

REVUE DE CHIMIE INDUSTRIELLE



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

PREMIERE PARTIE



BIBLIOTECA
MUNICIPAL
MADRID

Mémoires et articles originaux — Traductions — Revues bibliographiques

N° 493

TOME XVII

JANVIER 1906

A NOS LECTEURS

En assumant la lourde tâche que l'éditeur de cette *Revue* nous a confiée, nous ne nous sommes pas dissimulé un seul instant les difficultés qu'il y aurait à surmonter.

L'évolution de l'industrie chimique est de jour en jour plus considérable. Les découvertes théoriques qui, en apparence, paraissent ne ressortir que du seul domaine de la science pure, ne tardent pas, dans un grand nombre de cas, à s'imposer impérieusement à l'industrie. Il y a quelques années à peine, l'air liquide semblait un corps évidemment curieux au plus haut point, mais il eût été téméraire de lui prédire la carrière industrielle que les beaux travaux de M. Claude viennent de lui ouvrir.

Renseigner nos lecteurs sur l'état actuel et le développement des principales industries chimiques, les tenir au courant des travaux français et étrangers, n'ayant même qu'un lien très faible avec la chimie industrielle, tel sera notre principal but. Pour y parvenir, nous demanderons à des spécialistes éprouvés de nous écrire des articles originaux. C'est ainsi que nous avons la bonne fortune de donner, dans le présent numéro, un article de M. J. Claude sur l'ex-

traction de l'oxygène atmosphérique. Paru immédiatement après la belle conférence du jeune savant nous ne doutons pas de l'intérêt avec lequel il sera lu par nos lecteurs.

L'article de M. L. Pierron, sur la question de l'azote atmosphérique, question si passionnante à l'heure actuelle, est écrit par un technicien de valeur ayant déjà marqué sa place dans l'industrie des acides minéraux par son procédé de fabrication de l'acide sulfurique par contact.

Nous remercions ces deux amis du précieux concours qu'ils nous ont prêté en la circonstance.

CH. COFFIGNIER.

Fabrication de l'oxygène par l'air liquide

Parmi les sources d'oxygène que nous offre la nature, l'air atmosphérique est la seule qui le présente à l'état libre, c'est-à-dire sous une forme n'exigeant pour son extraction, théoriquement du moins, aucune dépense d'énergie. Pour réaliser pratiquement cette extraction théoriquement si facile, on peut utiliser soit les différences d'ordre chimique, soit

les différences d'ordre physique entre l'oxygène et l'azote. Les premières forment la base du procédé à la baryte, actuellement employé sur une assez grande échelle.

Parmi les différences d'ordre physique, la plus intéressante est sans doute celle des volatilités. L'azote bout à -194° à la pression atmosphérique; l'oxygène à $-180^{\circ}5$ seulement. Cet écart de $13^{\circ}5$, en raison de la proximité du zéro absolu, équivaut à un écart de plus de 60° comptés à la température de l'alcool bouillant, et comme l'écart entre l'alcool et l'eau est de 24° seulement, il en résulte que la séparation par distillation de l'azote et de l'oxygène doit être infiniment plus facile que celle de l'alcool et de l'eau.

Nous sommes ainsi amenés à liquéfier l'air pour être en état d'en séparer les éléments.

Pour liquéfier un gaz quelconque, il faut, ainsi qu'on sait, le soumettre à l'action combinée d'une pression suffisante et d'une température inférieure à celle de son point critique. Pour l'air, ce point critique étant situé à -140° , ce n'est d'ailleurs pas une petite affaire que ce refroidissement. Heureusement, nous possédons dans la détente de l'air comprimé un moyen d'action extrêmement puissant.

