

REVUE
DE PHYSIQUE ET DE CHIMIE
ET DE LEURS APPLICATIONS INDUSTRIELLES

SOMMAIRE DU N° 9

- O. Boudouard** : Les phénomènes de combustion dans les foyers industriels.
- P. Malherbe** : Coloration des métaux.
- Chronique* : Association des Industriels de France contre les accidents du travail.
- Revue mensuelles* : Physique. — Chimie. — Bibliographie.
-

LES PHÉNOMÈNES DE COMBUSTION
DANS LES FOYERS INDUSTRIELS

par O. BOUDOUARD.

Le problème du chauffage industriel est très complexe, car à côté des questions d'ordre technique se placent des questions d'ordre économique, particulièrement importantes au point de vue pratique. On doit chercher en effet la meilleure utilisation possible de la chaleur, et depuis l'invention des frères Siemens qui a révolutionné l'art du chauffage industriel il y a quelque quarante ans, les perfectionnements apportés dans ce but à la construction des fours peuvent se rattacher à deux ordres d'idées tout à fait différentes : on a amélioré la gazéification, soit en cherchant à diminuer les proportions de gaz carbonique dans la masse gazeuse (gazogènes à grille fermée, à grilles horizontales, inclinées, gazogènes Siemens à retour de flammes, etc.), soit en récupérant la chaleur d'une manière aussi complète que possible (four Biedermann-Harvey à retour de fumées).

L'ingénieur chargé de la surveillance des fours devra en régler la marche pour obtenir le maximum d'effet utile, en conduisant la combustion d'une façon méthodique et rationnelle. Le contrôle de la marche d'un four exige en effet la connaissance de divers facteurs : pouvoir calorifique des combustibles, mesure de la température, analyse des gaz de la combustion, pression et vitesse de ces gaz.

Les travaux de MM. Berthelot et Vieille sur les chaleurs de combustion, les études de MM. Mallard et Le Chatelier sur les chaleurs spécifiques des gaz sont les premières données scientifiques qui ont permis d'établir une théorie de l'utilisation de la chaleur dans les fours (1) : on en déduit la connaissance des températures de combustion.

Mais dans la conduite de ces calculs des températures de combustion, on doit tenir compte de certains phénomènes de dissociation. Si la dissociation de l'acide carbonique est peu sensible, même à 2000°, si celle de la vapeur d'eau est encore plus faible, si, par conséquent, les effets de ces deux actions sont négligeables, il n'en est pas de même des réactions entre le carbone, l'oxyde de carbone et l'acide carbonique.

La dissociation de l'oxyde de carbone en carbone et acide carbonique, la réaction inverse de l'acide carbonique sur le charbon jouent un rôle important dans un grand nombre d'opérations métallurgiques, particulièrement dans la transformation du charbon en gaz combustible dans les gazogènes et dans la réduction du minerai de fer au haut fourneau. Jusqu'ici on ne possédait aucune donnée scientifique précise sur ce phénomène d'équilibre chimique : son étude rationnelle fournit cependant des résultats directement utilisables dans l'industrie, qui permettent de déterminer, à différentes températures, les proportions relatives d'oxyde de carbone et d'acide carbonique qui sont en équilibre avec le charbon, ainsi que la vitesse avec laquelle le mélange gazeux se rapproche de son état d'équilibre. Si l'on rapproche les nombres ainsi obtenus de ceux que donne la composition des gaz de gazogène, on pourra alors calculer avec certitude l'écart qui subsiste entre la marche réelle de ces appareils et une marche théoriquement parfaite.

Avant d'étudier le côté pratique de la question, nous allons indi-

(1) DAMOUR. Le chauffage industriel et les fours à gaz, p. 6.

quer sommairement les résultats expérimentaux auxquels il est fait allusion précédemment, tels qu'ils ressortent de l'étude de la réaction $2\text{CO} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{C}$ (1).

1° La réaction de décomposition de l'oxyde de carbone est fonction du temps et de la température; la quantité d'acide carbonique formé croît d'une façon régulière, mais la décomposition de l'oxyde de carbone est limitée. A 650°, la limite est atteinte lorsque le mélange gazeux contient 61 % d'acide carbonique et 39 % d'oxyde de carbone; à 800°, cette limite correspond à un mélange gazeux contenant 7 % d'acide carbonique et 93 % d'oxyde de carbone. A la température de 445°, la décomposition de l'oxyde de carbone est complète. Mais si l'on se reporte au tableau de la page 388 qui donne les proportions relatives d'acide carbonique et d'oxyde de carbone subsistant à différentes températures, calculées d'après la formule de M. Le Chatelier, on voit qu'il reste à cette température de l'oxyde de carbone non décomposé, mais en quantité extrêmement petite; théoriquement, il y a donc une limite, mais pratiquement on peut admettre que la totalité de l'oxyde de carbone est transformée en acide carbonique.

La vitesse de réaction est plus grande à 800° qu'à 650°; tandis qu'à 650°, il faut chauffer pendant six heures pour atteindre la limite, il suffit de chauffer pendant deux heures à 800°.

2° La réaction de décomposition de l'acide carbonique en présence du charbon est fonction du temps et de la température; la décomposition de l'acide carbonique croît d'une façon régulière, mais elle n'est pas totale. A 650°, la limite est atteinte lorsque le mélange gazeux contient 61,5 % d'acide carbonique et 38,5 % d'oxyde de carbone; à 800°, cette limite correspond à un mélange gazeux contenant 7 % d'acide carbonique et 93 % d'oxyde de carbone; à 925°, à un mélange contenant 4 % d'acide carbonique et 96 % d'oxyde de carbone.

La vitesse de réaction est plus grande à 800° qu'à 650°; elle dépend aussi de la nature du charbon en présence duquel a lieu la réaction, ainsi que de la grosseur des morceaux de charbon. Que le charbon

(1) O. BOUDOUARD. — *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, t. 128, p. 98, 307, 822, 824, 1522, 1524; t. 130, p. 132; t. 131, p. 1204. — *Bulletin de la Société Chimique de Paris*, t. 21, p. 269, 463, 465, 712, 713; t. 23, p. 137; t. 25, p. 227, 282. — *Recherches sur les équilibres chimiques*. (Thèse de la Faculté des Sciences de Paris; 1901).

de bois ou le coke soient à l'état de gros ou de petits morceaux, il n'y a pas de différence sensible dans la marche du phénomène; avec le charbon de cornues, très compact par nature, il y a augmentation de la vitesse de réaction, si l'on opère en présence de petits morceaux.

Enfin la réaction présente son maximum d'intensité si la décomposition de l'acide carbonique a lieu en présence de charbon de bois ou de charbon provenant de la décomposition de l'oxyde de carbone.

3° Les limites de décomposition auxquelles on arrive, soit en partant de l'oxyde de carbone, soit en partant de l'acide carbonique, sont les mêmes :

61 % de CO² et 39 % de CO à 650°
7 » CO² et 93 » de CO à 800°.

Ces résultats numériques ont permis de vérifier la formule donnant la loi générale de l'équilibre des systèmes gazeux, telle qu'elle a été établie par Gibbs, Van 't Hoff et Le Chatelier, et par suite, de déterminer la valeur de la constante d'équilibre (— 21,4). La connaissance de cette constante présente un intérêt immédiat, celui de pouvoir calculer à une température donnée les proportions d'acide carbonique et d'oxyde de carbone existant simultanément dans un mélange gazeux résultant de l'acide carbonique sur le charbon, ou bien provenant de l'action de l'air sur le charbon. Les tableaux I et II donnent ces quantités relatives d'acide carbonique et d'oxyde de carbone à des températures comprises entre 450° et 1050°.

TEMPÉRATURES EN DEGRÉS	I		II	
	CO ²	CO	CO ²	CO
450	0,98	0,02	> 0,194	< 0,014
500	0,95	0,05	0,186	0,024
550	0,89	0,11	0,169	0,032
600	0,77	0,23	0,14	0,099
650	0,61	0,39	0,102	0,163
700	0,42	0,58	0,065	0,228
750	0,24	0,76	0,033	0,279
800	0,085	0,915	0,025	0,308
850	0,06	0,94	0,0074	0,321
900	0,033	0,965	0,0032	0,328
950	0,015	0,985	0,002	0,33
1.000	0,007	0,993	0,0009	0,3318
1.050	0,004	0,996	0,0004	0,3326

Ces résultats montrent que, *pratiquement*, aux températures inférieures à 450°, il ne se forme pas d'oxyde de carbone, tandis qu'aux températures supérieures à 950°, la transformation de l'acide carbonique en oxyde de carbone est complète. Mais, de plus, ils permettent d'établir, d'une façon rigoureuse, la théorie de différentes opérations industrielles que l'on ne pouvait traiter jusqu'ici que de sentiment : ce sont ces considérations qui font l'objet des paragraphes suivants relatifs au chauffage dans les gazogènes, les hauts fourneaux, les cubilots et les fours à chaux.

I. — Gazogènes.

La combustion du carbone peut donner de l'oxyde de carbone ou de l'acide carbonique, et l'on trouve dans les produits de cette combustion les deux gaz mélangés dans des proportions variables, proportions qui dépendent de causes multiples agissant séparément.

Le gaz à l'air provient de la combustion incomplète d'un combustible solide ; il contient de l'oxyde de carbone et de l'azote provenant de l'air. Sa composition théorique est :

	VOLUME	POIDS
CO.....	34,3	34,3
Az.....	65,7	65,7

Pratiquement, cela n'est pas. Le gaz à l'air contient toujours une certaine proportion de gaz carbonique, qui abaisse le calorique latent et qui provient de la dissociation de l'oxyde de carbone. Cette dissociation, difficile à éviter, surtout aux basses températures, rend compte aussi des dépôts de suie dans les conduites et les collecteurs des gazogènes.

Lorsque la gazéification se fait dans de mauvaises conditions, la proportion d'acide carbonique peut être assez élevée par suite d'une combustion complète d'une plus grande quantité de charbon. En même temps, la proportion d'azote augmente puisqu'il faut plus d'oxygène, par suite plus d'air, pour faire de l'acide carbonique au lieu d'oxyde de carbone.

Quelques résultats numériques montrent, en effet, qu'un courant d'air passant sur du coke chauffé au rouge donnera lieu à la formation d'acide carbonique avec traces d'oxyde de carbone, si la vitesse d'écoulement de l'air est suffisamment grande.

Les expériences ont été faites à 800° ; le coke, en morceaux de 5^{mm}

environ de diamètre, était contenu dans un tube en porcelaine vernissée extérieurement et intérieurement, continué par un autre tube capillaire, également en porcelaine vernissée sur les deux faces. L'extrémité de ce tube capillaire est en relation avec un flacon de Mariotte, à l'aide duquel on produit l'appel d'air. L'appareil est installé dans un four Mermet, et la température est repérée au moyen d'un couple thermoélectrique. La colonne de carbone ainsi traversée a 27^{cm} de longueur et 3^{cm} de diamètre.

Pour 100	VITESSES PAR MINUTE DE				
	0 ^{lit} 100	0 ^{lit} 270	1 ^{lit} 300	1 ^{lit} 465	3 ^{lit} 200
CO ²	18,2	18,43	18,92	19,9	19,4
CO.....	5,2	3,8	4,88	1,83	0,93
O.....	»	0,47	0,94	»	0,93

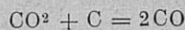
Une expérience faite à 950°, avec une vitesse de 3 lit. 200 par minute, a donné :

CO² pour 100 : 18,0 et CO pour 100 : 5,6

L'écart trouvé entre les proportions d'oxyde de carbone à 950° et à 800°, pour une même vitesse, est dû à la réaction secondaire $\text{CO}^2 + \text{C} = 2\text{CO}$, qui à 950° est beaucoup plus active qu'à 800°.

La composition du gaz à l'air est influencée par la température qui règne dans la chambre où se produit la combustion incomplète, c'est-à-dire dans le gazogène, et par la porosité plus ou moins grande du combustible.

Le carbone est toujours en assez grand excès par rapport à l'air, c'est-à-dire que celui-ci traverse une couche de combustible assez épaisse; l'acide carbonique qui a pris naissance au moment où l'air est arrivé en contact avec le charbon diminue donc par suite de la réaction



et l'on doit tendre à ce que cette proportion de gaz carbonique soit la plus petite possible.

La proportion d'oxyde de carbone sera d'autant plus grande que la couche de combustible traversée sera plus élevée, parce que le charbon se trouvera en plus grand excès par rapport aux gaz.

Influence de la température. — La réduction de l'acide carbonique par le charbon, ou, si l'on veut, la combustion du carbone par l'acide carbonique avec formation d'oxyde de carbone, commence à

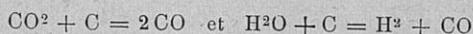
s'effectuer à une température moins élevée que celle où entre en jeu la dissociation.

Naumann et Pistor (1) ont reconnu que cette action se fait sentir dès 550° ; d'après les recherches de M. Boudouard, on voit qu'elle est déjà sensible à 500°, puisqu'il y a production de 5 pour 100 d'oxyde de carbone. Cette réduction de l'acide carbonique par le charbon croît très vite avec la température :

600°.....	23	pour 100 de CO
700.....	58	—
800.....	93	—
900.....	96,5	—
1000.....	99,3	—

Pratiquement, elle peut être considérée comme complète à 1000°. De plus, la vitesse de réaction est plus grande à température élevée qu'à basse température. On arrive donc d'autant plus vite à une teneur maxima en oxyde de carbone que la température est plus élevée. C'est là un résultat intéressant.

