondes hertziennes qu'est le tube à limailles et des recherches antérieures.

**Les diélectriques gazeux.** — BOUTY.

Un gaz placé dans un tube sans électrodes isole parfaitement quand on le soumet à l'action de champs électro-statiques inférieurs à une certaine limite critique qui pour chaque gaz est fonction de la pression.

**Electrolyse et ionisation.** — ARRHÉNIUS.

Exposé de la théorie de l'auteur sur la dissociation des sels dissous dans l'eau en ions conducteurs, y compris l'influence du milieu et de la température.

**Electricité de contact.** — CHRISTIANSEN.

Exposé des divers travaux sur l'origine de l'électricité dans la pile et la force électro-motrice de Volta.

**Théories de la pile.** — L. POINCARÉ.

Exposé des théories de Nernst, Leblanc, etc., qui montre qu'elles sont peut-être hasardées d'après nos idées sur la constitution de la matière et celles de Maxwell sur l'électricité, tandis que la théorie thermodynamique ne saurait être contestée.

**Propriétés magnétiques des corps.** — DUBOIS.

Revision des déterminations et tableau des propriétés magnétiques.

**L'hystérésis.** — WARBURG.

Etude des phénomènes irréversibles qui se produisent dans les corps magnétiques.

**Magnétostriction.** — NAGAOKA.

Influence du magnétisme sur la déformation des corps magnétiques. — Relations entre les variations de volume ou de longueur et l'aimantation.

**Effets produits par l'aimantation.** — HURMUZESCU.

Etude des forces électromotrices d'aimantation.

**L'arc électrique.** — VON LANG.

Résumé des recherches sur la force contre-électromotrice de l'arc

(Edlund, V. Lang, Blondel) qui paraissent aboutir à sa non-existence ; recherches de Mme Ayrton sur la chute de tension entre les électrodes ; théories de l'ionisation, de la décharge, etc.

**Les courants polyphasés.** — POTIER.

Etude des courants alternatifs polyphasés, des champs tournants, des alternateurs et moteurs synchrones, plus particulièrement ceux de M. Leblanc.

**Les oscillographes.** — BLONDEL.

Essai sur les appareils spéciaux permettant la détermination précise des courants variables.

**Section V. — Magnéto-optique. — Rayons cathodiques, rayonnement de l'uranium, etc.**

**Magnéto-optique.** — LORENTZ.

Application au phénomène de Zeeman de cette idée que, dans chaque molécule rayonnante, il existe une ou plusieurs particules chargées, capables de se mouvoir autour d'une position d'équilibre. Ces ions donneront naissance à des ondes électro-magnétiques et inversement pourront être mis en mouvement par des ondes électro-magnétiques provenant d'une source extérieure.

**Rayons uraniques.** — BECQUEREL.

**Les nouvelles substances radio-actives.** — M. et Mme CURIE (1).

Le rayonnement découvert par M. Becquerel a conduit M. et Mme Curie à la découverte du polonium et du radium ; M. Debierne à celle de l'actinium. Ces travaux sont trop récents pour qu'on y insiste. Les secrétaires du Congrès ont, d'ailleurs, défini l'importance de ces études en disant (2) « que ce serait un véritable honneur pour la science française de pouvoir présenter, en face des rapports dus aux plus grands physiciens étrangers, ceux que Mme et M. Curie et M. Becquerel doivent écrire ».

**Phénomènes actino-électriques.** — BICHAT et SWYNGEDAUF.

Résumé des recherches faites sur la déperdition électrique, les effets photo-électriques, l'influence de la lumière ultra-violette sur la décharge.

**Rayons cathodiques.** — VILLARD.

Etude sur la production de ces rayons, leurs propriétés diverses et les théories qui expliquent leur formation.

**Décharges électriques dans les gaz.** — J.-J. THOMSON.

Explication des particularités observées dans les décharges à travers les gaz raréfiés par l'hypothèse de l'existence d'ions négatifs et positifs, l'ion négatif n'étant qu'une partie excessivement faible de l'atome et se mouvant plus vite que le positif qui forme le reste de l'atome.

(1) Voir l'article de M. P. Bary (*Revue de Physique et de Chimie*, 4<sup>e</sup> année, n<sup>o</sup> 4, p. 145).

(2) *Rev. gén. Sciences*, 44<sup>e</sup> année, n<sup>o</sup> 10, p. 678.

## L'ionisation des gaz. — VILLARI.

Etude sur l'hypothèse de l'existence dans les gaz rendus conducteurs (décharge, aigrette, rayons X, rayons uraniques) de centres chargés ou ions.

Nous ne ferons qu'indiquer les mémoires de la 6<sup>e</sup> et de la 7<sup>e</sup> section qui ont une grande importance puisqu'ils montrent comment les principes de la physique permettent d'étudier et d'expliquer un grand nombre de faits naturels, mais qui appartiennent autant soit au domaine de la météorologie ou de l'astronomie, soit au domaine de la physiologie qu'à celui de la physique pure.

## Section VI. — Physique cosmique.

Les oscillations des lacs. — SARAZIN et FOREL.

Optique de la glace. — HAGENBACH.

Electricité atmosphérique. — EXNER.

L'aurore polaire. — PAULSEN.

La constante solaire. — CROVA.

On entend par constante solaire la quantité de chaleur reçue du soleil à sa distance moyenne de la terre, sous l'incidence normale, dans l'unité de temps, sur l'unité de surface d'un pouvoir absorbant égal à 1, avant de pénétrer dans notre atmosphère. Cette constante est 3 calories environ.

Constitution physique du soleil. — BIRCKELAND.

Photométrie stellaire. — CH. DUFOUR.

## Section VII. — Physique biologique.

Les courants de haute fréquence dans l'organisme. — D'ARSONVAL.

Transmission de l'énergie dans l'organisme. — BROCA.

Phénomènes physiques sur la rétine. — CHARPENTIER.

L'accommodation. — TSCHERNING.

Application de l'analyse spectrale à la physique biologique. — HÉNOCCQUE.

En terminant, nous indiquerons les résolutions suivantes prises par le Congrès :

1<sup>o</sup> Il a recommandé l'attribution du nom de *barie* à l'unité C. G. S. de pression, c'est-à-dire la *dynes par cm<sup>2</sup>*. Il s'ensuit que la mégabarie, unité pratique (voir la communication de M. Ch.-Ed. Guillaume), est presque égale à l'atmosphère ou au Kg. par cm<sup>2</sup> et se trouve représentée par une colonne de mercure de 75 cm.

2<sup>o</sup> Il a recommandé de conserver à la *densité* sa signification initiale : « la densité d'un corps est le quotient de sa masse par son volume ».