Pourquoi la détente produit-elle du froid? parce que pendant sa détente l'air comprimé effectue toujours un certain travail, donc cède une partie de l'énergie qu'il détient. Par conséquent, plus nous le ferons travailler, plus nous le refroidirons. Telle est l'idée directrice qui m'a conduit à substituer à la détente *sans* travail extérieur de mes prédécesseurs (Hampson, Linde...) c'est-à-dire à l'écoulement par un simple robinet d'air comprimé à 200 atmosphères, la détente *avec* travail extérieur, effectuée dans un moteur à air comprimé fonctionnant à la température de l'air liquide. J'ai pu arriver à ce résultat, déclaré impossible par de nombreux expérimentateurs, en mettant à profit pour le graissage les remarquables qualités d'incongelabilité de l'éther de pétrole. Grâce, en outre, à un procédé spécial qualifié de *liquéfaction sous pression* (figure 1), qui réalise dans la liquéfaction de l'air quelque chose d'analogue à la surchauffe de la vapeur, j'ai pu, avec des pressions de 30 à 40 atmosphères, dépasser notablement le rendement des meilleurs appareils relevant de la détente sans travail extérieur et de ses 200 atmosphères.

Nous en arrivons à l'extraction de l'oxygène. Quand de l'air liquide s'évapore, l'azote part surtout au début, l'oxygène à la fin de l'évaporation. Paral-

lèlement aux progrès de l'évaporation, la température d'ébullition du liquide se relève, et partie de -193° , aboutit au point d'ébullition de l'oxygène pur, soit $-180^{\circ}5$. Donc remarque capitale, l'air liquide est d'autant plus froid qu'il est plus riche en azote: ceci donnera la clef de son rôle dans la *rectification*.

Ainsi, voilà un premier procédé pour obtenir l'air liquide. Nous évaporerons de l'air liquide et nous recueillerons à part les dernières portions de l'évaporation. Mais l'air liquide coûte cher et ce procédé simpliste serait fort médiocre, même si l'on pouvait recueillir à l'état de pureté la totalité de l'oxygène. Or, bien loin de là, presque tout celui-ci s'échappe au cours de l'évaporation à des teneurs inutilisables: si l'on voulait fabriquer ainsi de l'oxygène à 90 0/0 seulement, on n'en recueillerait que 20 litres par kilogramme d'air liquide. Cela mettrait le prix du mètre cube à 50 chevaux-heures, trois fois plus que par l'électrolyse de l'eau.

Mais le principe de la récupération du froid, signalé en 1892 par Packmson, va changer la face des choses. Au lieu d'évaporer l'air liquide sur un foyer ou par la chaleur ambiante, qui y suffit amplement, servons-nous d'un dispositif analogue à celui employé dans l'industrie pour l'évaporation par la vapeur (effets multiples, etc.). Un faisceau tubulaire (fig. 2) est immergé dans le liquide à évaporer. De l'air comprimé à 3 ou 4 atmosphères arrive dans ce faisceau, déjà refroidi à sa température de liquéfaction par sa circulation dans l'échangeur de températures M, en sens inverse des gaz vaporisés, dont il retient le froid. Cet air se léquéfie et la quantité d'air liquide *ainsi reconstituée* est sensiblement équivalente à celle qui s'évapore. A mesure que l'air liquide extérieur s'évapore, la teneur des gaz vaporisés, partie de 7 0/0, s'élève. Dès qu'elle est jugée suffisante, on recueille l'air suroxygéné. L'évaporation terminée, le collecteur C est plein d'air liquide à 2 0/0. On le déverse dans V; on y joint la faible quantité d'air liquide d'appoint (fourni par la machine de détente) nécessaire pour reconstituer le volume initial, et on recommence. Rien n'est plus simple d'ailleurs que de rendre la fabrication continue.

Dans ce procédé et tous ceux analogues, l'air du faisceau F (fig. 2) est totalement liquéfié et fournit par suite un liquide à 21 0/0 qui n'arrivera à une concentration suffisante qu'au prix d'une grande perte d'oxygène. Ce mode opératoire est né de l'erreur de Dewar, d'après laquelle les deux constituants