Quelques ingénieurs même, séduits par cette *régénération du carbone* comme on l'avait été par l'*extraction de l'hydrogène de l'eau*, ont pensé qu'il pouvait être avantageux d'alimenter les gazogènes avec de l'acide carbonique non emprunté aux fumées, par exemple avec celui qui se dégage d'un four à chaux. On ne connaît pas de réalisation industrielle de ce principe. Mais, en revanche, on a construit des fours dans lesquels une partie des gaz résultant de la combustion, non employés au chauffage de récupérateurs, repasse dans le gazogène (*fours Biedermann et Harvey*). Ces produits de la combustion demeurent chargés d'une grande quantité de chaleur non utilisée, et dans le système Biedermann et Harvey, on emploie cette chaleur disponible à produire du gaz combustible, en brûlant une certaine quantité de charbon avec de l'acide carbonique et de l'eau à haute température. Les gaz de la combustion ($\text{CO}^2, \text{H}^2\text{O}, \text{O}, \text{Az}$) sont ainsi transformés en gaz combustibles :



Remarquons que la réaction $\text{CO}^2 + \text{C} = 2\text{CO}$ n'est complète qu'autant que la température est environ de 1000° ; or cette température n'est jamais atteinte dans les gazogènes. Aux températures inférieures à 1000°, la transformation d'acide carbonique en oxyde de carbone

(1) *Berichte*, t. XVIII, p. 1647; 1885.

est *limitée*, et les nombres donnés plus haut sont les quantités maxima d'oxyde de carbone pouvant se produire à différentes températures.

Les expériences qui ont conduit à ces résultats numériques ont été faites avec de l'acide carbonique pur ; dans la pratique, l'acide carbonique est mélangé à tous les produits de la combustion et contient, en particulier, de l'azote. Par suite de cette dilution, l'état d'équilibre sera encore plus long à s'établir.

Influence de l'état physique du combustible. — L'état sous lequel est employé le combustible a une influence très grande.

L. Bell a étudié l'influence de la compacité du combustible soumis à l'action de l'acide carbonique. Il a fait passer ce gaz dans des conditions identiques sur le coke dur, le coke poreux et le charbon de bois :

	CO ² POUR 100	CO POUR 100
Coke dur.....	94,56	5,41
Coke poreux.....	69,81	30,19
Charbon de bois.....	35,20	64,80

La porosité plus ou moins grande exerce donc une action plus ou moins accélératrice sur la réduction de l'acide carbonique par le charbon. Les mêmes faits ressortent des expériences faites par M. Boudouard à la température de 800°, avec différentes variétés de carbone.

Charbon de bois.....	} La limite de la réaction (93 pour 100 de CO) est atteinte après 1 heure de chauffage.
Charbon de CO.....	
Coke.....	} Après 9 h. de chauffage, on n'a que 87,2 % CO
Charbon des cornues.....	
	— 9 ^h 30 — 70,3 —

La compacité plus ou moins grande du combustible permet aux molécules gazeuses de pénétrer plus ou moins profondément dans les interstices ou les pores combustibles, et le gaz carbonique se trouve ainsi mis en contact avec une plus ou moins grande quantité de carbone : la proportion d'acide carbonique sera donc fonction de l'état physique du combustible.

La dimension des morceaux du combustible intervient également. Avec le charbon de bois, on ne constate pas de différence appréciable ; le coke et le charbon des cornues ne donnent pas, au contraire, des résultats identiques.

Les expériences ont été faites à 800°, d'une part avec des morceaux de la grosseur d'une noisette, d'autre part avec des morceaux de 2 millimètres à 5 millimètres de côté.

Temps	POUR 100 DE CO			
	COKE		CHARBON DES CORNUES	
	Gros morceaux	Petits morceaux	Gros morceaux	Petits morceaux
1 ^h 30.....	57,4	84,4	»	»
9 heures.....	»	»	70,3	87,3

Ainsi la réaction de décomposition de l'acide carbonique sera d'autant plus complète que le combustible sera dans un état plus divisé.

Influence de la vitesse du courant gazeux. — Lorsque le gaz carbonique traverse une couche épaisse de combustible, si son mouvement ascensionnel se ralentit, et si par conséquent le contact entre l'acide carbonique et le charbon se prolonge, la proportion d'oxyde de carbone augmentera. Les résultats expérimentaux donnés plus haut, à propos de la combustion du carbone dans l'air, montrent qu'avec une vitesse suffisamment grande, on arrive à produire exclusivement de l'acide carbonique, sans traces appréciables d'oxyde de carbone. De même, si le courant d'acide carbonique traversant le charbon a une vitesse considérable, le phénomène de réduction diminuera, et le but cherché ne sera pas atteint.

Conclusions. — On voit que la réaction $\text{CO}^2 + \text{C} = 2\text{CO}$ est fonction de plusieurs facteurs importants, et que les meilleures conditions dans lesquelles on doit se placer pour arriver à des résultats pratiques sont les suivants :

- 1° Température aussi élevée que possible ;
- 2° Grande porosité du combustible ;
- 3° Extrême division du combustible ;
- 4° Courant gazeux avec vitesse minima.

Si nous considérons la question au point de vue de la récupération, l'acide carbonique a un double rôle : 1° diminution de l'air primaire et accroissement de l'air secondaire ; 2° abaissement de la température du gaz par suite de la chaleur nécessaire à la décomposition, la réaction $\text{CO}^2 + \text{C} = 2\text{CO}$ absorbant 38^{cal},2. Il ne peut donc par lui-même fournir de chaleur et n'ajoute rien à la chaleur totale contenue dans le combustible ; et s'il peut résulter de l'alimentation de gazozènes par les fumées des avantages sérieux et une amélioration de rendement, il ne faut pas perdre de vue que c'est uniquement par le mécanisme de la récupération que le gain se produit.

La quantité de chaleur nécessaire pour la réaction $\text{CO}^2 + \text{C} = 2\text{CO}$ est en effet fournie, pour la majeure partie, par la chaleur sensible des produits de la combustion, et c'est de là que provient l'économie réalisée. La chaleur reprise ainsi aux produits de la combustion serait perdue, et elle est rapportée dans le laboratoire grâce à la combustion du gaz auquel elle a donné naissance. L'oxygène libre qui se trouve toujours en plus ou en moins grande proportion dans les produits de la combustion, en traversant le charbon du gazogène, se change en oxyde de carbone et développe de la chaleur qui s'ajoute à la précédente. Si la quantité de chaleur ainsi récupérée par l'emploi des fumées ne suffisait pas à compenser ce qui est absorbé par la décomposition de l'acide carbonique, on devrait faire l'appoint en introduisant sous la grille une quantité d'air suffisante.

Des fours basés sur ce principe permettent le passage des fumées sous le gazogène en telle proportion que l'on veut; les premiers résultats ont été satisfaisants. L'avenir dira si, au bout de quelque temps, on ne rencontrera pas de difficultés pratiques non prévues, et surtout si l'économie qui résulte de l'emploi de ce four sera suffisante pour en justifier l'établissement.

II. — Hauts fourneaux.

Dans les hauts fourneaux, l'oxyde de carbone est l'agent réducteur principal des oxydes de fer.

Au moment de l'introduction de l'air soufflé, il se forme uniquement de l'oxyde de carbone, car l'acide carbonique qui pourrait se produire est ramené à l'état d'oxyde de carbone par suite de la haute température. A partir de la région où commence l'action réductrice sur les oxydes de fer non encore fondus, la teneur des gaz en oxyde de carbone doit aller constamment en diminuant, et celle en acide carbonique augmenter jusqu'au gueulard. Il n'en est pas ainsi, généralement, parce que les gaz agissent non seulement sur les minerais, mais sur le combustible. Une partie de l'acide carbonique est décomposé par le carbone et redonne de l'oxyde de carbone. Si la quantité de ce dernier gaz fourni aux tuyères est suffisante pour la réduction des oxydes métalliques, cette nouvelle formation constitue une dépense inutile du combustible, puisque le carbone consommé se trouve entraîné hors du fourneau sans avoir été utilisé.

Comme nous l'avons vu à propos des gazogènes, cette action du carbone sur l'acide carbonique est facilitée par la température élevée de la zone de réduction, un contact prolongé entre le carbone et l'acide carbonique, la nature du combustible présentant une plus ou moins grande surface.

On comprend ainsi que le refroidissement résultant de la décomposition du calcaire ou de celle du combustible non carbonisé puisse être plus favorable que nuisible à la bonne utilisation du carbone; — que le peu d'épaisseur des parois de la cuve dans les fourneaux actuels est sans mauvaise influence sur la consommation du combustible; — qu'une hauteur exagérée du fourneau est sans avantage puisqu'elle favorise la décomposition de l'acide carbonique.

Une vitesse trop petite dans le courant gazeux ascendant donne un contact trop long des gaz et du carbone, tandis qu'une vitesse trop grande peut amener un contact suffisamment prolongé entre les minerais et l'oxyde de carbone, augmentant ainsi la quantité de charbon employé dans la zone de fusion pour parfaire la réduction. Plus un fourneau sera élevé, plus de vitesse on devra donner au gaz pour éviter un contact trop prolongé entre le charbon et l'acide carbonique; comme la résistance croît avec la vitesse, le vent devra avoir une pression plus forte.

Enfin, les combustibles menus, offrant une plus grande surface aux gaz chargés d'acide carbonique, exposent à une dépense exagérée.

D'ailleurs il est possible de tirer des conclusions importantes du rapport $\frac{\text{CO}^2}{\text{CO}}$ obtenu par l'analyse des gaz.

Aux tuyères, on a $\frac{\text{CO}^2}{\text{CO}} = 0$. Dans une allure normale, ce rapport augmente en allant vers le gueulard, puisque la réduction indirecte, c'est-à-dire par l'oxyde de carbone, donne de l'acide carbonique, que les carbonates se décomposent et qu'on a enfin $2\text{CO} = \text{CO}^2 + \text{C}$. Si l'on constate une diminution de $\frac{\text{CO}^2}{\text{CO}}$, on peut donc conclure avec certitude qu'il se fait une réduction directe du minerai par le charbon, d'où production de nouvelles quantités d'oxyde de carbone, — ou qu'il s'opère une combustion du carbone par l'acide carbonique ($\text{CO}^2 + \text{C} = 2\text{CO}$).

Le même rapport $\frac{\text{CO}^2}{\text{CO}}$ donne une idée approximative du degré d'utilisation du combustible dans un haut-fourneau. En effet, pour obtenir la fusion des matières dans la zone convenable, il y faut développer une certaine quantité de chaleur; la formation de l'oxyde de carbone dégage moins de chaleur que celle de l'acide carbonique: il faudra donc brûler une plus grande quantité de carbone pour avoir le nombre de calories nécessaires. Toute transformation de l'acide carbonique en oxyde de carbone par action du charbon abaisse la teneur du gaz en acide carbonique et détermine, sans effet utile, une consommation supplémentaire de combustible. Toute réduction directe de l'oxyde de fer par le charbon est une cause de dépense de combustible et de production d'oxyde de carbone. Les trois effets s'ajoutent pour diminuer $\frac{\text{CO}^2}{\text{CO}}$; ce rapport indique donc bien réellement le bon et le mauvais emploi du combustible.

En résumé, on se rend compte du rôle important que joue la réaction $\text{CO}^2 + \text{C} = 2\text{CO}$ dans la marche d'un haut-fourneau; et les nombres donnés précédemment peuvent être aussi bien utilisés dans l'étude du chauffage d'un haut-fourneau que dans celle du chauffage d'un gazogène.

Gaz du gueulard. — Comme dans le cas des gazogènes à retour de, fumées, on pourrait utiliser les gaz du gueulard, qui possèdent un grand pouvoir calorifique et ont une valeur importante. Leur composition moyenne est la suivante (en volume): Azote, 60 pour 100; CO, 24 pour 100; CO², 12 pour 100; H, 12 pour 100; carbures d'hydrogène, 2 pour 100.

Si, avant de brûler ces gaz tels qu'ils se trouvent, on transforme en oxyde de carbone l'acide carbonique qu'ils renferment au moyen d'une colonne de coke incandescent, on recueillera un mélange gazeux dans lequel la proportion d'azote sera inférieure à celle des gaz de gazogène ordinaire. Il aura, par conséquent, une puissance calorifique plus grande. En effet, dans un gazogène ordinaire, l'oxygène introduit pour la transformation du charbon en gaz est accompagné d'une proportion constante d'azote, tandis que, dans le haut-fourneau, une partie de l'oxygène des gaz provient des matières du lit de fusion et n'apporte pas d'azote.

Jusqu'à présent, on n'a pas essayé de tirer parti de cette condition particulière des gaz du gueulard.

On sait que, en présence de l'oxyde de fer, l'oxyde de carbone se décompose en donnant de l'acide carbonique et un dépôt de carbone. On trouve, en effet, dans les hauts-fourneaux, aux points où l'oxyde de carbone a été en contact prolongé et sans agitation avec l'oxyde de fer, des dépôts de carbone qui ne contiennent que quelques centièmes de fer (un dépôt de ce genre, analysé par M. Ledebur, ne contenait que 2,99 de fer pour 100). Ce phénomène de décomposition de l'oxyde de carbone est particulièrement important aux températures inférieures à 450°.

C'est de même que l'oxyde de carbone agit sur les matériaux de construction contenant du fer à l'état d'oxyde, soumis continuellement à l'action de ce gaz dans la région où règne une température comprise entre 300° et 400°. Dans les fissures et les joints, dans les pores mêmes des briques et des pierres, partout où se trouvent de petites quantités d'oxyde de fer que l'oxyde de carbone peut atteindre, il se forme un dépôt de charbon qui grossit de plus en plus, finit par rompre la pierre et amener la destruction des appareils.

III. — Cubilots.

Dans les hauts-fourneaux, un des rôles du combustible est de réduire le minerai ; dans les cubilots, on n'a qu'à opérer une fusion. Dans un cas, on cherche à transformer en oxyde de carbone tout le combustible devant les tuyères ; dans l'autre, on en consommera d'autant moins qu'on le brûlera davantage à l'état d'acide carbonique.