---

## IV<sup>e</sup> CONGRÈS INTERNATIONAL DE CHIMIE APPLIQUÉE

par O. BOUDOUARD (Suite et fin) (1).

### Section V. — Sucrierie.

Le programme de cette section était extrêmement chargé; aussi très nombreuses ont été les communications.

La diffusion et son contrôle ont donné lieu à trois rapports de MM. *Naudet* (chauffage rationnel des diffuseurs), *Vivien* (méchage du diffuseur au fur et à mesure de son emplissage), et *Lallemant* (dosage du sucre dans les cossettes).

La carbonatation continue (*Naudet*), la sulfitation (*Horsin-Déon*, *Aulard*), l'épuration par la baryte (*Aulard*), par le sulfure de baryum (*Segay*), par l'électrolyse (*Aulard*), le raffinage (*Aulard*), l'utilisation des mélasses comme combustible en sucrierie de cannes (*Manoury*, *Ventre-Pacha*), l'évaporation (*Saillard*), ont rempli plusieurs séances au cours desquelles les progrès récemment réalisés dans les différentes phases de la fabrication du sucre ont été passés en revue.

D'autres communications ont été faites par MM. *de Brévans*, sur l'analyse des gaz et atmosphères confinés; *Rocques*, sur les liquides fermentés; *Trillat*, sur les alcools amylique et méthylique; *de Gramont*, sur l'application de l'analyse spectrale aux produits industriels; *Pellat*, sur les saccharimètres et échelles saccharimétriques, sur les variations du pouvoir rotatoire avec la température; *Sidersky* et *F. Dupont*, sur l'adoption d'une graduation saccharimétrique uniforme; *Pellet*, sur les sucres et mélasses et leur analyse au point de vue industriel; *Laze*, sur les amidons, dextrines et féculs; *de Raczkowski*, sur les sirops et autres matières sucrées; *G. Bertrand*, sur le dosage du sucre dans les laits concentrés; *J. Jean*, sur les graisses animales, les graisses alimentaires; *Verley*, sur les huiles essentielles; *Pellet*, sur la relation qui existe entre les matières minérales.

(1) Voir *Rev. Phys. Chim.*, 4<sup>e</sup> année, p. 355.

et les matières organiques dans les divers produits en cours de fabrication; *Besson*, sur la concentration du jus par congélation et l'évaporation à chaud par ruissellement; *Claassen et Pawlowski*, sur la recherche du rôle que joue la viscosité des jus, des sirops, etc., dans la fabrication du sucre; *Pellet*, sur l'action de la température sur les jus sucrés obtenus directement en fabrique, et après la double carbonatation; *Vaury*, sur des produits destinés à la nourriture des animaux et contenant de la mélasse.

Enfin, la section a émis les quatre vœux suivants :

1° Il y a une véritable campagne à entreprendre pour amener la réforme du régime fiscal du sucre et de ses dérivés. Pour la faire aboutir, les seuls efforts des physiologistes et des agronomes seraient insuffisants. Il faut que l'opinion publique s'y associe.

La question est si importante pour les cultivateurs, les éleveurs et les consommateurs, qu'on ne peut douter qu'éclairés par la science sur les bienfaits de la réforme, tous ceux qui ont souci du progrès auront à cœur d'en hâter l'avènement par leurs revendications auprès des pouvoirs publics.

Ce vœu a déjà été exprimé par le Congrès de l'alimentation rationnelle du bétail en 1899.

A la suite du rapport de M. Strohmer sur l'analyse des graines de betteraves, la section a voté la résolution suivante :

2° Attendu que les normes et méthodes actuellement en usage pour déterminer la valeur de la graine de betteraves comprennent différents défauts de nature à faire du tort au producteur et à l'acheteur, attendu que d'autre part la question de la détermination des germes malades en vue d'apprécier la valeur de la graine de betteraves ne peut être considérée jusqu'à présent comme complètement étudiée, la section V du quatrième Congrès international de Chimie appliquée prie le président de ce Congrès d'instituer une Commission internationale qui aura à étudier ces questions, présentera un rapport au prochain Congrès et formulera des décisions définitives.

Cette Commission pourrait comprendre, pour chaque pays, deux représentants du contrôle des semences, deux représentants des producteurs de graines et deux représentants des fabricants de sucre.

3° A la suite de la communication de M. Sachs sur le contrôle chimique en sucrerie, la section V exprime l'avis que, pour le moment, le procédé élaboré par M. Sachs pour contrôler le travail des fabriques

de sucre est le meilleur et que son application générale est recommandable pour le contrôle dans toutes les sucreries.

4<sup>o</sup> Proposition de M. *Lindet* après la discussion qui a suivi la communication de M. *Pellat* sur l'influence de la température sur le pouvoir rotatoire du sucre :

Les membres *français* réunis à la section V rappellent que la Commission d'unification des méthodes d'analyse auprès du Ministère des Finances a adopté, comme poids normal du saccharimètre, le chiffre 16 gr. 29, indiqué déjà par le deuxième Congrès international de Chimie appliquée, au lieu de 16 gr. 19, employé jusqu'ici, et émettent le vœu que l'administration française adopte le plus rapidement le chiffre de 16 gr. 29.

#### Section VI. — Industrie chimique des fermentations.

M. *Effront* traite de l'emploi rationnel des antiseptiques en distillerie. Quatre facteurs interviennent : 1<sup>o</sup> dose de l'antiseptique qui ralentit et arrête le développement des ferments; 2<sup>o</sup> dose qui affaiblit la levure elle-même; 3<sup>o</sup> dose maxima qui n'affaiblit pas les substances actives du malt; 4<sup>o</sup> influence de l'antiseptique sur les drèches utilisées pour l'élevage.

M. *Barbet* étudie l'emploi des levures pures en distillerie avec stérilisation totale des moûts et expose un nouveau procédé de fabrication d'eau-de-vie dans lequel il emploie les liquides résiduaux de la distillation de premier jet, soit du vin, soit du cidre.

M. *Arachequesne* parle de l'emploi de l'alcool dénaturé, soit dans le chauffage, soit dans l'éclairage direct et par incandescence, soit comme force motrice. L'éclairage est économique, même avec l'alcool seul, et la force motrice par alcool carburé revient au même prix que l'essence; de plus, l'alcool ne donne pas d'odeur.

M. *Fernbach* présente une étude sur la saccharification et les influences qu'elle peut subir.

M. *Lévy* fait un rapport sur les appareils à distiller et à rectifier; il passe successivement en revue les nouveautés relatives aux alambics, aux colonnes à faible degré, à fort degré, aux appareils à rectifier, discontinus et continus, ce qui conduit à une discussion entre MM. *Barbet*, *Sorel*, *Guillaume* et *Coursonne* qui présente un nouveau rectificateur dans lequel l'ordre des opérations de la rectification est renversé.