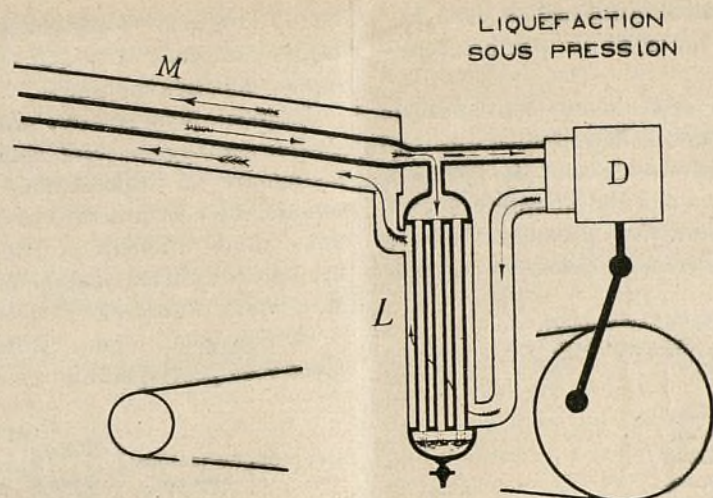


Fig. 1.

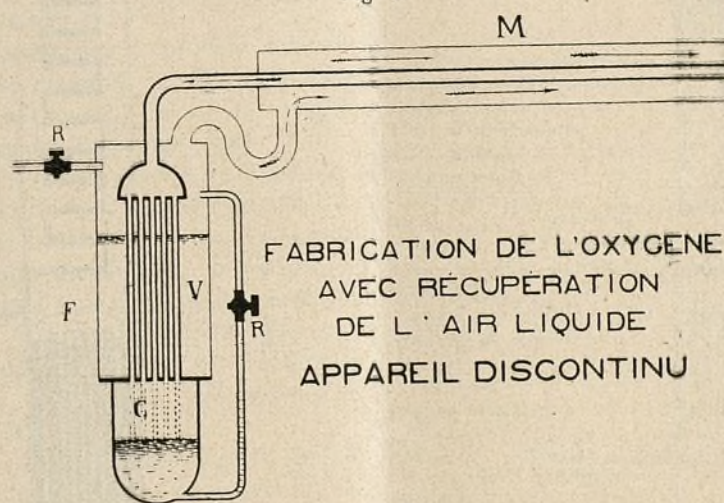


Fig. 2.

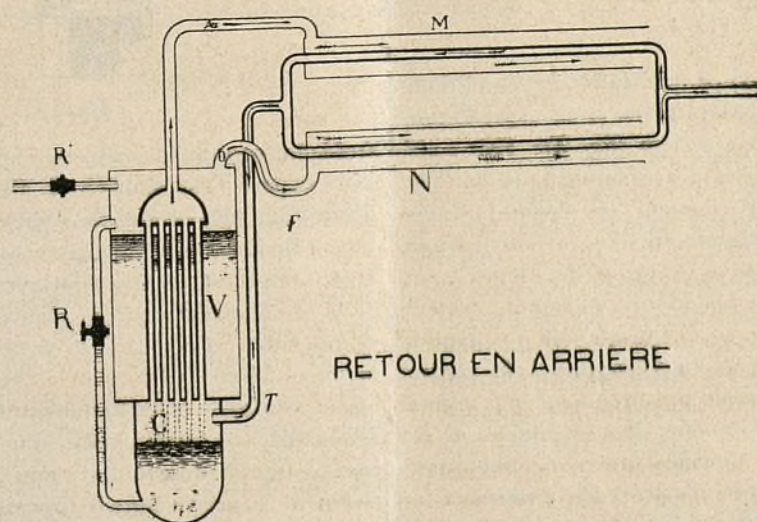


Fig. 3.

de l'air se condenseraient *simultanément* lors de la liquéfaction, d'où la nécessité de pousser celle-ci jusqu'au bout.

J'ai pu montrer que cette théorie était inexacte. Le phénomène de la condensation, comme il est logique, est exactement l'inverse de celui de l'évaporation, en sorte que quand de l'air est appelé à se liquéfier progressivement, les premières portions liquéfiées sont particulièrement riches en oxygène.

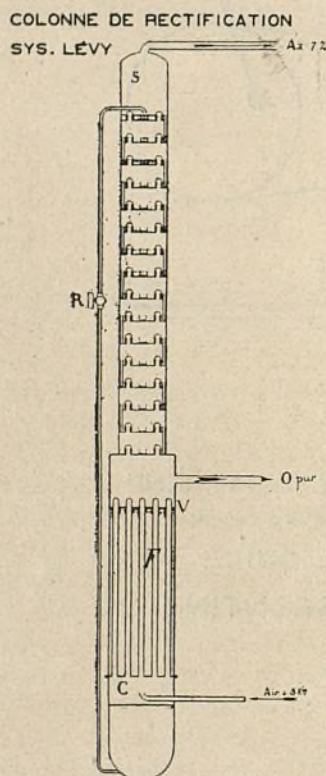


Fig. 4.