On cherchera donc, dans ces appareils métallurgiques, à obtenir une combustion complète avec la quantité minima d'air. Cet air doit traverser une couche de combustible de plusieurs mètres ; il y aura à craindre la réduction de l'acide carbonique par le charbon. Pour obtenir le maximum d'effet utile, les précautions suivantes seront nécessaires :

1° Avoir un combustible dense, en gros morceaux, pour présenter moins de surface de contact ;

2° Donner beaucoup de vitesse au gaz pour diminuer le temps de contact de l'acide carbonique et du charbon. Une allure rapide est donc avantageuse, et on l'obtient en donnant beaucoup de vent. Nous avons vu plus haut qu'avec une vitesse suffisante, par passage

d'air sur du charbon au rouge, on n'obtenait que de l'acide carbonique ;

3° Employer le vent à faible pression et très divisé pour faciliter la formation de l'acide carbonique ;

4° Ramener l'acide carbonique à basse température en chargeant une assez grande proportion de fonte pour que les produits de la combustion se refroidissent promptement ; on évite ainsi la réaction $\text{CO}^2 + \text{C} = 2\text{CO}$.

L'emploi de l'air chaud par les cubilots sera nuisible, puisqu'il favorisera la production d'oxyde de carbone.

Comme on ne cherche à produire que de l'acide carbonique, on obtient un mélange gazeux qui exerce une action oxydante bien caractérisée sur le métal en fusion ; les effets de cette oxydation se trouvent atténués par suite de la rapidité de l'opération : un gueuset de fonte est totalement fondu en moins d'une demi-heure ; il traverse du coke incandescent qui le préserve partiellement de l'oxydation et se rassemble au fond du creuset sous une couche de laitier où il se trouve à l'abri de toute action ultérieure.

IV. — Fours à chaux.

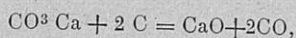
La décomposition du carbonate de chaux par la chaleur exige une température élevée ; elle est favorisée par certaines circonstances qu'il faut faire intervenir dans la cuisson des pierres à chaux, telles que le dégagement simultané de vapeur d'eau ou d'oxyde de carbone, ou bien un courant d'air actif.

Dans une atmosphère d'acide carbonique, la décomposition est presque nulle, et l'on sait que de la craie calcinée au rouge blanc, dans un tube fermé hermétiquement, ne se décompose pas, mais fond pour prendre, par le refroidissement, la texture du marbre (expérience de Halle).

D'autre part, le carbonate de chaux, chauffé en vase clos, à une température où il se dissocie partiellement, se décompose de plus en plus si l'on retire du gaz carbonique, de moins en moins si l'on en introduit. Cette influence de la pression sur la dissociation a reçu des applications pratiques de temps immémorial dans la fabrication de la chaux ; la température de décomposition complète du carbonate de chaux qui, sous la pression atmosphérique, n'aurait lieu que vers 840°, est notablement abaissée en pratique par la présence

de l'eau de carrière qu'on laisse subsister dans la pierre à chaux. Cette eau, en se vaporisant pendant la cuisson de celle-ci, entraîne peu à peu l'acide carbonique qui se dégage dès le rouge sombre ; elle diminue ainsi constamment la tension de ce gaz, en sorte que la décomposition complète se produit à une température bien inférieure à celle où cette tension atteindrait une atmosphère, si le gaz carbonique n'était pas dilué et entraîné par la vapeur d'eau.

A cette action de la vapeur d'eau s'ajoute l'action de l'oxyde de carbone provenant soit du combustible, soit de la réaction



de telle sorte que les produits gazeux résultant de la cuisson du carbonate de chaux seront constitués par un mélange d'acide carbonique et d'oxyde de carbone.

J'ai fait à ce sujet quelques expériences relatives à l'action de la chaleur sur des mélanges de carbonate de chaux et de charbon. Le charbon employé est du charbon de bois que l'on a calciné au rouge dans un courant de chlore. Pour obtenir un mélange intime, les poudres étaient malaxées dans un petit broyeur à boulets.

Le mélange sec est introduit dans un matras en porcelaine que l'on remplit complètement. On chauffe à des températures déterminées à l'aide du couple thermoélectrique, et l'on recueille les gaz qui se dégagent.

Température de 650°.

1° 4^{cc},7 CO² et 9^{cc},4 CO ; soit 33,33 pour 100 CO² et 66,67 pour 100 CO.

2° 5^{cc}, 5 CO² et 10^{cc}, 7 CO ; soit 34 pour 100 CO² et 66 pour 100 CO.

3° 5^{cc},75 CO² et 10^{cc}, 6 CO ; soit 35,2 pour 100 CO² et 64,8 pour 100 CO.

Moyenne : 34,2 pour 100 de CO² et 65,8 pour 100 de CO.

Température de 800°.

1° 3^{cc},6 CO² et 12^{cc},7 CO ; soit 22,1 pour 100 CO² et 77,9 pour 100 CO.

2° 3^{cc}, 2 CO² et 11^{cc}, 6 CO ; soit 21,8 pour 100 CO² et 78,2 pour 100 CO.

Moyenne : 22 pour 100 de CO² et 78 pour 100 de CO.

Ces nombres diffèrent notablement de ceux trouvés en étudiant la

réaction $\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$ à 650° (61 pour 100 de CO_2 et 39 de CO) et à 800° (7 pour 100 de CO_2 et 93 de CO). La tension de dissociation du carbonate de chaux étant très faible à 650° , l'acide carbonique est réduit au fur et à mesure de sa production, d'autant plus complètement qu'il se forme en moins grande quantité. A 800° , où la tension de dissociation est beaucoup plus grande, une plus grande quantité de gaz carbonique échappe à la réduction, ce qui explique pourquoi la proportion trouvée expérimentalement est supérieure à celle résultant seulement de la réaction $\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$.

COLORATION DES MÉTAUX ⁽¹⁾

par PAUL MALHERBE.

COLORATION DU CUIVRE

Coloration noire. — 1° Dissoudre 15 grammes de chlorure d'antimoine dans 125 grammes d'alcool, et ajouter de l'acide chlorhydrique jusqu'à éclaircissement de la solution. On réussira d'autant mieux l'opération finale qu'on aura moins employé d'acide. On immergera l'objet de cuivre parfaitement nettoyé et on le laissera de 30 à 45 minutes dans cette solution. Il sera alors recouvert d'une couche brillante d'antimoine métallique. En prolongeant l'immersion, cette couche deviendrait plus épaisse, mais moins belle. On peut plier les fils de cuivre qui ont été traités de cette façon, sans que la couche d'antimoine s'en détache.

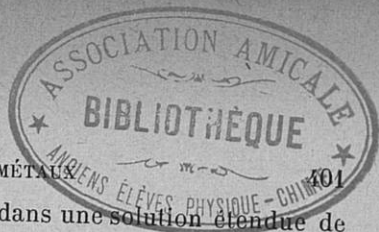
2° Une solution de chlorure d'antimoine dans l'acide chlorhydrique permet d'obtenir de bons résultats, mais elle peut donner quelquefois une coloration violette.

3° On plonge le métal bien nettoyé dans une solution de :

Acide arsénieux.....	2 parties
Acide chlorhydrique.....	4 —
Acide sulfurique.....	1 —
Eau.....	24 —

4° On plonge les pièces de cuivre dans l'acide nitrique et on les chauffe au rouge sombre ;

(1) Voir *Rev. Phys. Chim.*, 5^e année, p. 337.



COLORATION DES MÉTAUX

5° En plongeant les objets de cuivre dans une solution étendue de chlorure de platine (15 à 20 %) et chauffant légèrement ensuite, on obtient une coloration bronze-acier;

6° Tremper l'objet en cuivre dans une solution de sulfure alcalin pendant quelques heures;

7° On couvre avec un mélange de chlorure d'or ou de platine et d'oxyde de zinc dissous dans l'acide azotique.

Coloration gris bleuâtre. — 1° Ce revêtement de teinte intermédiaire entre le gris du platine et celui de l'acier préserve le métal de l'oxydation. On plonge les objets, en les suspendant par un fil, dans une solution presque bouillante de :

Sulfure de sodium.....	1 partie
Eau.....	12 —
Sulfite d'antimoine.....	1 —

Il faut avoir la précaution d'éviter le contact de l'objet avec les parois de la capsule dans laquelle on l'immerge. Dès qu'il a pris la coloration voulue, ce qui a lieu au bout de quelques instants, on le retire du liquide, on le trempe rapidement dans l'eau et on le sèche;

2° Si l'on n'avait pas de sulfure de sodium, on pourrait employer le mélange suivant :

Sulfate de soude.....	4 parties
Sulfure d'antimoine.....	3 —
Charbon de bois.....	1 —

On met le tout dans un creuset déjà chauffé au rouge. La masse fondue est jetée dans une capsule avec de l'eau et 1/2 partie de fleur de soufre, on fait bouillir le tout pendant quelque temps et on filtre. Le liquide clair obtenu, étendu encore d'eau, est employé immédiatement et de la même manière que le précédent;

3° Le cuivre, bien poli, prend une belle coloration gris bleuâtre quand on le frotte avec un liquide obtenu en faisant digérer à chaud du cinabre dans une solution de sulfure de sodium contenant un peu de potasse caustique.

Coloration brune. — On plonge dans une solution de nitrate ou de chlorure de fer la pièce décapée à l'acide nitrique.

Imitation du platine. — Pour donner au cuivre l'aspect du platine il suffit de l'immerger dans une solution de :

Acide arsénieux.....	2'0 ^{gr}
Acétate de cuivre.....	35 ^{gr}
Acide chlorhydrique.....	1000 ^{gr}

En faisant bouillir une solution chlorhydrique arsénieuse en présence de cuivre, il se forme sur celui-ci un dépôt gris brillant Cu^3As^2 .

Irisations. — 1° Plonger les objets dans un bain composé :

Eau	60 parties
Eau oxygénée.....	35 —
Ammoniaque.....	5 —

Les passer ensuite dans un cylindre chauffé à 600-700°.

2° On peut se servir du bain suivant pour le cuivre et le nickel :

Acétate de plomb.....	20
Hypophosphite de soude.....	60
Eau.....	1000

Chauffer à l'ébullition et plonger les objets dans le liquide. On obtient onze couleurs avec le cuivre, huit couleurs avec le nickel.

On a d'abord le gris, qui passe ensuite au violet, au châtain, au rouge, pour finir au bleu.

Quand on a la couleur voulue, on recouvre l'objet d'une couche de vernis.

Vert olive. — Recouvrir d'une solution de fer et d'arsenic dans l'acide chlorhydrique. Polir ensuite à la mine de plomb et recouvrir à chaud d'un vernis ainsi composé :

Vernis à l'alcool.....	1 partie
Gomme gutte.....	1 —
Ocre jaune.....	1 —

Bronzage du cuivre rouge. — On étame l'objet de cuivre en le faisant bouillir avec de la grenaille d'étain et une bouillie claire de crème de tartre. Une demi-heure d'ébullition suffit quand on a ajouté au bain quelques gouttes de chlorure stanneux. On lave, on fait sécher, et on chauffe modérément jusqu'à ce que l'objet ait acquis la teinte bronzée voulue.

COLORATION DU LAITON

Coloration noire. — 1° *a. Bronze brun.* Solution acide de nitrate d'argent et de bismuth;

b. Bronze brun. Acide nitrique;

c. Bronze clair. Solution acide de nitrate d'argent et de cuivre;

d. Noir. Solution de nitrate de cuivre.

Dans tous les cas cependant, le laiton se colore en noir foncé quand, après avoir été traité par la solution acide, il est placé pendant

quelques instants sur une solution de sulfure de potassium, de sulfhydrate d'ammoniaque ou d'hydrogène sulfuré.

2° On baigne le laiton dans une solution diluée de nitrate mercurieux; la couche de mercure qui s'est formée sur le laiton se transformera en sulfure noir si on lave à plusieurs reprises dans le sulfure de potassium. En substituant au sulfure de potassium le sulfure d'antimoine ou celui d'arsenic, on obtient de belles colorations bronzées variant du brun clair au brun foncé.

3° Nettoyer parfaitement le laiton. Frotter ensuite avec du sel ammoniac dissous dans le vinaigre.

Vinaigre fort.....	1000 parties
Sel ammoniac.....	30 —
Alun.....	15 —
Anhydride arsénieux.....	8 —

4° On emploie une solution de chlorure de platine, qui laisse une couche très légère de platine sur le métal et on bronze la surface. On obtient une teinte d'acier ou une couleur grise dont la nuance dépend de la surface du métal. Si ce dernier est bruni, il prendra une nuance bleu ou gris d'acier, qui varie avec la durée de l'action chimique, la concentration et la température du bain.

On prépare une solution diluée de chlorure de platine :

Chlorure de platine.....	1 ^{gr}
Eau.....	5000 ^{gr}

On tient prête une autre solution plus concentrée à la température de 40°. On attache les objets à bronzer à un fil de cuivre et on les baigne pendant quelques secondes dans une solution chaude de tartre à 30 grammes pour 5 litres d'eau.

Au sortir de ce bain, on les lave deux ou trois fois à l'eau ordinaire et une dernière fois à l'eau distillée, on les porte alors dans la solution de chlorure de platine, on les y agite en les examinant de temps à autre.

Quand on a obtenu un changement de couleur convenable, on passe les objets dans la solution concentrée de chlorure de platine à 40°, on les y agite toujours et on ne les retire que lorsqu'on a la coloration voulue. On les lave deux ou trois fois et on les fait sécher dans la sciure de bois.

5° Pour donner au laiton une coloration d'un noir mat comme cela se fait pour les instruments d'optique, on commence par nettoyer

soigneusement le métal pour l'enduire ensuite d'un mélange très dilué de :

Azotate neutre d'étain.....	1 partie
Chlorure d'or.....	2 —

Au bout de 10 minutes, on enlève ce revêtement avec une petite brosse humide. Si l'on n'a pas employé un excès d'acide, la surface du métal sera devenue d'un beau noir mat.