On s'est occupé beaucoup aussi des alcools au point de vue hygiénique, analytique et industriel.

M. *Lévy* donne lecture du mémoire du *D<sup>r</sup> Carlos* relatif au dosage du tartre dans les vins, et MM. *Quantin* et *Lang* ont surtout insisté sur les méthodes d'analyse à employer pour doser les impuretés; mais il faut bien convenir que toutes les analyses laissent encore beaucoup à désirer et qu'aucune n'a encore réussi à résister à l'épreuve du temps.

La vinification n'a pas été oubliée. M. *Rocques* a montré les bons résultats obtenus en stérilisant la vendange par la chaleur (procédé *Kuhn*) et en la réensemencant ensuite avec des levures pures. M. *Mestre* communique quelques-unes de ses vues sur l'utilisation du jus des raisins cochyliés, et M. *Semichon*, relativement aux procédés et appareils de déplacement et de diffusion en vinification, présente un procédé nouveau donnant un meilleur résultat que le pressoir.

M. *Semichon*, représentant le département viticole de l'Hérault, pour combattre les méthodes fantaisistes d'analyse des vins, méthodes dont le nombre augmente tous les jours, a demandé à la section la nomination d'une Commission d'unification d'analyse des vins.

La brasserie a provoqué des communications de la part de MM. *Schwarz* (appareil de réfrigération), *Krutwig*, de Liège (influence de la composition de l'eau sur le trempage de l'orge), *Cluss* (choix des meilleures variétés d'orges), *Geyter* (saccharification et diffusion méthodique).

Les vœux émis par la section sont les suivants :

1° Dans l'analyse des eaux-de-vie, le Congrès demande qu'en cas d'expertise légale, la petitesse du coefficient d'impuretés ne soit pas à elle seule considérée comme une preuve suffisante d'une addition d'alcool d'industrie aux eaux-de-vie naturelles.

2° La section a reçu du Congrès international du commerce des vins, spiritueux et liqueurs les vœux suivants auxquels elle s'est ralliée et elle prie le Congrès de vouloir bien les ratifier :

Que toutes les douanes adoptent l'alcoomètre centésimal pour la mesure du degré alcoolique;

Qu'elles s'accordent sur la nomenclature et le dosage des substances dont la présence dans les boissons peut être considérée comme licite, et qu'elles uniformisent les méthodes d'analyse;

Qu'elles adoptent notamment :

a) Pour le dosage de l'alcool dans les vins, l'alambic d'essai exclusivement;

b) Pour le dosage de l'acidité, l'évaluation en acide sulfurique ou en acide tartrique, mais en un seul acide;

c) Pour le dosage de l'extrait sec, l'évaporation;

Qu'il soit recherché une méthode unique d'analyse des vins et des spiritueux, et qu'un choix soit fait des instruments divers à employer.

3<sup>o</sup> La section VI adopte également le vœu voté déjà par la section IV et relatif au développement des emplois industriels de l'alcool.

#### Section VII. — Chimie agricole.

D'après M. *Dehérain*, le travail des sols aurait d'abord pour but l'aération, mais ce n'est point là son influence principale : il facilite aussi son approvisionnement d'eau. Il faut donc travailler la terre tous les ans.

M. *Menozzi* pense qu'il vaudrait mieux baser la vente des superphosphates d'après la quantité d'acide phosphorique soluble dans l'eau, et non d'après la quantité d'acide soluble dans le citrate; cette communication est l'objet de quelques observations de MM. *Aubin*, *Dehérain*, *Liebermann* et *Garola*.

M. *Schneidewind* expose les résultats obtenus à la station agronomique de Halle à la suite de recherches faites en plein champ sur la dénitrification et la transformation des combinaisons azotées solubles en combinaisons azotées insolubles. D'après ces recherches, le fumier frais est peu favorable comparativement au fumier consommé. Cela résulte sans doute de ce qu'une partie de l'azote soluble et assimilable du nitrate est transformée en azote albuminoïde insoluble et non assimilable par les bactéries qui se nourrissent aux dépens du fumier frais. Ce rapport est l'objet d'une très intéressante discussion entre MM. *Dehérain*, *Korovitch*, *Garola*, *Malpeaux*, *Menozzi*, *Aubin* et *Demoussy*.

MM. *Geschwind*, *Dybowski*, *Malpeaux*, *Dehérain* discutent les conditions dans lesquelles doit se faire la culture des plantes sucrées; M. *Dybowski* expose les divers procédés mis en œuvre et surtout à mettre en œuvre pour l'exploitation des plantes à caoutchouc : le traitement mécanique, seul ou accompagné d'une désagrégation

alcaline, semble donner les meilleurs résultats, mais il n'est utilisable que pour les écorces.

M. *Joffre*, étudiant la solubilité de divers phosphates de chaux dans l'eau, conclut à la supériorité du phosphate monocalcique sur le phosphate tricalcique gélatineux, comme engrais, même dans un sol contenant du calcaire.

M. *Wiley* a utilisé économiquement les tiges de maïs pour la nourriture du bétail en les mélangeant à de la mélasse.

MM. *Lézé* et *Pellerin* ont étudié la constitution de la crème et du beurre, et M. *Rocques* signale les résultats que M. *Kuhn* a obtenus dans la stérilisation du lait en grand par les actions combinées de la pression et de la chaleur, conditions réalisées dans l'appareil le *Girator*.

M. *Charabot* a communiqué un rapport sur la genèse des composés terpéniques dans les plantes à parfums, et sur la détermination des conditions qui président à leur évolution; il serait, en effet, intéressant de savoir modifier la composition des huiles essentielles en fournissant à la plante les matériaux nécessaires au développement des organes dans lesquels est élaboré tel ou tel principe odorant.

M. *Bertrand* décrit un nouveau butyromètre inventé par M. *Mercier*, dans lequel le beurre, séparé du lait par un mélange d'acide sulfurique et d'alcool amylique, est dosé volumétriquement.

M. *Paterno* fait l'histoire des recherches effectuées sur la réduction bactérienne des nitrates; M. *Prianichnikow* a étudié l'assimilabilité de divers phosphates, et M. *Gustiniani* l'emploi des sels ammoniacaux comme engrais dans des sols calcaires stérilisés.

Avant de se séparer, la section VII a émis le vœu qu'il soit adopté une substance antiseptique pour la conservation des échantillons de lait destinés à l'analyse. Une commission pourrait être nommée pour le choix de cette substance. Le bichromate de potasse, le chloroforme, paraissent déjà répondre à ce but.

#### Section VIII. — Hygiène; chimie médicale et pharmaceutique. — Falsifications des denrées alimentaires.

Cette section a abordé de nombreuses questions de médecine, de physiologie, d'hygiène, de falsification des denrées alimentaires.