J'ai réussi à utiliser ce fait dans des conditions spécialement avantageuses grâce à la liquéfaction partielle *avec retour* en arrière (fig. 3): l'air froid sous pression, lors de son ascension dans le faisceau F, se liquéfie partiellement, les parties liquides refluant dès leur formation en sens inverse des gaz ascendants et en épuisant l'oxygène de ceux-ci, en sorte que l'air à traiter abandonne un liquide renfermant tout l'oxygène et titrant jusqu'à 48 0/0, tandis que plus de moitié de cet air s'échappe à la partie supérieure à l'état d'azote pratiquement pur, sans avoir eu besoin d'être liquéfié. Les avantages de ce mode opératoire sont énormes tant par l'obtention directe de l'azote — que les procédés basés sur la liquéfaction totale fournissent souillé de 7 0/0 au

moins d'oxygène — que par le relèvement du rendement en oxygène causé par l'obtention directe d'un liquide déjà très concentré.

Jusqu'ici, nous ne nous sommes préoccupés que de l'air suroxygéné, seul résultat auquel permette d'atteindre la vaporisation progressive de l'air liquide. Avec les procédés basés sur la *rectification*, nous allons atteindre à l'oxygène pur. Voici par exemple le système imaginé par mon collaborateur, M. R. Lévy (figure 4).

De l'oxygène liquide se vaporise dans le récipient V en provoquant la liquéfaction totale de l'air

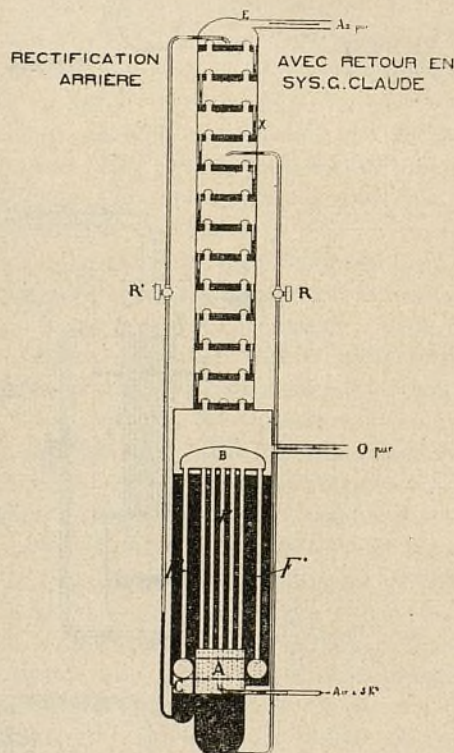


Fig. 5.

froid et comprimé du faisceau F. Une partie de l'oxygène vaporisé est soutirée à l'extérieur pour être utilisée. Le reste monte dans une colonne de rectification ordinaire en sens inverse et au contact du liquide à 21 0/0 qui est déversé continuellement au sommet de la colonne et s'écoule de plateau en plateau. Dans sa descente, cet air liquide, en raison de la température très basse (-193°) qu'il doit à sa teneur élevée en azote, couleure énergiquement l'oxygène des gaz ascendants (-180°), tandis que de l'azote se vaporise. Ce liquide descendant s'enrichit donc progressivement: il arrive dans le vaporiseur à l'état d'oxygène liquide absolument pur.

Dans ce procédé, les gaz épuisés sortent de l'appareil à la teneur de 7 0/0 d'oxygène, qui correspond au lavage final par du liquide à 21 0/0. On ne recueille donc que 2/3 de l'oxygène et on n'obtient pas d'azote pur, ce qui est le défaut comme à tous les procédés basés sur la liquéfaction totale.

J'ai corrigé cet inconvénient d'une manière très simple en combinant avec la rectification mon dispositif de *retour* en arrière ci-dessus signalé (fig. 5).