On prépare le nitrate d'étain, en décomposant le chlorure de ce métal par l'ammoniaque et en dissolvant ensuite dans l'acide nitrique l'oxyde d'étain obtenu.

6° (1) Pour obtenir un dépôt de bismuth sur le laiton, on plonge ce dernier dans un bain bouillant qu'on prépare en ajoutant 50 à 60 grammes de bismuth en poudre à une solution de 16 grammes de bismuth dans l'acide nitrique étendu de 1 litre d'eau et renfermant 32 grammes d'acide tartrique.

7° (2) L'électrolyse d'une solution froide de 25 à 30 grammes par litre de chlorure double de bismuth et d'ammonium détermine sur le laiton ou sur le cuivre un dépôt de bismuth brillant et adhérent dont l'aspect rappelle celui du vieil argent.

Irisations. Colorations diverses. — 1° On dissout :

Tartrate d'antimoine et de potasse.....	30 ^{gr}
Acide tartrique.....	30 ^{gr}
Eau.....	4000 ^{gr}

On ajoute :

Acide chlorhydrique.....	90 à 120 ^{cc}
Antimoine pulvérisé.....	90 à 120 ^{cc}

Plongés dans ce liquide bouillant, les objets de laiton se recouvrent d'une pellicule qui, à mesure qu'elle s'épaissit, réfléchit toute une série de très belles teintes; elle paraît d'abord iridescente, puis couleur d'or, rouge cuivre, passe ensuite au violet et finalement au gris bleu. Ces couleurs tiennent bien et ne s'altèrent pas à l'air.

2° Le sulfure d'étain peut être déposé sur les surfaces métalliques, notamment du laiton, auxquelles il communique des nuances variables avec l'épaisseur du dépôt. Pour obtenir ces patines, C. Puscher prépare les solutions suivantes (3) :

- (1) PUSCHER. — *Dingl. polyt. Journ.*, t. CXCIV, p. 375.
 (2) BERTRAND. — *Comptes-Rendus*, t. LXXXII, p. 354.
 (3) PUSCHER. — *Dingl. polyt. Journ.*, t. CXCIV, p. 375.

Dissoudre :

Acide tartrique.....	20 ^{gr}
Eau.....	1000 ^{gr}

Ajouter :

Sel d'étain.....	20 ^{gr}
Eau.....	125 ^{gr}

Faire bouillir le mélange; laisser reposer et filtrer. Verser ensuite la partie claire, à petites doses, et en remuant continuellement, dans une solution de :

Hyposulfite de soude.....	80 ^{gr}
Eau.....	250 ^{gr}

Faire bouillir; il se forme alors du sulfure d'étain avec précipitation de soufre. En plongeant dans le liquide les pièces de laiton, celles-ci, suivant la durée de l'immersion, se couvrent de nuances très variées, passant du jaune d'or au rouge, au cramoisi, au bleu et enfin au brun clair.

3° Le métal est traité dans la composition ci-dessous :

Solution A

Coton bien lavé.....	50 parties
Imprégné d'acide salicylique.....	2 —
Dissous dans l'acide sulfurique.....	1000 —
Bichromate de potasse.....	100 —

Solution B

Laiton.....	20 parties
Acide nitrique ($d = 1,51$).....	350 —
Nitrate de soude.....	10 —

Mélanger les deux solutions et étendre de 1.500 parties d'eau. Ces proportions peuvent être modifiées suivant la nature du laiton à traiter. On étend cette préparation sur le métal, qui change subitement de couleur; quand la teinte voulue est obtenue, on plonge rapidement la pièce dans une solution alcaline de :

Sel de soude.....	50 parties
Eau.....	1000 —

On lave ensuite abondamment et on essuie avec un morceau de drap. On obtient de beaux tons rouges cuivre en plaçant les objets à colorer entre deux plaques, ou mieux encore entre deux toiles de fil de fer.

4° On introduit dans un flacon 100 grammes de carbonate de cuivre et 750 grammes d'ammoniaque. On agite; il faut conserver ce liquide en flacons bien bouchés. Quand il a perdu de son efficacité, on peut

le régénérer en y versant un peu d'ammoniaque. Les objets à colorer doivent être bien nettoyés. On les suspend dans le liquide au moyen d'un fil de cuivre et on leur imprime un mouvement de va-et-vient. Après quelques minutes d'immersion, on les lave à l'eau et on les fait sécher dans la sciure de bois. On obtient généralement une coloration bleu foncé.

5° En plongeant une lame de laiton parfaitement propre dans une solution étendue d'acétate neutre de cuivre, on la voit, à la température ordinaire et en peu de temps, se couvrir d'une belle nuance jaune d'or;

6° Plongé à plusieurs reprises dans une solution très étendue de chlorure de cuivre, le laiton devient mat et se bronze en gris verdâtre.

Une lame de laiton chauffée à 450° se colore en violet en frottant légèrement sa surface avec du coton imbibé de chlorure de cuivre.

7° En chauffant le laiton parfaitement poli jusqu'à ne pouvoir plus le tenir à la main, et en l'enduisant alors rapidement et uniformément avec un tampon de coton, d'une solution de chlorure d'antimoine, on lui communique une belle teinte violette.

8° Pour avoir des tons verdâtres, on se sert d'un bain composé de :

Eau.....	100 parties
Sulfate de cuivre.....	8 —
Sel ammoniac.....	2 —

9° Pour des tons de brun-orange ou brun-cannelle :

Eau.....	1000 parties
Chlorate de potasse.....	10 —
Sulfate de cuivre.....	10 —

10° Pour obtenir des tons rosâtres, puis violets, puis bleus :

Eau.....	400 parties
Sulfate de cuivre.....	30 —
Hyposulfite de soude.....	20 —
Crème de tartre.....	10 —

11° Pour les nuances jaunâtres, orangées ou roses, puis bleutées, on immerge les objets plus ou moins longtemps dans le bain suivant :

Eau.....	400 parties
Sulfate ferreux ammoniacal.....	20 —
Hyposulfite de soude.....	40 —
Sulfate de cuivre.....	30 —
Crème de tartre.....	10 —

En prolongeant l'ébullition, la teinte bleue s'efface pour faire de nouveau place au jaune, et finalement à un joli gris.

12° Le brun jaune s'obtient avec :

Eau.....	250 parties
Chlorate de potasse.....	5 —
Carbonate de nickel.....	2 —
Sel de nickel.....	5 —

13° Le brun foncé est obtenu avec :

Eau.....	250 parties
Sel de nickel.....	10 —
Chlorate de potasse.....	5 —

14° Le jaune brun avec :

Eau.....	250 parties
Sel de soude cristallisé.....	10 —
Orpiment.....	5 —

15° Le moiré métallique s'obtient en mélangeant deux liquides :

Crème de tartre.....	5 parties
Sulfate de cuivre.....	5 —
Eau.....	250 —

Eau.....	125 parties
Hyposulfite de soude.....	15 —

16° Enfin une belle couleur se forme avec l'un des bains suivants :

1° Eau.....	140 parties
Ammoniaque.....	5 —
Sulfure de potassium.....	1 —

2° Eau.....	100 parties
Sulphhydrate d'ammoniaque.....	2 —

Bronzage du laiton. — On fait bouillir l'objet avec de la grenaille de zinc et de l'eau saturée de chlorhydrate d'ammoniaque. On peut ajouter un peu de chlorure de zinc pour faciliter l'opération.

On termine comme précédemment.

On peut aussi terminer en plongeant l'objet dans la solution suivante :

Eau.....	2000 parties
Vinaigre.....	160 —
Sel ammoniac.....	475 —
Vert-de-gris pulvérisé.....	500 —

COLORATION DU BRONZE

Noir. — On emploie une solution faible de nitrate d'argent mélangée à une quantité égale d'une solution de nitrate de cuivre. On plonge dans ce liquide pendant quelque temps les objets à noircir. On les chauffe ensuite jusqu'à ce que la teinte noire se soit nettement manifestée.

Bronzage (1). — *Bronzes verts* :

1° Vinaigre.....	1000 ^{gr}
Sel ammoniac.....	16
Sel marin.....	16
Ammoniaque.....	16
2° Eau.....	1000 ^{gr}
Sel ammoniac.....	250
Ammoniaque.....	250
3° Sulfate de cuivre.....	16 ^{gr}
Sel ammoniac.....	32
Sel marin.....	32
Cendres vertes.....	70
Jaune de chrome.....	30
Ammoniaque.....	32

Si l'on veut avoir un vert plus foncé, il suffit d'ajouter à cette solution de la plombagine.

4° Avec les solutions précédentes, il faut plusieurs jours, quelquefois un mois, pour arriver à donner une patine artistique à un bronze.

Si l'on veut un moyen plus expéditif on commence par recouvrir l'objet avec l'une des solutions précédentes, et un jour après, on donne une deuxième couche avec la solution suivante :

Sel ammoniac.....	50 ^{gr}
Ammoniaque.....	50
Cendres vertes.....	70
Jaune de chrome.....	30
Vinaigre.....	1000

Bronze bleu-vert. — 1° On nettoie l'objet avec de l'acide nitrique étendu de 2 ou 3 fois son volume d'eau. La teinte, d'abord grisâtre, passe ensuite au bleu verdâtre ;

2° On obtient le même résultat en se servant simplement d'ammoniaque concentrée, avec laquelle on frotte le bronze ;

(1) *Manuel Roret.*

3° On fait une solution avec :

Carbonate ou chlorhydrate d'ammoniaque.....	30 ^{gr}
Sel marin.....	10
Crème de tartre.....	10
Acétate de cuivre.....	10
Acide acétique 8° B.....	100
Eau.....	50

On enduit l'objet de cette solution et on le laisse sécher à l'air libre pendant environ 36 heures. On retrouvera l'objet couvert d'une patine verte. On frotte les parties ornementées avec une brosse passée sur la cire jaune et, si l'on veut, imprégnée d'un peu de rouge ou d'autre couleur. En retouchant avec un peu d'ammoniaque, on obtiendra des parties colorées en bleu, et en vert foncé si l'on emploie le carbonate d'ammoniaque.

Bronzes florentins. — On commence par cuivrer à la pile l'objet en bronze et l'on frotte avec la pâte suivante :

Sanguine.....	10 ^{gr}
Plombagine.....	4
Alcool.....	10

On laisse sécher et on frotte avec une brosse rude.

Bronzes d'art. — 1° On commence par enduire la surface du bronze avec l'une des compositions données pour obtenir le vert. On sèche, on brosse et l'on recouvre de la solution suivante :

Vinaigre.....	1000 ^{gr}
Sanguine.....	125
Plombagine.....	25

On sèche et l'on brosse avec une brosse rude.

2° Vinaigre.....	1000 ^{gr}
Plombagine.....	25
Sanguine.....	125
Sel ammoniac.....	32
Ammoniaque.....	32
Sel marin.....	32

3° On obtient un bronze couleur chêne avec :

Vinaigre.....	1000 ^{gr}
Sel ammoniac.....	30
Ammoniaque.....	30
Sanguine.....	125

On passe l'objet à la cire et au vernis.

Bronzes fumés. — Cette opération s'applique à tous les bronzes : bronzes verts, bronzes florentins, etc., et a pour but de donner aux objets des teintes se rapprochant de celles des bronzes anciens.

On se sert à cet effet d'un four spécial dans lequel on fait brûler du charbon de bois. Les objets sont suspendus au-dessus du foyer pour être soumis à l'action des gaz chauds et du noir de fumée. Plus le four sera chaud, plus les bronzes seront foncés. On peut frotter ensuite les pièces refroidies à la cire.

Bronze mordoré. — On décape la pièce et on la frotte à la plombagine humide, on sèche, on brosse et on passe un vernis jaune ou rouge.

Patine antique au bronze. —

1° Sel ammoniac.....	1 partie
Carbonate de potasse.....	3 —
Sel marin.....	6 —
Ammoniaque.....	12 —

On peut ajouter 8 parties de nitrate de cuivre.

2° et 3° Sel ammoniac.....	3 part. ou 8 part.
Acide oxalique.....	1 2
Vinaigre.....	25 25

4° On suspend l'objet de bronze bien nettoyé dans un récipient plein de gaz d'acide carbonique.

Au fond du vase on met un peu de solution de sel marin, sans y faire toucher l'objet, qu'on aura tout d'abord plongé dans un mélange à parties égales d'eau et de vinaigre.

On ferme le récipient et on laisse le tout pendant plusieurs semaines. On obtient ainsi une patine identique à celle que le bronze acquerrait en restant exposé de longues années à une atmosphère humide.

En prolongeant l'action, la patine est plus belle, mais il ne faut pas mettre d'excès de vinaigre pour en accélérer la formation; autrement elle s'en irait facilement sous les lavages à l'eau.

5° On fait bouillir les pièces à bronzer avec :

Sous-acétate de cuivre.....	250 part.
Carbonate de cuivre.....	250
Chlorhydrate d'ammoniaque.....	450
Acide acétique.....	100
Eau.....	2000

Bronzage des médailles. — 1° On fait un mélange à parties égales de plombagine et de rouge indien. On étend d'eau et on applique sur l'objet bien nettoyé. Puis on chauffe fortement, on laisse refroidir et on brosse dans tous les sens avec une brosse demi-dure que l'

se passe sur un morceau de cire jaune et sur le précédent mélange. On obtient ainsi une teinte de bronze rougeâtre.

2° On prépare la solution suivante :

Sous-acétate de cuivre.....	500 parties
Sel ammoniac.....	330 —
Vinaigre.....	1000 —

On fait bouillir un quart d'heure, on laisse reposer et on décante. Pour patiner les médailles, on les plonge dans le liquide bouillant pendant 5 à 6 minutes. On décante, on lave les médailles. Le même liquide ne peut servir que 5 ou 6 fois; il faut y ajouter un peu de vinaigre à chaque fois. Il est nécessaire d'essuyer promptement les médailles pour éviter une altération de la teinte.