M. *Halphen* lit un rapport sur les falsifications des huiles, dans lequel il étudie successivement les procédés Boutet et Cailletet, Becchi, Baudouin, Millan, Torielli et Ruggieri, Halphen.

MM. *Abelous* et *Gérard* ont trouvé dans les tissus animaux un ferment soluble réduisant les nitrates, et agissant aussi à la fois comme hydrogénéant, ce ferment ayant son maximum d'activité entre 40 et 50° et étant détruit vers 71-72°.

M. *G. Meillière* précise les conditions dans lesquelles il faut se placer pour obtenir un dosage régulier du glycogène dans les tissus normaux et pathologiques, et indique les précautions qui permettent d'effectuer successivement l'épuisement des tissus, la précipitation des albuminoïdes, enfin la séparation du glycogène brut.

M. *de Brévans* fait une communication sur la recherche de la saccharine dans les produits alimentaires, ce qui amène une discussion entre MM. *Minovici*, *Riche*, *Piutti*, *Jorrissen*, *André*, *Liebermann*, *Blarez*, *Meillière*, *Gley* et *Schmidt*.

MM. *Berger père* et *filis* ont étudié le problème de la stérilisation des eaux par le peroxyde de chlore; ce composé est d'une activité telle que les doses inférieures à un milligramme suffisent pour stériliser un litre d'eau.

M. *Moreigne* lit son rapport ainsi composé: 1° considérations générales sur les rapports urinaires ou valeurs relatives des éléments urinaires (nécessité d'unifier les méthodes de dosage des éléments servant à former les rapports urinaires); 2° principaux rapports urinaires (rapport azoturique; rapport des différentes formes de soufres urinaires entre elles, ainsi qu'à l'azote total et à l'azote uréique; rapport de l'acide phosphorique urinaire à l'azote total, à l'azote de l'urée et à l'urée; rapport de l'urée à l'acide urique; rapport de l'urée aux matières fixes totales (extrait sec) et aux matières organiques; rapport des matières minérales aux matières fixes totales; rapport des chlorures à l'urée; rapport du carbone total urinaire à l'azote total et à l'azote de l'urée). MM. *Desgrez*, *Denigès*, *Meillière*, *Grimbert* et *Patein* prennent part à la discussion.

M. *Barillé* présente un rapport sur l'émaillage des ustensiles de cuisine; MM. *André*, *Riche*, *Christomanos*, *Quantin*, *Meillière* présentent quelques observations.

Une discussion s'engage entre MM. *Langle-Ferrière*, *Quantin* et *Halphen* au sujet des meilleurs moyens à employer pour caractériser les vins sucrés et alcoolisés.

M. *Christomanos* a fait une étude de la glace relative aux différentes eaux dont elle peut provenir. La glace trouble et friable doit être considérée comme suspecte et éliminée de l'alimentation.

M. *Portes* lit un rapport sur l'unification des méthodes d'analyse des quinquinas. M. *Hénocque* fait une communication sur l'étude spectroscopique des pigments, et en particulier de l'hémoglobine et des pigments urinaires, et M. *Butureau* sur le dosage des alcools supérieurs dans les boissons alcooliques fermentées.

M. *Desgrez* lit le rapport de M. *Bloche* sur l'eau oxygénée au point de vue de l'hygiène générale et de la thérapeutique.

La section a émis les vœux suivants :

I. Sur la proposition de M. *Patein*, la VIII<sup>e</sup> section émet le vœu suivant :

1° Le sous-acétate de plomb doit être rejeté comme agent de défécation de l'urine. On le remplacera par l'acétate neutre de plomb suivant la formule de Courtonne ou mieux par le nitrate acide de mercure, en observant les précautions recommandées par M. *Patein*.

2° On adoptera pour le degré saccharimétrique le chiffre 2.065 indiqué par M. *Grimbert*.

3° La liqueur de Fehling sera titrée en glycose anhydre; si on fait le titrage en sucre interverti, on fera la correction nécessaire : 5 grammes de sucre interverti correspondant à 4 gr. 80 de glycose.

4° Il est nécessaire de faire les dosages de sucre urinaire à la fois par les méthodes optique et volumétrique; on doit trouver les mêmes chiffres par les deux méthodes.

5° Si on se sert du procédé Causse, on l'emploiera avec les modifications indiquées par *Denigès* et *Bonnans*.

II. Sur la proposition de M. *Hénocque*, la VIII<sup>e</sup> section émet le vœu suivant :

Pour faciliter l'unification de la représentation des spectres de bandes tels que les montre le spectroscope à vision directe, la section VIII propose l'adoption de l'échelle de *Abbe*, modification *Hénocque*.

Pour la coloration du spectre, on adoptera les étendues de plaques colorées telles que les a établies *N. Rood* et que M. *Hénocque* a fait représenter en une série de 12 teintes plates.

III. Sur la proposition de M. *Rocques*, la VIII<sup>e</sup> section décide qu'il y a lieu d'étudier :

1° Quelles sont les méthodes analytiques qu'il convient de préconiser dans l'état actuel de la science pour effectuer les analyses des eaux-de-vie et alcools;

2° Quelles sont les conclusions que l'on peut en tirer; comment y

a-t-il lieu d'interpréter les résultats de l'analyse pour établir la nature des eaux-de-vie ;

3<sup>o</sup> Quelle est la quantité d'impuretés que l'on peut tolérer dans les eaux-de-vie de consommation, et nomme à cet effet une Commission composée de MM. Riche, Blarez, Bruylans, Buturéano, Gley, Halphen, D<sup>r</sup> Lang, Nicloux, Rocques, Sangle-Ferrière, Villa-Vecchia, Wauters.

IV. Sur la proposition de M. *Sonnié-Moret*, la VIII<sup>e</sup> section émet le vœu suivant :

Comme elle l'avait déjà reconnu en 1896, lors du deuxième Congrès de Chimie appliquée, la VIII<sup>e</sup> section pense à nouveau qu'il serait on ne peut plus utile, pour les bons résultats à retirer du Congrès, que les rapports annoncés comme devant être lus à ce dernier soient portés à l'avance à la connaissance des membres de la section.

Elle émet donc le vœu que ces rapports soient dorénavant imprimés à l'avance et distribués aux membres du Congrès pour que ceux-ci puissent en prendre connaissance à loisir et, lors de la lecture en séance de section, apporter les observations et critiques que leur aura suggérées la lecture, à tête reposée, de ces rapports.

On pourrait, dans ces conditions, prendre des décisions et sanctionner celles-ci par des votes, toutes choses qui sont impossibles avec la façon actuelle de procéder.