L'air à traiter arrive au bas du faisceau F immergé dans le liquide à évaporer, qui est ici encore de l'oxygène liquide pur. En montant dans ce faisceau, il se liquéfie partiellement en donnant un liquide détenant tout l'oxygène et titrant jusqu'à 48 0/0, et un résidu gazeux qui est de l'azote pratiquement pur. Celui-ci, pénétrant de haut en bas dans le faisceau F', achève de s'y liquéfier, en fournissant en conséquence de l'azote liquide.

Le liquide riche formé dans le premier faisceau est envoyé, grâce à sa pression, se déverser d'une façon continue à la partie médiane de la colonne et épuise les gaz ascendants jusque vers 21 0/0. L'azote liquide est déversé au sommet de la colonne: il soumet les gaz à 21 0/0 de la première rectification à une rectification complémentaire qui les épuise entièrement en oxygène. En résumé, la totalité de l'azote, à l'état pur, sort au sommet de l'appareil; la totalité de l'oxygène, à un état de pureté analogue, sort au niveau du vaporisateur. Ainsi est réalisée la séparation intégrale de l'air en oxygène pur et azote pur.

Deux appareils, un de 700 mètres cubes, un de 1.000 mètres cubes d'oxygène pur par jour ont été établis sur ces bases et fonctionnent couramment à l'usine de la Société l'Air Liquide à Boulogne-sur-Seine.

GEORGES CLAUDE.

La fabrication synthétique des engrais azotés

L'année qui commence va-t-elle nous apporter la solution définitive — c'est-à-dire à la fois industrielle et économique — de la fixation de l'azote atmosphérique sous forme de combinaisons directement utilisables en industrie et en agriculture? Telle est la question que se posent depuis de longues années nombre d'industriels ou savants et qui jusqu'à présent est demeurée non résolue.

Si nous en jugeons par les intéressantes communications faites fin 1905 il est permis de croire que nous touchons enfin au but et que dans un avenir relativement prochain nous pourrions disposer de moyens de production capable de répondre aux besoins de notre consommation sans avoir à envisager avec autant d'inquiétude qu'on le faisait dans ces dernières années le moment où les gisements actuels vont être épuisés.

Non seulement l'azote nous est nécessaire mais avec le développement de la civilisation et par suite de nos besoins nous en exigeons sous les formes les plus variées des quantités de plus en plus considérables, c'est ainsi que parmi les produits azotés les plus connus utilisés comme engrais en agriculture on peut citer :

	Poids d'azote aux 100 kgs.	Prix du kg. d'azote (1) par 100 kgs. de matières
Nitrate de potasse.	environ 14	
Nitrate de soude.	15 1/2 à 16	1 60 à 1 65
Sulfate d'ammoniaque . .	20 à 21	1 50 à 1 60
Crud d'ammoniaque. . . .	5 à 10	0 80 à 0 83
Sang moulu.	11 à 14	1 90 à 1 95
Viande moulue.	9 à 11	1 80 à 1 85
Cuir torréfié moulu . . .	7 à 9	1 25 à 1 35
Corne crue triturée fine- ment.	12 à 14	1 50
Corne torréfiée moulue. .	13 à 15	1 55 à 1 65
Noir animal.		
Bourre et poils.	14 à 16	
Chiffons de laine.	10 à 12	
Déchets cuirs et vieux souliers.	4 à 7	
Guano de poisson.	9 à 11	1 84 à 1 90
Guano du Pérou.	2,70	
Poudrette organique . . .	2 à 3	
Poudrette de vidange . .	1,75 à 2	
Poudre d'os verts.	3 à 4	
Poudre d'os dégelatinés .		
Os dissous	2 1/2 à 3	
Fumier.		
Tourtaux de graines. . .		
Déchets divers de cuir, vieilles savates, etc. . .	3 à 5	
Tendons de l'Inde, etc.		

En présence de la demande toujours croissante et de prix rémunérateurs on a cherché à utiliser nombre de résidus azotés provenant de fabrications diverses, tels que :

Résidus de la fabrication du feutre,
Résidus de la fabrication de la cire,
Marcs de raisins,
Résidus de tartres et lies,
Résidus de raffinerie,
Les goémons, etc., etc.,

(1) Ne sont indiqués ici que les prix des engrais dans lesquels la teneur en azote joue le principal rôle.

auxquels est venue se joindre un composé synthétique dénommé cyanamide par le Dr Frank et sur lequel nous aurons à revenir.