3° Frotter avec le moins possible de la solution suivante :

Azotate de cuivre à 18°.....	5 parties
Sel ammoniac.....	1 —

4° Crème de tartre.....	3 parties
Sel marin.....	3 —
Sel ammoniac.....	1 —
Eau.....	12 —
Sel de cuivre.....	8 —

En augmentant la quantité de sel marin, on obtient une teinte plus claire et tirant sur le jaune. Si on la diminue, la teinte devient bleuâtre.

5° Formule donnant tous les tons, à condition de laisser plus ou moins longtemps l'objet en contact avec le liquide :

Huile de ricin.....	1 partie
Alcool.....	4 —
Savon mou.....	2 —
Eau.....	2 —

On enduit l'objet au pinceau; au bout de 24 heures, il est bronzé. On fait sécher dans la sciure de bois chaude et on recouvre d'un vernis incolore.

Bronzage par une couleur d'aniline. — On prend :

Fuchsine.....	10 parties
Violet de méthyle.....	5 —
Alcool à 95°.....	100 —

Quand tout est dissous, on ajoute 5 parties d'acide benzoïque. On fait bouillir 5 minutes jusqu'à ce que la coloration verte du mélange passe à une teinte de bronze doré clair. La couleur s'applique au pinceau et adhère fortement sur les métaux.

COLORATION DU ZINC

Noir. — 1° La pièce de zinc parfaitement décapée est plongée dans une solution de :

Sulfate de nickel ammoniacal.....	4 parties
Eau.....	40 —
Acide sulfurique.....	1 —

puis lavée à l'eau et séchée.

2° On plonge l'objet dans une solution de cuivre dans l'eau régale ou dans une solution faite à parties égales de sulfate de cuivre et de chlorate de potasse dans 36 parties d'eau. Il s'y recouvre d'une couche noire qui s'enlève facilement. On lave rapidement à l'eau, puis après séchage, on baigne le zinc dans une solution étendue d'asphalte dans la benzine (2 p. asphalte, 12 p. benzine). On fait égoutter l'excès de liquide et on frotte le métal avec un tampon d'ouate pour fixer la coloration noire.

3° Une solution alcoolique de chlorure d'antimoine aiguillée par l'acide chlorhydrique donne sur le zinc une coloration noir mat.

Alcool.....	1000 parties
Chlorure d'antimoine.....	100
Acide chlorhydrique.....	60

On applique plusieurs couches, on laisse sécher et on frotte à l'huile siccatrice deux ou trois fois de suite.

4° On recouvre le zinc d'une solution d'azotate de manganèse et l'on sèche en chauffant à 250° à la lampe. A cette température, le sel de manganèse est décomposé et il se forme du bioxyde de manganèse qui adhère à la surface. On recommence plusieurs fois cette opération en débarrassant à chaque fois la surface du métal de l'oxyde qui n'adhère pas fortement avec une brosse. Quand on a obtenu une coloration noire uniforme, on frotte la pièce avec la plus petite quantité possible de vernis à l'huile de lin.

Le revêtement est noir intense, il adhère fortement au métal et résiste sans s'écailler à la flexion et au martelage. Les acides étendus ne l'attaquent pas.

On emploie 54 grammes d'azotate de manganèse pour 1.000 grammes d'eau.

5° Une solution de molybdate d'ammoniaque dans l'eau régale très étendue, ou une dissolution d'acide molybdique dans une lessive

de soude très diluée, donnent sur les objets de zinc une patine brune à reflets irisés formée par une mince pellicule d'oxyde de molybdène.

6° Dans la méthode de M. Heilbronn on fait agir sur la surface de zinc des acides et des produits ayant une action chimique sur le métal; ces réactifs sont employés, soit seuls, soit mêlés ensemble, soit mêlés avec un mordant ou autres matières.

Les agents chimiques sont l'acide chlorhydrique étendu d'eau et mélangé avec diverses substances, telles que le chromate de plomb, la céruse, la fleur de soufre, le chlorure d'antimoine. Ces divers agents peuvent en outre recevoir l'addition de couleurs variées, carmin, cochenille, bleu de Prusse, etc.

L'acide chlorhydrique contenu dans la couleur attaque le zinc et rend sa surface rugueuse; en même temps il se forme du chlorure de zinc qui, sous l'influence de l'oxygène de l'air, se transforme en oxychlorure insoluble adhérent au métal. Cet oxychlorure forme ainsi une couche intermédiaire qui rend la peinture adhérente. L'application d'un vernis lui donne du brillant et de la solidité.

On peut aussi se contenter de passer une couleur à l'huile sur la surface du zinc préparée par la solution suivante :

Chlorure de cuivre.....	1 partie
Nitrate de cuivre.....	1 —
Chlorure d'ammonium.....	1 —
Eau.....	64 —
Acide chlorhydrique.....	4 —

Le zinc prend immédiatement une coloration noire intense avec formation d'un chlorure basique de zinc. La coloration passe au gris dans l'espace de vingt-quatre heures. La peinture à l'huile appliquée sur cette surface grise y adhère fortement.

7° Recouvrir l'objet qu'on veut noircir du mélange suivant :

Eau.....	64 parties
Acide chlorhydrique.....	8 —
Chlorure de cuivre.....	3 —
Azotate de zinc.....	2 —

Enduits colorés. — Les zincs décapés sont plongés dans la solution suivante :

Tartrate de cuivre.....	3 parties
Soude caustique.....	4 —
Eau.....	48 —

Au bout de quelques minutes, les couleurs suivantes commencent

à apparaître et avec une lenteur suffisante qui permet de les isoler : violet, bleu acier, vert, jaune d'or, rouge pourpre.

Patine verte. — Le procédé suivant est dû à Puscher. On prépare la solution suivante :

Eau.....	500 parties
Hyposulfite de soude.....	50 —
Acide sulfurique.....	25 —

Dans le liquide chaud et séparé par décantation du précipité de soufre, on plonge les objets de zinc, qui se recouvrent aussitôt d'une couche de sulfure de zinc d'un brillant vert clair. En prolongeant la durée de l'immersion cette couleur se transforme en un gris foncé brillant. En les trempant dans l'acide chlorhydrique étendu ils perdront tout leur brillant, mais en les passant aussitôt dans un bain de sulfate de cuivre acidulé, ils se revêtent d'une patine noire marbrée. Il suffit de combiner ces divers réactifs pour obtenir des effets différents. On rend ces patines plus résistantes en les vernissant avec une solution de copal.

Bronzage. — 1° Frotter les objets avec un mélange de rouge anglais et de plombagine;

2° Frotter au pinceau avec la solution suivante :

Sel ammoniac.....	30 parties
Oxalate de potassium.....	8 —
Vinaigre.....	1000 —

3° Le zinc préalablement recouvert d'une couche de cuivre galvanique est ensuite lavé avec :

Vinaigre.....	1000 parties
Sel ammoniac.....	30 —
Oxalate de potasse.....	8 —

COLORATION DE L'ARGENT

Noir. — 1° On peut frotter les pièces avec de la plombagine, de l'essence de térébenthine et de l'ocre rouge. On fait sécher et on brosse légèrement de façon à laisser l'enduit sur les fonds seulement.

2° Couvrir l'argent d'une solution de chlorure de platine; on a ainsi une couche de chlorure d'argent qui noircit en présence d'une solution de sulfhydrate d'ammoniaque.

3° Frotter les objets avec du soufre.

4° Frotter avec un chiffon imbibé d'une solution de nitrate d'argent.

5° Faire chauffer légèrement l'objet, qui doit être exempt de soudures à l'étain, puis le plonger dans une solution saturée d'azotate d'argent jusqu'à refroidissement; le remettre ensuite au feu pour le faire sécher. L'objet est noirci; il ne reste plus qu'à le brosser avec une brosse demi-dure imprégnée de graphite fin.

6° On noircit parfaitement les objets d'argent en les plongeant dans une solution de sulfure alcalin; on les frotte ensuite avec une brosse fine et de la crème de tartre en poudre, pour rendre leur surface brillante.

Rose. — On donne à l'argent une belle coloration rose en l'immergeant pendant quelques secondes dans une solution chaude et concentrée de chlorure de cuivre et en le rinçant ensuite. Une fois sec, on le baigne dans l'alcool et on sèche au feu.

Brun foncé. — On obtient cette teinte au moyen d'une solution, de sel ammoniac et de sulfate de cuivre dans le vinaigre.

CHRONIQUE

Association des Industriels de France contre les accidents du travail.
— Cette association ouvre un concours public international pour la création d'un protecteur garantissant les ouvriers fondeurs contre les brûlures pouvant atteindre les pieds et le bas des jambes. — Pour tous renseignements, s'adresser au siège de l'Association, 3, rue de Lutèce, à Paris.

REVUES MENSUELLES

PHYSIQUE

Généralités. — Mécanique. — Pesanteur. — *Sur un nouveau joint à angle variable.* — G. KOENIGS (C.-R., t. 133, p. 139). — L'appareil décrit donne la possibilité de faire varier continûment et indépendamment l'angle des deux arbres.

Sur la solution des équations de l'élasticité. — Sur une application des fonctions potentielles de l'élasticité. — Sur la déformation infiniment petite d'un corps élastique soumis à des forces données. — E. et F. COSSERAT (C.-R., t. 133, p. 210, 271, 326). — Mémoires d'ordre mathématique.

Sur le mouvement du pendule en milieu résistant. — L. DÉCOMBE (C.-R., t. 133, p. 147). — Si $R = \varphi(v)$ traduit l'effet de la résistance du milieu, quelle que soit la parité de φ , il est facile, en s'appuyant sur la démonstration donnée par l'auteur, de prouver l'isochronisme des oscillations pour une loi de résistance absolument quelconque.

Sur la loi des pressions dans les bouches à feu. — Recherches de l'exposant de lenteur. — E. VALLIER (C.-R., t. 133, p. 319). — Soit $P(z)$ la fonction représentant la variation de la pression, si l'on pose $\varphi(z) = ze^{1-z}$, on a une solution plus générale en posant :

$$P(z) = \varphi^\beta(z)$$

où β est d'autant plus élevé que la poudre est plus lente. Cette fonction satisfait aux conditions suivantes : partant de zéro, elle croît rapidement jusqu'à l'unité; décroissant ensuite en présentant un point d'inflexion, elle prend une direction asymptotique à l'axe des z .

Sur les vibrations des nappes liquides de formes déterminées. — C. CHÉNEVEAU et G. CARTAUD (C.-R., t. 133, p. 273). — Les auteurs se sont proposé d'étudier expérimentalement, à l'aide de la photographie, les figures des ondes produites à la surface des liquides contenus dans des cuvettes de formes variées, sous l'influence de vibrations. Ils donnent les résultats pour les cuvettes de forme rectangulaire ou carrée et la cuvette circulaire. Les figures que l'on obtient dans ce dernier cas se retrouvent avec une goutte de mercure libre, ce qui prouve que les parois n'interviendraient pas autrement que pour donner à la nappe une forme déterminée. Les auteurs signalent également l'existence de tourbillons formés par le régime vibratoire.

Sur une relation qui existe probablement entre l'angle caractéristique de la déformation des métaux et le coefficient newtonien de restitution. — G. GRAVARIS (C.-R., t. 133, p. 329). — L'auteur croit que chacune des vibrations longitudinale et transversale d'une molécule fait naître, chez les corps imparfaitement élastiques et dans la période des mouvements réversibles, deux espèces d'ondes : les unes longitudinales, les autres transversales. Ce seraient les premières dans le cas d'extension, les secondes dans le cas de compression qui se tracent sur la surface du corps, à la suite des glissements qui se produisent entre les molécules qui le constituent et au delà de sa limite élastique.

Étude critique sur la théorie générale des mécanismes. — G. KOENIGS (C.-R., t. 133, p. 330).

Sur la théorie des déformations permanentes de Coulomb. — Son application à la traction, la torsion et le passage à la filière. — H. BOUASSE (Ann. Chim. Phys., t. XXIII, juin 1901).

Recherches expérimentales sur les déformations de contact des corps élastiques. — A. LAFAY (Ann. Chim. Phys., t. XXIII, juin 1901).

Actions moléculaires. — *La pression osmotique et son rôle de défense contre le froid dans la cellule vivante.* — D'ARSONVAL (C.-R., t. 133, p. 84). — La pression osmotique joue un rôle considérable dans la lutte contre le froid que soutient plus ou moins victorieusement la cellule vivante, tant animale que végétale.

Sur l'action électro-capillaire des molécules non dissociées en ions. — GOUY (C.-R., t. 133, p. 284). — L'auteur a étudié 160 corps organiques, dissous dans des solutions normales de Na_2SO_4 . Il a traduit ses résultats en graphiques dont les abscisses sont les différences de potentiel V du large mercure et de la colonne mercurielle, les ordonnées les hauteurs de cette colonne. L'auteur discute ces résultats qui montrent que l'effet du corps organique est de toujours diminuer la hauteur de la colonne.

Sur la solubilité des mélanges de sulfate de cuivre et de sulfate de soude. — MASSOL et MALDÈS (C.-R., t. 133, p. 287). — Les dissolutions obtenues avec un mélange de SO_4Cu et SO_4Na_2 présentent une composition invariable aux températures peu élevées ; mais dès que la température est suffisante pour que la modification sulfate de soude anhydre puisse prendre naissance, la composition de la dissolution varie avec les proportions relatives des deux sels mis en présence.

Chaleur. — *Sur une interprétation mécanique des principes de la thermodynamique.* — A. SÉLIGMANN-LUI (C.-R., t. 133, p. 30). — Démonstration du postulat suivant :

Soit un système en mouvement permanent. Si l'état d'équilibre vient à cesser par suite d'une modification infiniment petite, le système tendra à prendre un état d'équilibre nouveau. Ce déplacement se fera dans le sens

des forces agissantes, qui produiront un travail positif, de sorte que l'énergie cinétique du système ira toujours en croissant.