V. La VIII<sup>e</sup> section du IV<sup>e</sup> Congrès international de Chimie appliquée, à Paris, émet, sur la proposition de M. *Piutti*, le vœu que la Commission internationale du prochain Congrès, ou bien le comité provisoire de la ville où aura lieu le futur Congrès, adressent à tous les adhérents du Congrès actuel, au moins un an avant la date du Congrès, un questionnaire sur les principaux problèmes d'intérêt général qui devront être traités.

#### Section IX. — Photographie.

Cette section n'a tenu qu'une seule séance par suite de la coïncidence du Congrès de photographie proprement dit.

M. *Minovici* communique ses recherches sur les faux en écriture et la photographie mise au service de la justice ; il indique son *modus operandi*, ainsi que M. *Sreznewsky*, de Saint-Pétersbourg.

M. *Namias* donne des indications sur l'emploi du permanganate de potassium en photographie (renversement de l'image négative,

affaiblissement, etc.); il traite également de l'obtention des images photographiques en relief par le gonflement de la gélatine.

MM. *Marion* et *Gravier* ont obtenu des résultats analogues par d'autres méthodes.

M. *Brassine* expose son procédé de photo-chromographie, qui permet l'obtention des photographies en couleur avec une pose variant de 1/15 à une seconde à l'extérieur et de 15 à 30 secondes dans l'atelier.

M. *Zenger*, de Prague, décrit une utile simplification des objectifs par le choix raisonné des lentilles. Il se contente de deux lentilles de crown, l'une biconvexe, l'autre biconcave; l'ensemble est apochromatique, la compensation de l'aberration est parfaite.

### Section X. — Électrochimie.

Le compte rendu des travaux de cette section est paru dans le numéro précédent sous le titre *Électrochimie* (voir page 384).

Nous tenons simplement à rappeler les propositions de désignations unitaires fondamentales en électrochimie faites par le D<sup>r</sup> Max Leblanc :

1° La conductivité électrique sera représentée par  $K$ ; 2° la concentration équivalente d'une solution, c'est-à-dire la concentration sera exprimée par le nombre  $n$  d'équivalents-grammes dissous dans un centimètre cube; la dilution équivalente sera  $\varphi = \frac{1}{n}$ ; 3° la conductibilité équivalente sera exprimée par  $\Lambda = \frac{K}{n}$ ; 4° les mobilités électrolytiques de l'anion et du cation seront représentées par  $l_u$  et  $l_k$ ; 5° les vitesses, exprimées en centimètres sec. pour une différence de potentiel de 1 volt par centimètre, seront représentées par  $U$  pour les cations et  $V$  pour les anions.

Une commission composée de MM. Moissan, Blondin, Guntz, Hollard, Gall, Lippmann, D<sup>r</sup> Le Blanc, D<sup>r</sup> Classen, Etard, Palmaer, Lebeau, Muller, Marie, devait porter cette question devant le Congrès de Physique. Elle n'a été agitée que devant le Congrès international d'Electricité par MM. Blondin et Hollard. Nous reviendrons sur ce point important.



## REVUES MENSUELLES

## PHYSIQUE

**Mécanique. — Pesanteur.** — *Influence de la pression atmosphérique sur la circulation du sang.* — L. HILL (*Soc. Roy. Londres. — Rev. Gén. Sc.*, 11<sup>e</sup> année, n<sup>o</sup> 14, p. 94). — On attribuait les symptômes qui se produisent chez les personnes travaillant dans les caisses à air comprimé à une congestion locale du sang. L'auteur montre que la pression atmosphérique est également transmise par le sang dans toutes les parties du corps.

**Actions moléculaires.** — *Sur les fonctions électro-capillaires des solutions aqueuses.* — M. GOUY (*C.-R.*, t. 131, p. 255). — L'auteur a montré que la hauteur  $h$  du mercure dans l'électromètre capillaire est liée à la différence électrique  $\Delta = (L|\text{Hg.})$  au ménisque par une fonction différente pour les divers corps. Il en donne un aperçu général. Si l'on trace la courbe des  $h$  en fonction de  $\Delta$ , le côté positif de la courbe et le maximum avec la partie adjacente du côté négatif dépendent presque uniquement de l'anion; le reste du côté négatif varie peu et dépend surtout du cathion.

**Chaleur.** — *Sur les points d'ébullition du zinc et du cadmium.* — D. BERTHELOT (*C.-R.*, t. 131, p. 381). — Les déterminations ont été faites par la méthode interférentielle. Le zinc, provenant de la maison Lyon-Alemand, n'ayant alors qu'une proportion d'impuretés de  $\frac{1}{10.000}$ , ou de la Vieille-Montagne, a pour point d'ébullition la température de 920°. Le cadmium bout à 778°.

**Optique.** — *Vision stéréoscopique des courbes tracées par les appareils phasés.* — M. DECHEVRENS (*C.-R.*, t. 131, p. 408). — Le campylographe (*V. Rev. de Ph. et Ch.*, 4<sup>e</sup> année, p. 304) possède la curieuse propriété de pouvoir fournir des figures géométriques stéréoscopiques et dans des conditions bizarres, mais intéressantes pour l'étude des courbes.

**Électricité.** — *Sur l'hystérésis diélectrique.* — F. BEAULARD (*Journ. Ph.*, t. IX, 3<sup>e</sup> série, p. 422). — Étude historique de la question complétée par la description de la méthode employée et des résultats obtenus avec un condensateur plan à paraffine, à lame de mica, à diélectrine; ces résultats montrent qu'il n'y a pas d'hystérésis, mais de la viscosité.

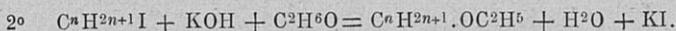
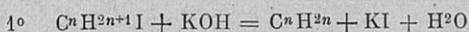
**Radiations.** — *Quelques transformations des rayons X.* — H. DUFOUR (*Soc. Phys.*, 15 juin). — Les rayons de Röntgen provoquent, dans toute la masse de certains corps, tels que le bois, la paraffine, les huiles, la formation de radiations semblables à celles étudiées par M. Sagnac.

C. CHÉNEVEAU.

## CHIMIE

## CHIMIE GÉNÉRALE

**Lois des actions chimiques.** — *Vitesse de formation des oléfines à partir des iodures aliphatiques.* — S. BRUSSOFF (*Z. Phys. Ch.*, t. 34, p. 129). — L'action des alcalis sur les iodures alcooliques peut se faire de deux manières différentes :



Pour avoir des mesures faciles et précises, les expériences ont été faites avec les combinaisons halogénées les plus simples, de façon à n'obtenir que des oléfines gazeuses. On trouvera au mémoire de nombreux résultats numériques. Les conclusions sont les suivantes : 1° l'action des alcalis alcooliques sur les iodures aliphatiques suit la loi des masses ; — 2° la quantité d'oléfine formée, ainsi que la vitesse de formation, dépend beaucoup plus du nombre de chaînes latérales et de la position correspondante de l'halogène que de la décomposition primaire, secondaire ou tertiaire de la partie contenant l'halogène ; — 3° les vitesses de formation à partir des iodures sont les plus grandes ; à partir des chlorures, elles sont les plus petites.