Les produits azotés sont donc légion, ils font partie de l'immense variété des tissus vivants animaux ou végétaux et nous les retrouvons plus ou moins modifiés dans les déchets de la vie ou après l'existence terminée.

Comment l'azote — ce gaz réputé jadis comme le type des gaz indifférents — peut-il se présenter sous une telle multiplicité de formes, et par quels moyens la nature arrive-t-elle à accomplir de semblables métamorphoses ? C'est ce qu'ont cherché à déterminer successivement des générations de savants dont les patientes recherches ont permis de faire la lumière sur un bon nombre de phénomènes naturels restés longtemps inexplicables.

Grâce à eux on a pu réaliser des synthèses de laboratoire qui sont en train de passer dans le domaine de la grande industrie chimique.

Notre étude comprendra donc :

a) Une partie théorique : revue des transformations des composés azotés les uns dans les autres et des phénomènes qui les occasionnent et permettent la fixation de l'azote.

b) Les applications de ces phénomènes :

TRANSFORMATIONS DES PRODUITS AZOTÉS ; FIXATION DE L'AZOTE SUR LES PLANTES.

Dans les aliments azotés que nous ingérons, une partie est assimilée pour former de nouveaux tissus en remplacement de ceux détruits, le reste est rejeté au dehors ; ils peuvent être de source animale ou végétale.

Comme les premiers ont été fournis par un être qui les a puisés directement ou indirectement dans le règne végétal il importe de savoir par quels moyens ils sont arrivés à être partie constituante de ce dernier.

N'est-il pas curieux de constater qu'une simple graine qui contient quelques *milligrammes* d'azote au moment de sa mise en terre par le cultivateur se transforme en une plante dont l'azote renfermé dans les racines, la tige, les feuilles, les fleurs et les nouvelles graines représente plusieurs *grammes* d'azote. Il a donc fallu que la différence ait été fournie par la terre, l'air ou l'eau.

Il n'est même pas nécessaire que le premier des éléments contienne de l'azote, car on peut cultiver certaines plantes dans un sol sablonneux contenant uni-

quement des matières minérales sans azote et comme dans ce cas encore, on récolte une plante renfermant beaucoup plus d'azote que la graine initiale, l'excédant doit avoir été puisé dans l'air ou l'eau.

Il est donc évident qu'autour de nous, et d'une façon constante s'exercent des actions qui, séparément ou en se complétant, provoquent un enlèvement d'azote à l'atmosphère, le modifient ou le transforment de manière à le rendre assimilable, puis continuant le cycle en restituent tout ou partie à l'atmosphère.

Les plantes s'emparent de matières azotées soit par leurs feuilles soit par leurs racines.

Dans le premier cas c'est surtout à l'état d'azote ammoniacal.

Dans le second cas c'est surtout à l'état de sels formés par les composés oxygénés de l'azote (nitrates).

Les agents qui président aux transformations des produits azotés les uns dans les autres et à la fixation d'azote dans les plantes sont physiques, chimiques ou physiologiques ayant comme conséquence des oxydations, réductions et des combinaisons.

Influence de la chaleur, de l'électricité et des phénomènes chimiques

A. — Il est presque impossible de séparer ces trois agents car dans bon nombre de cas deux au moins agissent simultanément et il est bien difficile de préciser la part exacte qui revient à chacun d'eux, la chaleur étant bien souvent déterminée par une action électrique ou d'autres fois résultant de combinaisons chimiques.

La chaleur a une influence indéniable et tout récemment F. Winteler (*Chemiker Zeitung*, 1903, p. 1278) rappelait les travaux de Paul et d'Odier (action de l'oxygène fortement chauffé sur l'azote de l'air) en établissant un intéressant parallèle entre les principes de production et de récupération des acides nitreux et nitrique il y a 100 ans et à l'heure actuelle.

L'électricité de son côté joue un rôle car sous l'action de l'effluve l'azote en présence se l'eau de combine à cette dernière et produit de l'azotate d'ammoniaque.