Sur le courant refroidissant d'un courant liquide ou gazeux. — J. BOUSINESQ (C.-R., t. 133, p. 257). — L'auteur étudie le cas où le corps chaud a sa chaleur, que l'on renouvelle sans cesse, emportée d'une manière permanente par un courant fluide, indéfini en tous sens, au sein duquel on le suppose immergé, courant rectiligne et uniforme aux distances du corps assez grandes pour que les perturbations causées par sa présence ne s'y étendent pas.

Tension de vapeur des solutions. — Hypothèse d'Arrhénius. — A. PONSOT (C.-R., t. 133, p. 341). — Si l'on admet la loi des modules pour les solutions salines, on peut la compléter par la suivante : un radical qui se substitue à un autre avec dégagement de chaleur a des modules cryoscopique, osmotique, tonométrique plus petits que ceux de cet autre. Dans l'hypothèse d'Arrhénius, les modules des radicaux sont indépendants de leur nature.

Sur une propriété des gaz monoatomiques. — D. BERTHELOT (Soc. Phys., 7 juin). — La compressibilité isotherme d'un gaz monoatomique est très sensiblement figurée par cette formule :

$$(R T_c : p_c v_c) = 2,62$$

Optique. — Sur les indices de réfraction des mélanges des liquides. — J. DE KOWALSKI et J. DE MODZELEWSKI (C.-R., t. 133, p. 33). — Les auteurs ne trouvent pas pour l'indice de réfraction des mélanges de liquides les mêmes anomalies que pour la constante diélectrique. On peut expliquer ce fait en admettant que ce n'est que l'absorption dans l'infra-rouge qui change dans le mélange d'une manière irrégulière.

Détermination des 3 paramètres optiques principaux d'un cristal, en grandeur et en direction, par le réfractomètre. — A. CORNU (C.-R., t. 133, p. 125). — L'étude géométrique directe de la réflexion totale sur une surface cristallisée a conduit l'auteur, pour la détermination des trois directions principales d'un cristal, à des résultats extrêmement simples qu'il expose.

Sur les changements de phase qui se produisent sous des incidences voisines de la réflexion totale, mais inférieures à l'incidence limite. — J. MACÉ DE LÉPINAY (C.-R., t. 133, p. 150). — La différence des valeurs trouvées pour les indices par la méthode de réflexion totale et la méthode des franges d'Herschell tend à faire admettre qu'il se produit au voisinage de la réflexion totale et avant cette dernière, tout à la fois, un retard de phase par réflexion sur la première et une avance de phase par réflexion sur la seconde des surfaces limitant la lame mince.

Démonstration géographique de l'origine terrestre des aurores polaires. — H. STASSANO (C.-R., t. 133, p. 279).

Mesure des longueurs d'onde dans le spectre solaire; comparaison avec

l'échelle de Rowland. — PÉROT et CH. FABRY (C.-R., t. 133, p. 153). — Les auteurs ont tracé d'après leurs mesures un diagramme, les abscisses étant les longueurs d'onde, les valeurs du rapport $\frac{\lambda \text{ Rowland}}{\lambda \text{ Cd. vert}}$ étant portées en ordonnées. Il en résulte que l'échelle de Rowland possède une certaine inexactitude qu'on peut d'ailleurs corriger avec les données de ce travail.

Réseaux obtenus par la photographie de franges rigoureusement achromatiques. — G. MESLIN (C.-R., t. 133, p. 215). — L'auteur signale l'emploi des franges d'interférence étudiées sous le nom de franges rigoureusement achromatiques pour l'obtention, par la photographie, de réseaux dont la période est arbitraire.

Sur la continuité des spectres dus aux solides et aux liquides incandescents. — L. DÉCOMBE (C.-R., t. 133, p. 282). — L'auteur se propose, en se plaçant au point de vue de l'émission d'une radiation unique par chaque particule constituant la molécule matérielle, de donner une interprétation simple de la continuité apparente que devra présenter le spectre d'un corps quelconque.

Foyers conjugués des pinceaux lumineux obliques à une surface sphérique réfringente. Formule de Thomas Young. Applications. — A. CHAMPIGNY (Soc. Phys., 5 juillet).

Réseaux moléculaires et dispersion. — CARVALLO (Soc. Phys., 21 juin).

Expériences avec le biprisme et avec les glaces argentées de Jamin. — G. SAGNAC (Soc. Phys., 21 juin). — Etude des points suivants : Franges dues à la lumière réfléchie sur la face plane d'un biprisme de Fresnel. Réglage du réfractomètre interférentiel de Jamin en lumière blanche. Expériences pour montrer, sans aucun réglage, des franges de même espèce que celles de Jamin.

Franges d'interférence d'addition et de soustractions produites par la biréfringence circulaire. — DAMIEN (Soc. Phys., 5 juillet).

Réseaux obtenus par la photographie des ondes stationnaires. — A. COTTON (Soc. Phys., 5 juillet).

Démonstration élémentaire du minimum de déviation dans le prisme, en partant de la construction d'Huyghens. — IZARN (Journ. Ph., 3^e série, t. X, p. 494).

Électricité. — Magnétisme. — Les ondes hertziennes dans les orages. — F. LARROQUE (C.-R., t. 133, p. 36). — L'auteur croit avoir vérifié que les ondes hertziennes émises par les massifs orageux étaient susceptibles de parvenir par propagation successive à des distances données en suivant la moyenne et la haute atmosphère.

Sur la direction d'aimantation dans des couches d'argile transformée en

brique par des coulées de lave. — B. BRUNHES et P. DAVID (C.-R., t. 133, p. 155). — En étudiant la brique naturelle, trouvée dans des carrières, près de Clermont, au point de vue de la déclinaison magnétique, les auteurs ont trouvé, en général, une aimantation de direction bien définie et différente de la direction actuelle du champ terrestre.

Sur la cohésion diélectrique des gaz. — Influence de la paroi. — E. BOUTY (C.-R., t. 133, p. 213). — L'étude des perturbations amenées par la paroi établit que le phénomène critique est en lui-même tout à fait indépendant de la matière isolante qui emprisonne le gaz. Celle-ci n'agit qu'indirectement, en modifiant d'une manière plus ou moins irrégulière, le champ qui règne au sein de la masse gazeuse.

Sur la décharge disruptive dans des électrolytes. — K. R. JOHNSON (C.-R., t. 133, p. 332). — Réclamation de priorité au sujet du travail de MM. A. Broca et Turchini.

Capacité électrique du corps humain. — G. DE METZ (C.-R., t. 133, p. 333). — Le corps humain se charge comme un conducteur métallique. Sa capacité électrique, de 0,00011 microfarad, reste constante quand on change le voltage de 100 à 1000 volts. Elle est égale à la capacité électrique d'un conducteur métallique, de même forme et de mêmes dimensions, et paraît être en rapport direct avec la taille et le volume de la personne. Sa valeur absolue change avec les circonstances et la pose.

C. CHÉNEVEAU.

CHIMIE

CHIMIE GÉNÉRALE

Solutions. — Théorie de la dissociation électrolytique d'après de nouveaux faits expérimentaux. — L. KAHLBERG (avec la collaboration de MM. A. A. KOCH et R. D. HALL) (*Phys. Chem.*, t. 3, p. 339; 1901). — La théorie de la dissociation électrolytique, proposée par Arrhénius en 1887, est basée sur les faits suivants : la conductibilité moléculaire des solutions augmente avec la dilution; les substances qui ainsi dissoutes conduisent l'électricité ont anormalement de faibles poids moléculaires dans de telles solutions, s'ils sont déterminés par les méthodes osmotique, cryoscopique ou ébullioscopique; le degré de dissociation peut être calculé à l'aide de la conductibilité électrique ou des résultats relatifs aux poids moléculaires. De plus, au point de vue thermodynamique, le phénomène d'électrolyse entraîne la présence d'ions libres.

Cette théorie, loin d'être universellement adoptée, a été le point de

départ de recherches expérimentales intéressantes sur les propriétés physiques, chimiques et physiologiques des solutions.

Cependant, pour pouvoir appliquer aux solutions une équation analogue à celle des gaz, il fallut faire intervenir un facteur étranger i ; de plus, les solutions électrolytiques avec lesquelles Arrhénius vérifia sa théorie, étaient sans exception des solutions aqueuses.

M. Kahlenberg rappelle alors toutes les expériences faites depuis 1899 sur les solutions électrolytiques non-aqueuses qui ont conduit à des résultats d'ensemble tout à fait discordants : la théorie de la dissociation électrolytique ne serait donc pas applicable à ces cas, et M. Kahlenberg, trouvant que, « dans le royaume des solutions aqueuses, la théorie concorde si bien avec les faits », a repris l'étude des solutions aqueuses.

Dans la partie expérimentale du mémoire, on trouvera de nombreux tableaux de résultats numériques se rapportant, d'une part, à la détermination des points d'ébullition de solutions aqueuses de composés chimiques types, afin de voir comment le poids moléculaire varie avec la concentration, d'autre part, à la mesure de la conductibilité électrique de ces solutions à leurs points d'ébullition, ou près de ces points. Les déterminations de conductibilité ont été faites par la méthode Kohlrausch; les points de congélation ou d'ébullition des solutions ont été mesurés à l'aide des appareils Beckmann. Une série de déterminations a également été faite avec un non-électrolyte (sucre de canne) : le poids moléculaire diminue comme la concentration augmente. Avec l'acide borique, le poids moléculaire reste pratiquement constant pour des variations considérables de concentration.

M. Kahlenberg discute ensuite les résultats obtenus et affirme d'abord que les difficultés rencontrées par la théorie de la dissociation électrolytique pour expliquer les phénomènes en solutions aqueuses, sont réellement insurmontables. Des faits relatés dans ce mémoire, concernant les solutions aqueuses, et de ceux se rapportant aux solutions non-aqueuses, il ressort qu'il n'y a aucune relation entre les points de congélation et d'ébullition des solutions d'une part, et leur conductibilité électrique, d'autre part, comme cela devrait être d'après la théorie de la dissociation électrolytique d'Arrhenius.

M. Kahlenberg examine ensuite tous les arguments qui ont été donnés en faveur de la théorie de la dissociation électrolytique (propriétés additives des solutions salines, chaleurs de neutralisation des acides et des bases, loi d'action de masse, pouvoir dissociant, constantes diélectriques, phénomènes d'électrolyse, introduction du facteur i dans l'équation des gaz), et montre qu'ils ne subsistent pas si on les soumet à une discussion rationnelle.

Enfin, après avoir pleinement reconnu que la théorie de la dissociation électrolytique, comme toutes les théories d'ailleurs, a suscité nombre de travaux intéressants, et ceci proportionnellement à la part de vérité qu'elle contient, l'auteur proclame qu'elle restera une belle page dans l'histoire du développement de la chimie et de la science en général. Mais il espère que les critiques contenues dans son mémoire seront la cause

d'une nouvelle activité expérimentale; la nature de la conductibilité électrique dans les électrolytes et dans les métaux ne doit pas être si radicalement différente qu'on le suppose, et des recherches dans ce sens donneront peut-être la clef du problème.

Acide diméthoxysuccinique optique actif et ses dérivés. — T. PURDIE et J.-C. IRVINE (*Chem. Soc.*, t. 79, p. 957).

Influence des solvants sur les pouvoirs rotatoires des éthers des acides diméthoxysucciniques et tartriques. — T. PURDIE et W. BARBOUR (*Chem. Soc.*, t. 79, p. 971).

Réfraction moléculaire de l'hydrate de chloral dissous dans différents dissolvants. — M. RUDOLPHI (*Z. phys. Ch.*, t. 37, p. 426). — L'auteur a examiné les solutions dans l'eau, l'alcool et le toluol dans le but de déterminer les points suivants : 1° les valeurs des pouvoirs réfringents d'un corps solide déduites des observations faites avec différents dissolvants sont-elles égales ou non; 2° peut-on, à l'aide des données relatives aux solutions, calculer le pouvoir réfringent d'un corps solide à l'état fondu? On trouvera au mémoire original les résultats numériques obtenus.

Valeur toxique du chlorure mercurique et de ses sels doubles. — JUDSON F. CLARK (*Phys. Chem.*, t. 5, p. 289, 1901). — Beaucoup de savants ont déjà étudié l'effet dû à l'addition de diverses substances à une solution pure de bichlorure de mercure. Les substances les plus fréquemment ajoutées sont les chlorures, bromures, iodures alcalins et d'autres métaux, les cyanure et sulfocyanure de potassium, le nitrate de sodium, etc., les acides chlorhydrique et tartrique. Il en résultait les avantages suivants : diminution de la précipitation de HgCl_2 par les albuminoïdes présents, plus grande solubilité de HgCl_2 , diminution de la valeur toxique de HgCl_2 . L'auteur donne dans ce mémoire les résultats qu'il a obtenus avec certaines moisissures (*aspergillus flavus*, *pterigmatocystis nigra*, *oedocephalum albidum*, *botrytis vulgaris*, *penicillium glaucum*, *rhizopus nigricans*, etc.); avec certaines phanérogames (grains de froment, pois, lupins, etc.); avec des bactéries (*bacillus colon* du poulet).

Krönig et Paul ont conclu que la diminution de la valeur toxique de HgCl_2 par addition de chlorures était due à la suppression de la dissociation de HgCl_2 . D'après M. Clark, par l'addition de chlorures métalliques à HgCl_2 , il se forme des sels doubles dans lesquels HgCl_2 forme une partie d'une molécule plus complexe; ces sels se dissocient facilement, ou au moins d'une manière relativement facile en leurs ions. A l'appui de cette conclusion, l'auteur discute les nombreux résultats numériques qu'il a obtenus et que le lecteur trouvera au mémoire original.

Constantes capillaires de liquides organiques. — PH.-A. GUYE et A. BAUD (*C.-R.*, t. 132, p. 1533). — Résultats relatifs à la valéroxime, à la méthyléthylcétoxime, à la phényluréthane, à la méthyluréthane, à l'éthyluréthane, à l'isopropyluréthane.