*Constante de vitesse de formation des éthers simples.* — WLADIMIR SAGREBIN (*Z. Phys. Ch.*, t. 34, p. 149). — L'auteur a étudié des alcools saturés primaires, secondaires et tertiaires, des alcools primaires incomplets. La réaction de formation des éthers est monomoléculaire. Les constantes sont les plus grandes pour les alcools primaires de la série grasse, l'alcool méthylique ayant la constante maxima. La grandeur des constantes ne dépend pas seulement de la structure de la chaîne carbonée de l'alcool, mais aussi de ce même alcool considéré comme solvant.

*Influence des solvants chimiquement neutres sur la vitesse de réaction.* — N. MENSCHUTKIN (*Z. Phys. Ch.*, t. 34, p. 157). — De nombreuses expériences ont été faites, dont on trouvera les résultats numériques au mémoire original. Les transformations chimiques des combinaisons organiques dans des systèmes liquides sont toutes analogues, que ces combinaisons agissent immédiatement ou n'agissent pas sur le solvant. La loi de partage dans les réactions étudiées relatives aux combinaisons aromatiques dépend de la structure du composé, que l'on soit ou non en présence d'un solvant indifférent.

*Théorie des éléments de transformation de troisième espèce.* — E. COHEN (*Z. Phys. Ch.*, t. 34, p. 179). — Etude relative aux sulfates de zinc hydratés. L'auteur détermine la chaleur latente de fusion du sel à 7 molécules d'eau,

soit par l'expérience, soit à l'aide des nombres de Thomsen ; il en déduit la valeur du coefficient différentiel  $\frac{dE}{dT}$  (E, force électromotrice ; T, température de l'expérience), qui est égal à 0,50 millivolt.

*Influence du milieu sur la vitesse de réaction.* — G. BUCHBÖCK (*Z. Phys. Ch.*, t. 34, p. 220). — Nombreux résultats numériques que le lecteur trouvera au mémoire original.

**Solutions.** — *Réduction électrolytique des substances difficilement réductibles en solution sulfurique.* — J. TAFEL (*Z. Phys. Ch.*, t. 34, p. 187). — Très long mémoire dans lequel l'auteur étudie théoriquement et expérimentalement les points suivants : méthode de recherches ; influence de l'état physique de la cathode de plomb sur la réduction de la caféine ; influence des métaux étrangers (platine, argent, cuivre, mercure, zinc, fer, étain) sur cette réduction avec des cathodes de plomb ; réduction de la pyridine en solution sulfurique ; influence de la température sur la réduction de la caféine en solution sulfurique ; influence de l'intensité du courant ; comparaison des résultats obtenus avec des appareils de différentes grandeurs. Les conclusions principales sont les suivantes :

La réduction des substances organiques difficilement réductibles, notamment la caféine, n'est possible qu'avec une cathode présentant une *tension cathodique* particulièrement élevée (plomb ou mercure pour la caféine). Les troubles observés dans de telles réductions par la désagrégation des surfaces cathodiques peuvent être dus à la présence de petites quantités d'autres métaux. Dans des conditions identiques, une élévation de la température n'accélère la réduction de la caféine en solution sulfurique étendue que dans une proportion relativement faible.

**Thermochimie.** — *Etude thermique de l'acide gallique (trioxybenzoïque) et de l'acide pyrogallol-carbonique (trioxybenzoïque).* — G. MASSOL (*Bull. Soc. Chim.*, 3<sup>e</sup> série, t. 23, p. 614, 616). — L'auteur étudie la chaleur de dissolution, la chaleur de neutralisation, la chaleur de formation du sel monosodique de chacun d'eux. Au point de vue thermique, les deux acides se différencient nettement : aussi bien à l'état dissous qu'à l'état solide, l'acide gallique accuse une acidité supérieure à celle de son isomère.

*Sur les chaleurs de neutralisation fractionnée de l'acide carbonylferrocyanhydrique comparées à celles de l'acide ferrocyanhydrique.* — J.-A. MULLER (*Ann. Ch. Phys.*, 7<sup>e</sup> série, t. 20, p. 377).

**Propriétés générales des corps.** — *Remarque sur la théorie de la capillarité de van der Waals.* — G. BAKKER (*Z. Phys. Ch.*, t. 34, p. 168). — Mémoire d'ordre mathématique.

*Oxydations par l'oxygène libre.* — W. OSTWALD (*Z. Phys. Ch.*, t. 34, p. 248). — Considérations d'ordre théorique relatives au mécanisme des phénomènes d'oxydation par le gaz oxygène à l'état libre.

*Recherches sur les vapeurs qu'émettent les deux variétés d'iodure mercurique*

et la température de leurs transformations réciproques. — D. GERNEZ (*Ann. Ch. Phys.*, 7<sup>e</sup> série, t. 20, p. 384).

O. BOUDOUARD.

### CHIMIE MINÉRALE

*Sur quelques nouvelles raies du spectre de l'argon.* — NASINI, ANDERLINI, SALVADORI (*Gazz. chim. ital.*, 1900, t. 30, p. 189). — Les recherches concernent le résidu des gaz extraits des fumerolles du Vésuve, résidu que les auteurs considèrent comme de l'argon, parce que ses propriétés se rapprochent de celles de celui-ci. La seule différence qui existe entre les deux gaz est la présence de quelques raies dans l'ultra-rouge, raies que ni Crookes, ni Kaiser, ni Eder, ni Valenta n'ont remarquées et dont les longueurs d'onde sont respectivement  $\lambda = 798,0, 803,0, 814,0, 832,0, 845,0, 857,5$ .

*Sur l'activité de l'oxygène.* — ENGLER (*Chem. Zeit. R.*, 1900, 18, 154). — On a démontré que certains agents intermédiaires d'oxydation (triéthylphosphine, benzaldéhyde, etc.) absorbaient un atome d'oxygène alors qu'ils en fixaient un autre sur le corps à oxyder (indigo, ac. arsénieux), mais on n'avait pu le démontrer pour l'essence de térébenthine. L'auteur l'a fait au moyen de la solution d'indigo. Avec l'essence de térébenthine les premières parties d'oxygène sont bien à l'état actif, mais si on laisse cet oxygène en contact avec l'essence pendant quelque temps en présence de lumière solaire ou si on chauffe, il se combine avec l'essence elle-même et perd toute activité vis-à-vis du corps qu'on se proposait d'oxyder. On a reconnu que l'amylène, le triméthyléthylène, l'hexylène jouissent de propriétés analogues à celles de l'essence de térébenthine.

*Sur les phénomènes d'autoxydation.* — C. ENGLER et J. WEISSBERG (*Ch. Z. R.*, 1900, 18, 154.) — On peut conclure de l'étude de ces phénomènes qu'ils sont dus à ce que les autoxydants sont non saturés ou à l'existence d'atomes d'hydrogène fixés faiblement. On peut distinguer les cas suivants : 1<sup>o</sup> l'oxygène se porte sur les corps non saturés et forme des peroxydes (triéthylphosphine, térébenthine); 2<sup>o</sup> l'oxygène se fixe à de l'hydrogène faiblement fixé pour former du peroxyde d'hydrogène, le restant de l'autoxydant fixe de suite une nouvelle quantité d'oxygène et forme un peroxyde (benzaldéhyde, hydrure de palladium); 3<sup>o</sup> l'oxygène, après s'être fixé à l'hydrogène pour former le peroxyde d'hydrogène, laisse un résidu non oxydable à nouveau, qui souvent se condense. Dans tous les cas, tous ces phénomènes s'expliquent facilement si on admet que l'oxygène est une combinaison non saturée.

*Démonstration de la formation du peroxyde d'hydrogène et autres peroxydes par l'autoxydation.* — ENGLER (*Ch. Zeit. R.*, 1900, 18, 154.) — On fait arriver un courant de gaz hydrogène lavé sur de l'iode et sur de la potasse par une pointe effilée à laquelle on l'enflamme. On présente devant la flamme, longue de 1-2<sup>cm</sup>, un morceau de glace gros comme une noix,

qui fond sous l'influence de la chaleur : dans les eaux de fusion on trouve des traces d'eau oxygénée. On peut démontrer aussi la formation du peroxyde de carbone par peroxydation de l'oxyde de carbone. Il se forme également des peroxydes de sodium et de magnésium pendant la combustion de ces métaux dans l'air.

*Traitement des plaies par l'eau oxygénée.* — V. BRUNS (*Berl. Klin. Wochenschrift*, 1900, t. 37, p. 405; d'après *Chem. Zeitung*). — Merk met en vente actuellement une eau oxygénée non acide, pure, très concentrée (30 0/0), servant aux usages médicaux. Une solution d'eau oxygénée à 3 0/0 équivaut, au point de vue du pouvoir microbicide, à la solution de sublimé à 1 %, et lui est préférable en présence de matières albuminoïdes. L'eau oxygénée agit énergiquement sur les anaérobies; de plus, les plaies sont mieux lavées par ce moyen, à cause du dégagement gazeux qui se produit dans la plaie même.

*Sur l'heptoxyde de chlore.* — A. MICHAEL et W. T. CONN (*Am. Chem. Jour.*, 1900, t. 23, p. 444.) — Les auteurs donnent une méthode de préparation de l'acide perchlorique par l'action de l'acide sulfurique sur le perchlorate de potasse et distillation dans le vide à la température de 90° avec un rendement de 85-90 0/0. L'acide perchlorique obtenu réagissant sur l'anhydride phosphorique donne l'heptoxyde de chlore. C'est une huile incolore, volatile, jaunissant au bout d'une journée, remarquablement stable; toutefois détonnant sous l'action d'un choc violent ou au contact d'une flamme; n'attaquant que peu les matières organiques (papier); tombe au fond de l'eau et donne de l'acide perchlorique au contact de celle-ci.

*Propriétés du triazoture d'hydrogène.* — TH. CURTIUS et A. DARAPSKY (*J. prakt. Ch.*, 1900, t. 61, p. 408.) — Les recherches ont pour objet d'étudier l'action du triazoture d'hydrogène sur les différents sels des métaux : aluminium, fer, chrome, zirconium, thorium, urane, arsenic, antimoine, etc.

*Préparation de l'hydroxylamine libre.* — R. UHLENHÜTH (*Liebig's Ann.*, 1900, t. 311, p. 117). — Si on chauffe sous une pression réduite à 13 m.m. le phosphate d'hydroxylamine, la moitié de la base distille entre 135-137°.

Le distillat se prend en cristaux caractéristiques par refroidissement.

Le même auteur donne la préparation d'un certain nombre de sels composés du platine avec l'hydroxylamine.

*Sur un gaz dérivé du cyanogène et paraissant identique avec l'argon.* — Phipson (*Chem. News*, 1900, t. 81, p. 231; d'après *Chemiker Zeitung*). — Ce gaz est obtenu en faisant passer du cyanogène sur des pointes de fer dans un tube de porcelaine chauffé au rouge; on peut le recueillir sur l'eau; il est incolore, inodore, il éteint l'allumette en ignition, est absorbé par la potasse et ne détonne pas avec l'oxygène sous l'action de l'étincelle électrique. Ce gaz semble être un carbure d'azote, d'où il résulterait que l'argon le serait aussi.

*Triage magnétique des minerais.* — E. LANGGUTH (*Z. f. Elektroch.*, 1900,

t. 40, p. 500.) — L'auteur examine la question au point de vue technique ; ses conclusions sont les suivantes :

1° Il faut employer, pour opérer une bonne séparation, des courants magnétiques de faible tension, de densité très grande.

2° Faire passer la matière à travers les champs magnétiques à distance uniforme et constante et la plus courte possible du pôle actif.

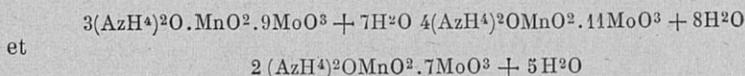
3° La matière doit être animée d'un mouvement régulier.

4° Les champs magnétiques doivent être homogènes.

*Sur le baryum radioactif.* — BÉLA VON LENGYEL (*Ber.*, 1900, t. 33, p. 1237). — L'auteur est arrivé à obtenir des sels de baryum radioactifs en fondant du nitrate d'uranyle avec 2 à 3 0/0 de nitrate de baryte, calcinant pour éliminer l'acide azotique, puis fondant la masse obtenue au four électrique. Le culot obtenu est dissous dans l'acide azotique et la dissolution évaporée; une grande partie du baryum s'élimine sous forme de nitrate; la solution chaude est séparée des cristaux; on étend de 3 à 4 vol. d'eau, puis on précipite le sulfate de baryte radioactif par l'acide sulfurique (le rendement est de 15 à 25 0/0 du nitrate de baryte employé); l'auteur a obtenu aussi le chlorure et le carbonate radioactifs; ces phénomènes jettent un doute sur l'existence du radium.