Tous ces corps sont polymérisés à l'état liquide; aux groupes chimiques déjà connus comme caractérisés par la polymérisation à l'état liquide (eau, alcool, acides, cétones, nitriles aliphatiques), il faut donc ajouter le groupe des oximes et celui des uréthanes.

Dans le groupe des uréthanes aliphatiques, le dérivé méthylé est moins polymérisé que le dérivé éthylé, celui-ci moins que le dérivé propylé.

Les phénomènes de polymérisation des liquides sont en relation étroite avec la fonction chimique; jusqu'à présent on les observe avec les fonctions: OH alcoolique, OH acide, CO des cétones et des aldéhydes, CAZ des nitriles, AzH² des amines aromatiques, fonctions que les auteurs proposent d'appeler *fonctions polymérisantes*.

Sur le racémisme. — J. MINGUIN et G. DE BOLLEMONT (*C.-R.*, t. 132, p. 1373). — Les auteurs ont déterminé le point de fusion, la densité, la constante de cryoscopie d'un certain nombre de nouveaux dérivés du camphre, actifs et racémiques, préparés d'après les méthodes de MM. Hal-ler et Minguin.

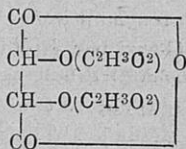
Les racémiques, dont le point de fusion est inférieur à celui des actifs correspondants, se dissolvent plus facilement que ces derniers dans l'alcool, l'éther, la benzine et le toluène. Eu égard aux différences observées dans la fusion, les racémiques peuvent être divisés en deux catégories bien distinctes suivant que leur forme cristalline est différente ou identique à celle des actifs correspondants. Les premiers semblent constituer une véritable individualité, tandis que les autres paraissent se comporter comme un mélange isomorphe.

Au point de vue densité, le benzylcamphre bromé suit seul la loi de Liebisch: la densité du racémique est plus grande que celle de ses constituants.

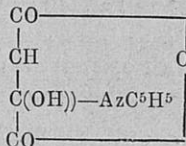
O. BOUDOUARD.

CHIMIE ORGANIQUE

Série grasse. — Transformation de l'acide tartrique en acide oxalacétique, par perte d'eau à basse température. — A. WOHL et C. OESTERLIN (*Ber.*, t. 34, p. 1139). — L'acide tartrique racémique traité par le chlorure d'acétyle donne l'anhydride diacétyltartrique



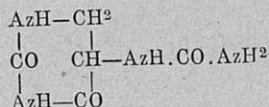
qui à - 5° réagit sur la pyridine en donnant



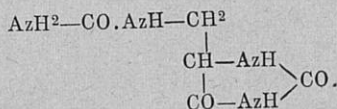
qui est le sel pyridique de l'anhydride oxymaléique. Ce dernier est inactif.

L'acide sulfurique étendu le transforme en acide oxalacétique.

Sur l'acide tétrahydrourique. — J. TAFEL (*Ber.*, t. 34, p. 1181). — La baryte en excès donne l'acide α - β -diamido-propionique, ce qui correspond à une des deux formules:



ou



Synthèse dans la série de la purine. — GABRIEL et COLMAN (*Ber.*, t. 34, p. 1234). — Les auteurs ont préparé une méthylpurine en partant du méthyluracile de Behrend.

Oxydation des acides g-arabonique et g-xylonique. — O. RUFF (*Ber.*, t. 34, p. 1362). — Le but des auteurs était de préparer les deux acides érythriques et une tétrose encore inconnue.

Sur les oxy- et hydro-celluloses. — MURAMOW, SACK et TOLLENS (*Ber.*, t. 34, p. 1427). — L'action de la chaux donne, dans les deux cas, l'isosaccharate qui permet d'obtenir l'isosaccharine.

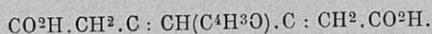
Sur la cellulose, oxycellulose, hydrocellulose, les acides pectiques et l'adragante. — TOLLENS (*Ber.*, t. 34, p. 1434). — L'auteur donne ses idées sur ces différents corps. Il les divise en 4 groupes :

- 1° Celluloses ;
- 2° Hydrocelluloses, qui sont des celluloses hydratées non réductrices ;
- 3° Acides pectiques qui sont des celluloses contenant des groupes CO.OH ;
- 4° Oxycelluloses contenant des groupes CO²H et des groupes réducteurs (aldéhydes ou cétones).

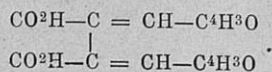
Sur la dialdéhyde succinique. — HARRIES (*Ber.*, t. 34, p. 1488). — L'auteur la prépare par l'action de AzO²H sur la dialdoxime succinique.

- En la chauffant avec de l'eau, elle se transforme en furfurane ;
- — l'ammoniaque et l'acide acétique, en pyrrol ;
 - — le trisulfure de phosphore, en thiophène.

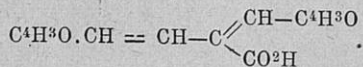
Condensation du furfurol et de l'acide succinique. — FICHTER et SCHEVERMANN (*Ber.*, t. 34, p.). — Les deux produits se condensent en présence d'éthylate de sodium. En opérant avec précaution, on n'agit que sur une molécule de furfurol et on obtient l'acide furitanique



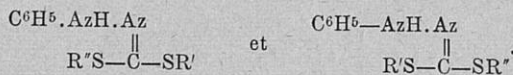
D'ordinaire deux molécules de furfurol prennent part à la réaction pour former l'acide difural-succinique



Si l'on condense en présence d'anhydride acétique, il y a départ de CO^2 et on obtient l'acide difuralpropionique

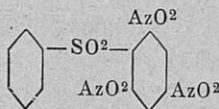


Série aromatique. — *Séréomérisation dans les hydrazones des éthers dithiocarboniques.* — BUSCH (*Ber.*, t. 34, p. 1119). — Ces hydrazones avec 2 radicaux différents donnent les stéréomères



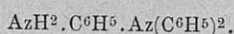
L'auteur a trouvé qu'on obtient deux dérivés différents selon l'ordre dans lequel on introduit les radicaux dans l'acide dithiocarbazonique.

Nouvelle synthèse de sulfones aromatiques. — ULLMANN et PASDERMADJIAN (*Ber.*, t. 34, p. 1150). — Le chlorure de picryle réagit avec l'acide benzo-sulfonique en solution alcoolique en donnant la 2.4.6 trinitro-diphényl sulfone

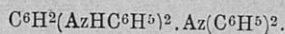


La réaction est générale.

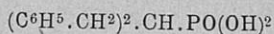
Oxydation de l'aniline. — BÖRNSTEIN (*Ber.*, t. 34, p. 1268). — En oxydant avec le peroxyde de plomb, on obtient l'amidodiphénylquinonediimide :



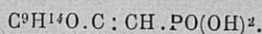
Avec des solutions concentrées, on va plus loin et on produit l'azophénine :



Sur les acides phosphiniques du dibenzylméthane et de l'oxyméthylène camphre. — MICHAELIS et FLEMMING (*Ber.*, t. 34, p. 1291). — Les auteurs ont trouvé pour la constitution du premier :

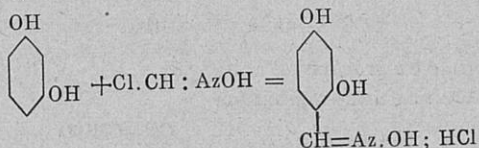


et pour celle du deuxième :



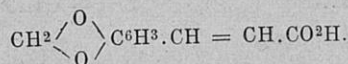
Emploi du fulminate de mercure pour la synthèse de la phénolaldoxime. — ROL. SCHOLL et BERTSCH (*Ber.*, t. 34, p. 1441). — Le procédé ne réussit qu'avec les polyphénols méta.

L'acide chlorhydrique à basse température donne avec le fulminate un corps très instable, la monochloroformaldoxime, $\text{CH}_2\text{Cl} : \text{AzOH}$ qui réagit sur les m. phénols.

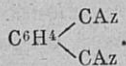


Synthèse de l'acétopipérone. — FEUERSTEIN et HEIMANN (*Ber.*, t. 34, p. 1468). — Ce corps a été préparé par Jobst et Hess (*Ann. Chem. Pharm.*, 199,35) par fusion de la paracotoïne avec KOH.

Les auteurs en ont fait la synthèse en partant de l'acide pipéronylacrylique.



Sur les dicarbylamines aromatiques. — FÉLIX KAUFFLER (*Ber.*, t. 34, p. 1577). — Avec la phénylénédiamine l'auteur a obtenu



Il faut un excès de chloroforme. En chauffant, il y a transposition et on obtient le nitrile de l'acide téré ou isophtalique.

L. BASS.

CHIMIE AGRICOLE

La patate. — LOUIS BONNIN (*Bull. Sucr. Distil.*, juin 1901). — Détermination de la composition de ce tubercule dont la farine peut être avantageusement incorporée à la mélasse pour la nourriture des bestiaux.

Le phosphatage en vinification. — E. KAYSER (*Rev. de Viticulture*, t. 16, p. 61). — Etude sur cette pratique montrant que l'addition de phosphates aux moûts pauvres en phosphate donne des vins plus riches en extrait, en alcool et en acidité et plus faciles à conserver.

Falsification des tourteaux de lin. — A. DE CÉRIS (*Journ. d'Agric. prat.*, 1901, t. 2, p. 9). — Cette falsification se fait à l'aide de coques d'arachides; on la reconnaît au microscope et à l'analyse chimique, le tourteau ainsi adultéré renfermant plus de cellulose et moins de matières azotées.

Le phosphate dit scorifié. — L. GRANDEAU (*Journ. d'Agric. prat.*, 1901, t. 2, p. 69). — Falsification consistant à ajouter du charbon aux phosphates blancs moulus, pour leur donner l'aspect des scories de déphospho-

ration qui possèdent plus de valeur fertilisante et se vendent plus cher. On reconnaît cette tromperie par l'analyse.

La culture des plantes médicinales dans le nord de la France et les dégâts des insectes. — PAUL DIFFLOTH (*Journ. d'Agric. prat.*, 1904, t. 2, p. 102). — Etude de la guimauve, du bouillon-blanc, de la mauve, de leurs rendements et des maladies parasitaires qui les atteignent.

Sur la chimie de la chlorophylle. — Passage de la phyllocyanine à l'hémopyrrol. — M. NEUCKI et L. MARCHLEWSKI (*Ber.*, 1901, n° 9, p. 1687).

Sur la végétation du Nostoc punctiforme en présence de différents hydrates de carbone. — R. BOUILHAC (*C.-R.*, t. 133, p. 55). — L'auteur a constaté que le saccharose, le maltose, l'amidon pouvaient remplacer le glucose pour cultiver le Nostoc mal éclairé; le lactose ne donne qu'une faible végétation. En aucun cas, le lévulose ne peut remplacer le glucose.

Essais d'immunisation des végétaux contre les maladies cryptogamiques. — J. BEAUVÉRIE (*C.-R.*, t. 133, p. 107).

Sur des espèces végétales nouvelles de Madagascar. — E. DRAKE DEL CASTILLO (*C.-R.*, t. 133, p. 239).

Utilisation, comme engrais, des vinasses de vins et vins perdus par maladie. — F. GARRIGOU (*C.-R.*, t. 133, p. 252).

L'état actuel des industries betteravières : la betterave. — L. GESCHWIND (*Rev. Ch. p. app.*, 30 juin 1904, p. 370; 14 juillet 1907, p. 385). — L'auteur étudie la betterave au point de vue de son anatomie et de sa composition chimique; il considère : 1° le marc et le jus; 2° l'eau et la matière sèche; 3° les cendres et leur composition : potassium, sodium, calcium, magnésium, fer, phosphate, soufre, chlore; 4° l'azote de la betterave; 5° les matières organiques (dextrose, lévulose, saccharose, raffinose, matières colorantes, grasses, protéiques, etc.). Dans le deuxième article, M. Geschwind traite des maladies de la betterave; puis il envisage la question au point de vue de sa culture. Il termine en donnant quelques documents de statistique.

L'humidité des terres et la dénitrification. — M. GIUSTINIANI (*Ann. agron.*, t. 27, p. 262). — L'auteur arrive aux conclusions suivantes : 1° La réduction des nitrates en milieu liquide présente son maximum à une température à laquelle les ferments nitrificateurs sont très affaiblis.

2° L'énergie de la nitrification est proportionnelle à la quantité d'eau; la dénitrification n'est sensible que lorsque l'humidité est faible.

3° A faible dose d'humidité, la dénitrification est proportionnelle à la richesse en matière organique.

Expériences sur la fumure verte. Valeur comparative de quelques espèces de légumineuses. — L. GRANDEAU (*Journ. d'Agriculture pratique*, 1904, t. 1, p. 753 et 786). — Les expériences effectuées en 1897 et 1898 au domaine de

Lupitz par M. le Dr Otto Pitsh fournissent de nouveaux éléments numériques sur l'enrichissement en azote et acide phosphorique, par les légumineuses, de la couche arable des sols sablonneux pauvres, qui peuvent ainsi être économiquement mis en valeur.

A. HÉBERT.

CHIMIE ANALYTIQUE

Sur la recherche et le dosage des azotates dans les eaux potables, avec la brucine et l'acide formique cristallisable. — CAZENEUVE et DÉFOURNEL (*Bull. Soc. Chim.*, 1901, p. 639). — On évapore 1 litre d'eau, on reprend le résidu par 20^{cc} d'eau, on ajoute 0^{sr}05 de brucine et on évapore au bain-marie.

A l'extrait obtenu on ajoute quelques gouttes d'acide formique cristallisable, puis un peu d'eau distillée. En présence d'azotates, on développe une teinte jaune virant au rose au bout de douze heures.

Pour effectuer des dosages quantitatifs, on opère par comparaison colorimétrique avec des types contenant des doses connues de nitrates.