*Sur le carbonate de cuivre.* — M. GRÖGER (*Z. f. anorg. Chem.*, 1900, t. 24, p. 127). — L'auteur a déterminé la composition des précipités qui prennent naissance dans différentes conditions, quand on précipite les solutions cuivriques par un carbonate alcalin.

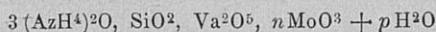
*Sur les permanganomolybdates.* — C. FRIEDHEIM et M. SAMELSON (*Z. anorg. Ch.*, 1900, t. 24, p. 65). — Sous ce nom les auteurs désignent des composés qui renferment, outre les métaux alcalins, du manganèse, du molybdène et de l'oxygène, et qui, traités par l'acide chlorhydrique, dégagent du chlore. Les auteurs donnent les modes de préparation des sels tels que



et des sels correspondants de potassium.

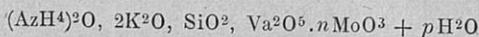
*Sur des composés de silicium, de vanadium et de molybdène.* — FRIEDHEIM et C. CASTENDYCK (*Ber.*, 1900, p. 1614). — Sous le nom un peu compliqué de silicomolybdénovanadates, les auteurs comprennent de nouvelles combinaisons contenant de l'hydrogène, du silicium, du molybdène et du vanadium associés à de l'ammoniaque ou à de la potasse. D'une façon générale ils se forment par l'action de l'acide hydrofluosilicique ou de l'un de ses sels sur un mélange ou une combinaison de vanadium et de molybdène.

Les différents composés étudiés par les auteurs répondent à la formule générale suivante :



dans laquelle  $n$  possède les valeurs 9, 10, 11, 15, et  $p$  les valeurs 20, 21, 27 et 24.

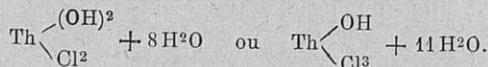
Les sels doubles auraient une formule analogue à celle-ci :



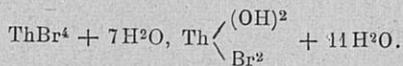
$n$  ayant les valeurs 9, 10, 11, 13, et  $p$ , 20, 21, 12 et 14. (R. Robine.)

*Nouveaux sels de thorium.* — ARTHUR ROSENHEIM et JOHANNES SCHILLING (*Ber.*, 1900, p. 977). — Les auteurs mentionnent quelques nouveaux sels de thorium qu'ils ont obtenus par cristallisation d'une solution alcoolique fortement acidulée d'hydrate d'oxyde de thorium.

Si l'acide employé est l'acide chlorhydrique, on obtient soit le chlorure  $\text{ThCl}^4 + 9\text{H}^2\text{O}$ , soit les deux oxychlorures



Avec l'acide bromhydrique, on obtient les composés correspondants :



(R. Robine.)

*Contribution à la chimie des métaux de la cérinite.* — O.-N. WITT et W. THEEL (*Ber.*, 1900, t. 33, p. 1315). — Le procédé que ces chimistes préfèrent est celui de C.-V. Scheele. Ils donnent une modification de ce procédé permettant de séparer facilement le cérium au moyen du persulfate d'ammoniaque. L'acide persulfurique a été employé déjà par G.-V. Knorre pour la peroxydation des combinaisons céreuses et cériques. Le persulfate d'ammoniaque est employé en solution neutre en quantité à peine supérieure à la quantité théorique; le cérium se précipite sous forme d'un précipité insoluble.

J. BERTHAUD.

## BIBLIOGRAPHIE

**L'Industrie chimique en Allemagne**, par J. A. TRILLAT. — *Encyclopédie de Chimie Industrielle*; J.-B. Baillière, éditeur, Paris; 1900.

L'important essor pris dans ces dernières années par les industries chimiques allemandes a éveillé l'attention des grandes nations qui luttent avec énergie sur le terrain économique.

On a attribué à différentes influences les causes de cette extension industrielle, et, comme il arrive souvent en pareil cas, on a parfois exagéré l'influence de certains facteurs, sans insister suffisamment sur quelques autres.

Bien que l'on ait déjà beaucoup écrit sur cette matière, les nombreux documents publiés à ce sujet tant en France qu'à l'étranger se trouvent disséminés non seulement dans un grand nombre d'ouvrages spéciaux, mais aussi dans les périodiques.

Il était par suite du plus haut intérêt non seulement de réunir ces documents, mais encore de les classer et de les coordonner de façon à présenter aux industriels, aux professeurs, aux économistes et aux légistes un ensemble de constatations, d'enquêtes et de faits capables de les aider dans la recherche des moyens propres à augmenter notre activité commerciale et industrielle.

C'est cette tâche qu'a réalisée l'auteur. Dans son livre il montre clairement que les progrès de l'industrie en Allemagne résultent à la fois de l'enseignement technique, de l'organisation commerciale et économique, de la situation géographique et des moyens de transport de ce pays.

L'étude en est faite d'une façon systématique en cinq chapitres comprenant :

1° Des documents officiels français et allemands établissant les importations et exportations entre la France et l'Allemagne et aussi d'autres pays : la Russie, par exemple.

2° L'étude historique du développement des principales industries : charbonnages, métallurgie, salines, grande industrie, pharmacie, droguerie, couleurs, laques, tannins, extraits, industries électrochimiques et électrométallurgiques, etc., industries diverses.

3° L'organisation économique du travail, tant au point de vue de l'installation des usines qu'à celui de l'organisation des institutions patronales.

4° L'examen des moyens d'instruction technique par les universités et les diverses écoles, avec l'indication des modifications éventuelles à l'étude.

5° L'organisation et le fonctionnement des chambres de commerce, associations, syndicats professionnels ; la jurisprudence concernant les arts chimiques et les brevets, etc.

L'auteur a eu le mérite de savoir grouper et étudier avec méthode les différentes causes agissantes ; il en résulte que la lecture de son œuvre se fait avec facilité et intérêt ; aussi cet ouvrage nous semble appelé à rendre de réels services à toutes les personnes qui s'intéressent aux choses de l'industrie et aux échanges internationaux.

G. HALPHEN.

**Une langue universelle est-elle possible ?** par L. LEAU, agrégé et docteur ès sciences, membre du Congrès international des mathématiciens. — 1 brochure ; *Gauthier-Villars*, éditeur, Paris ; 1900. — Prix : 1 franc.

L'auteur réfute les objections qui peuvent lui être faites : il pense que les insuccès obtenus jusqu'ici tiennent au manque de méthode apporté à la recherche d'une langue universelle, qui rendrait cependant de si grands services aux savants et aux commerçants. Les Congrès de 1900 peuvent et doivent émettre des vœux en faveur d'une langue universelle, puis nommer une délégation qui aura toute autorité pour résoudre la question.

---

*Le Gérant* : O. DOIN.

---

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