La sensibilité peut atteindre 1/100.000^e, c'est-à-dire que cette réaction est plus sensible que la diphenylamine.

Différenciation des albumines, syntonines, albumoses et peptones musculaires. — BILTÉRYST (*Ann. Ch. analyt.*, 1901, p. 241). — L'auteur présente les caractères distinctifs de ces produits; en voici ci-dessous un résumé :

Solubilité dans l'eau : seule l'albumine n'est soluble qu'en partie, les autres sont totalement solubles ;

Solubilité dans l'alcool : seules les peptones sont assez solubles ;

Chaleur : l'albumine est seule coagulée ;

Acide acétique : les albumines et syntonines précipitent ;

Acide chlorhydrique : idem ;

Ferrocyanure acétique : les albumines et syntonines précipitent seules, les albumoses troublent seulement ;

Sulfate d'ammoniaque : seules les peptones ne précipitent pas.

Dosage des composés sulfurés et des hyposulfites dans les eaux minérales. — A. GAUTIER (*C.-R.*, 1901, p. 318). — On chasse l'hydrogène sulfuré en faisant le vide à 30° au maximum, recevant dans du sulfate d'argent et pesant le sulfure obtenu.

Pour les monosulfures, on opère de même en les décomposant par un courant d'acide carbonique.

Les hyposulfites sont dosés par l'iode dans le résidu du ballon. Quant aux polysulfures, on les oxyde en chauffant le résidu blanchâtre de soufre avec de l'acide nitrique fumant et dosant à l'état de sulfate de baryte.

Solubilité des acides gras du beurre et de la margarine dans un liquide alcoolique. — VANDAM (*Ann. Pharm. Louvain*, 1901, p. 201) (1). — En sapo-

(1) Voir aussi sur ce sujet : Falsification du beurre par la graisse de coco (*Ann. Pharm. Louvain*, 1901, p. 241).

nifiant à la soude alcoolique, puis neutralisant exactement par l'acide sulfurique comme dans la note citée plus haut, mais en liqueur alcoolique de teneur variable 50, 60, 70 %, l'auteur arrive aux conclusions suivantes.

Le beurre de coco et la margarine sont facilement décelés avec une liqueur alcoolique à 60 %; dans le cas de beurre de coco, on peut ainsi isoler les acides gras de ce produit qui sont entièrement solubles. Les beurres purs donnent un chiffre constant de solubilité, ce qui permet de les différencier des matières employées à le frauder.

Procédé de dosage des acides du beurre solubles dans l'eau. — VANDAM (*Ann. Pharm. Louvain*, 1901, p. 195). — Comme suite et comme corollaire à la détermination rapide de l'acidité des beurres, l'auteur préconise une méthode qui permet de doser l'acidité soluble dans l'eau.

Pour opérer ce dosage, il faut deux solutions titrées, l'une de soude alcoolique 2N, l'autre d'acide sulfurique dont on connaît exactement la valeur par rapport à la précédente.

Ceci posé, on saponifie 5^{sr} de beurre au moyen de 25^{cc} de potasse alcoolique, dans un ballon jaugé à 100^{cc} et à 150^{cc}; après saponification, on complète à 100^{cc}, on ajoute la quantité d'acide sulfurique nécessaire pour neutraliser exactement les 25^{cc} de potasse. On agite fortement, on refroidit à 15°, on filtre de façon à avoir un liquide absolument clair et l'on titre l'acidité au moyen de soude décimale en présence de tournesol. On calcule ensuite pour 100^{sr} suivant la dilution qui a été faite en tenant compte du volume occupé par les acides gras.

Détermination rapide de l'indice d'acides volatils. — V. ANDRÉ (*Ann. Pharm. Louvain*, 1901, p. 193). — M. André fait remarquer les avantages de la méthode suivante due à M. Van Ryn.

Le beurre filtré à chaud comme pour tous les essais habituels est placé dans une fiole conique (2^{sr},5 ou 5^{sr}), on y ajoute 10 à 20^{cc} de glycérine ($d = 1,26$), puis 1 à 2^{cc} de soude à 50 % et quelques grains de ponce.

On chauffe assez fortement sur une toile métallique jusqu'à ce que la liqueur soit bien claire, ce qui demande seulement quelques minutes; la saponification est alors complète. Il suffit de laisser refroidir un peu la liqueur, de lui ajouter de l'eau chaude, puis de l'acide sulfurique dilué (25^{cc} %) et de distiller 55^{cc} ou 110^{cc} en chauffant assez vivement. On filtre ensuite et l'on titre sur 50 ou 100^{cc}. L'opération est ainsi extrêmement rapide et très précise.

Transformation et blanchiment du pyrophosphate de magnésie. — H. PELLET (*Ann. Ch. analyt.*, 1901, p. 211). — L'auteur traite le pyrophosphate de magnésie qu'il est difficile d'obtenir blanc par quelques gouttes d'acide sulfurique pour brûler la matière organique; puis il chauffe pour chasser l'acide sulfurique et calcine au moufle. On obtient ainsi un résidu blanc de « pyrosulfophosphate de magnésie ».

Le facteur pour transformer en magnésie est de 0,265, et de 0,470 pour avoir la teneur en acide phosphorique.

Nouvelle réaction de la saccharine et recherche de cette substance dans les produits de laiterie. — A. LEYS (*Ann. Ch. analyt.*, 1901, p. 201). — On traite 50^{cc} de lait suspect par 100^{cc} d'un mélange de bisulfate de potasse à 10 % contenant 10 % d'alcool à 99°. On précipite ainsi le beurre et la caséine, on filtre et on agite la liqueur deux fois avec de l'éther qui entraîne l'alcool et la saccharine. On évapore à sec, puis on reprend par 5^{cc} d'eau distillée. La solution est goûtée; et si elle est sucrée, on la met dans un tube à essai avec 2^{cc} d'eau oxygénée à 0 volume O₃ (1^{cc} d'eau oxygénée à 10 volumes et faire 200^{cc}) et deux gouttes de perchlorure de fer dilué (2^{cc} de solution à 30° Baumé dans 100^{cc} d'eau). Après une demi-heure de contact, il se développe une teinte violette en présence de saccharine.

Pour le beurre, on en traite une certaine quantité par un mélange à volumes égaux de chloroforme et d'alcool à 99°. On étend ensuite de deux volumes d'eau distillée et on agite fortement. La solution alcoolique qui surnage retient toute la saccharine. On la caractérise de la même façon que plus haut.

Modification à la méthode manganométrique. — GAILHAT (*Bull. Soc. Chim.*, 1901, p. 395). — L'auteur a constaté qu'en faisant les titrages au permanganate à chaud, on pouvait avoir perte d'oxygène suivant l'acidité du milieu; il a institué de nombreuses expériences et il conclut ainsi.

Lorsqu'il faut opérer l'oxydation à l'ébullition, on ajoutera une certaine quantité de sulfate manganeux, on mettra un poids connu d'acide sulfurique et l'on fera bouillir pendant un temps déterminé. Le titrage d'un même volume de permanganate avant et après l'ébullition indiquera la perte en oxygène. On aura ainsi un essai à blanc dont on devra tenir compte dans le titrage à effectuer.

En présence d'un excès de sulfate manganeux, les solutions de permanganate tenant au maximum 15^{gr} par litre ne perdent que très peu d'oxygène, si la quantité d'acide sulfurique est inférieure à 20 %.

P. MÉKER.

BIBLIOGRAPHIE

Les carbures d'hydrogène (1851-1901). *Recherches expérimentales*, par M. BERTHELOT, sénateur, secrétaire perpétuel de l'Académie des Sciences, professeur au Collège de France. — Trois volumes grand in-8°. Gauthier-Villars, éditeur, Paris, 1901. Prix : 45 francs.

TOME I : *L'Acétylène : Synthèse totale des carbures d'hydrogène.* Volume de x-414 pages.

TOME II : *Les carbures pyrogénés. — Séries diverses.* Volume de iv-558 pages.

TOME III : *Combinaison des carbures d'hydrogène avec l'hydrogène, l'oxygène, les éléments de l'eau.* Volume de iv-459 pages.

Nous ne pouvons mieux faire que donner un extrait de la préface, dans laquelle l'auteur expose le but qu'il s'est proposé en publiant l'ensemble de ses recherches sur les carbures d'hydrogène.

« L'ouvrage que je présente aujourd'hui au public contient la réunion des expériences et des recherches que j'ai exécutées sur les carbures d'hydrogène et principalement sur leur synthèse depuis les éléments, synthèse qui est le pivot de toutes les autres synthèses en chimie organique. La formation de l'acétylène, de l'éthylène, du formène et de la benzine, les quatre carbures fondamentaux, celle des carbures pyrogénés, les méthodes générales propres à hydrogéner les carbures et autres composés organiques, etc., n'ont cessé de me préoccuper pendant un demi-siècle : mes premiers travaux à cet égard datent de l'année 1851, et les derniers de 1901.

« Ils ont tous été exécutés dans les laboratoires du Collège de France, où j'ai débuté comme préparateur pendant dix années (1851-1859), et où je professe depuis l'année 1864. Ces travaux sont dispersés dans plusieurs centaines de mémoires, notes et notices, de diverses formes et étendue, consignés dans des recueils multiples, tels que les *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, le *Bulletin de la Société chimique de Paris*, le *Bulletin de la Société philomatique* et surtout les *Annales de Physique et de Chimie*; variété de publications où il est à peu près impossible de retrouver l'ensemble de mes recherches, ou d'en apercevoir l'enchaînement méthodique et les idées directrices. C'est ce qui m'a engagé à les reproduire en un tout coordonné...

« Voici quelle est la division de l'ouvrage. Il est partagé en trois volumes; le premier volume a pour titre : *L'Acétylène; Synthèse totale de carbures d'hydrogène*. Ce volume comprend deux livres, constitués uniquement par mes expériences personnelles, savoir :

« Dans le livre I, j'expose la synthèse de l'acétylène, du formène, de l'éthylène, de la benzine et des carbures polymères de l'acétylène. J'y joins mes études sur les propriétés explosives de l'acétylène et la première série de mes expériences synthétiques, exécutées en 1858, à partir de l'oxyde de carbone et du sulfure de carbone.

« Le livre II est consacré aux dérivés de l'acétylène, c'est-à-dire aux composés résultant de son union avec les éléments, tels que l'azote, l'hydrogène, l'oxygène, les corps halogènes et les métaux : de là résultent de nouvelles synthèses totales, notamment celle de l'acide cyanhydrique par l'azote libre.

« Le second volume décrit mes expériences sur les carbures pyrogénés et sur quelques autres, appartenant aux séries propylique et camphénique. Il est aussi partagé en deux livres, savoir :

« Le livre III consacré aux carbures pyrogénés, en tant que dérivés de l'acétylène et des carbures les plus simples : formène, éthylène, benzine et leurs homologues, soumis à l'action des hautes températures. J'y étudie aussi l'action de la chaleur sur les carbures mélangés : ce qui constitue toute une statique du plus haut intérêt, en connexion directe

avec les relations thermochimiques qui existent entre ces divers carbures.

« La découverte de l'acénaphène et celle de divers autres carbures contenus dans le goudron de houille se rattachent à ces recherches, ainsi que l'étude de la série styrolénique, et des recherches nouvelles sur les composants du gaz d'éclairage et sur l'origine minérale des carbures d'hydrogène naturels.

« Je termine par des expériences relatives à l'action de la chaleur et de l'effluve électrique sur l'oxyde de carbone et sur les carbures d'hydrogène.

« Le livre IV contient mes mémoires sur le propylène, sur son isomère, le triméthylène et sur la série allylique; ainsi que sur les carbures térébenthiniques, camphéniques et terpiléniques, répondant à la formule $C^{10}H^{16}$, leur classification, leur synthèse, la synthèse du camphre ordinaire. J'y résume les relations thermochimiques, caractéristiques de ces divers groupes de carbures, lesquelles conduisent à la notion nouvelle de l'isométrie dynamique.

« Le tome III renferme mes expériences sur la formation générale des dérivés des carbures d'hydrogène exposée dans trois livres distincts, savoir :

« Le livre V, consacré à l'hydrogénation des carbures et plus généralement des composés organiques; cette hydrogénation étant opérée par une méthode universelle, fondée sur l'emploi de l'acide iodhydrique, méthode que j'ai découverte et développée depuis l'année 1857 et spécialement en 1868;

« Le livre VI traite de l'oxydation des carbures d'hydrogène et de leur transformation en aldéhydes et acides, par diverses méthodes de réactions ménagées;

« Enfin le livre VII rapporte la synthèse des alcools au moyen des carbures d'hydrogène, soit par hydratation, soit par oxydation. On y décrit une méthode générale et directe, destinée à établir la fonction alcoolique de divers principes immédiats, qui n'avaient pas été envisagés jusque-là comme des alcools, tels que le camphre de Bornéo et la cholestérine.

« J'espère que cet ensemble, qui résume toute une vie scientifique, présentera quelque intérêt, à la fois pour les spécialistes d'aujourd'hui et pour les personnes qui ont la curiosité de connaître la marche générale de l'esprit humain dans la découverte de la vérité. »

High-temperature measurements, par H. LE CHATELIER et O. BOUDOUARD, traduit en anglais par GEORGE H. BURGESS, professeur de physique à l'Université de Michigan. — Un volume de 213 pages avec figures; *John Wiley et Sons*, éditeurs, *New-York*; 1901.

Le traducteur a ajouté à l'ouvrage de MM. Le Chatelier et Boudouard, déjà analysé dans cette *Revue* (4^e année, p. 238), un appendice dans lequel il expose brièvement les travaux publiés sur ce sujet depuis l'apparition de l'édition française. Ces travaux se rapportent au pyromètre à gaz, au pyromètre thermoélectrique, au pyromètre à résistance de platine, au pyromètre à radiations.

Le Gérant : O. DOIN.