B. — L'influence simultanée de la chaleur et de l'électricité était connue de Cavendish qui en 1786 montra qu'en faisant passer une série d'étincelles dans l'air en présence d'une liqueur alcaline il se formait des nitrates.

Schœnbein obtint des vapeurs nitreuses en faisant passer l'étincelle de la bobine de Rhumkorff dans l'air.

Fremy et Becquerel qui ont répété ces expériences ont montré également que la présence de composés alcalins n'était pas indispensable.

Danz combinait l'azote à l'oxygène en les soumettant à l'action d'une spirale de platine maintenue au rouge par un courant électrique.

Carius attribuait la formation d'acide azoteux dans la nature à l'oxydation de l'azote libre sous l'influence de décharges électriques et Boussingault a montré dans de l'eau de pluie la présence de nitrates (le plus souvent restant au-dessous de 1/2 milligr. par litre, mais parfois allant jusqu'à 3 milligr.) et de même dans le brouillard.

C. — Les combustions provoquent également l'union de l'azote avec l'oxygène et la formation de composés nitreux.

Chevreul avait constaté que des produits nitreux se développent dans le voisinage d'une lampe à huile qui brûle. Cavendish Berzelius, de Saussure, les trouvent aussi dans la combustion à l'air du phosphore ou de l'hydrogène. A son tour Boussingault les décèle dans la combustion à l'air du charbon et des matières organiques.

Plus tard on est même arrivé à cette conclusion qu'une température quelque peu élevée n'est même pas nécessaire, car d'après Bence Jones nous-mêmes serions des producteurs d'oxydes nitreux formés dans les combustions dont le corps humain est le siège par l'oxydation des matières organiques azotées ou celle de l'azote qui pénètre dans nos poumons. Ses expériences ont été confirmées par M. Hosvay de Hosva qui a reconnu la présence d'acide azoteux dans l'air expiré et dans la salive.

D. — L'oxydation de l'ammoniaque et de l'azote est remarquablement facilitée dans les corps poreux avec ou sans intervention de microbes.

Kuhlmann avait montré dans une expérience aujourd'hui classique que lorsqu'on dirige du gaz ammoniac mélangé d'air dans un tube de verre contenant de la mousse de platine légèrement chauffée (300° environ) cette dernière devient incandescente et que d'épaisses fumées se dégagent, fumées qui, absorbées, démontrent la présence de nitrate d'ammoniaque.

A température ordinaire même on a un effet analogue en plongeant dans une atmosphère d'oxygène du noir de platine imprégné d'ammoniaque : on obtient des produits nitreux.

Sans prendre même un composé tout formé comme l'ammoniaque, Cloey a montré qu'en faisant passer un courant d'air assez prolongé dans des fla-

cons contenant des morceaux de briques confectionnées avec de l'argile de Gentilly (qui renferme un peu de sulfure de fer) imprégnées de carbonates alcalins on a formation de nitrates, mais qu'en l'absence de composé oxydable, comme c'était le cas en faisant usage de biscuit de porcelaine ou de ponce cassée, on obtient rien.

ACTIONS MICROBIOLOGIQUES.

E. — Pendant de longues années on a constaté que le sol était susceptible de s'enrichir en azote, on savait par exemple que certaines plantes telles que le trèfle, la luzerne, la fève, la vesce, et surtout le lupin cultivées dans des sols pauvres, siliceux ou sablonneux mais non calcaires, puis enfouies en fleur l'enrichissaient en azote jusqu'à une profondeur assez grande (1) (le lupin a des racines descendant jusqu'à 1 m. 10).

A Helriegel et Wilfart revient l'honneur d'avoir découvert (1886) que ce phénomène était dû à la présence de corps organisés bactériiformes qui existent ou se développent (en les ensemençant au besoin) sur les nodosités situées sur les racines des légumineuses. Grâce à ces agents physiologiques l'azote est enlevé de l'atmosphère pour être fixé sur les tissus organiques.

Laurent reconnut que pour opérer dans des conditions favorables les nodosités doivent avoir le libre accès de l'air et que le phénomène étant endothermique, en même temps qu'il a lieu, les microbes détruisent une certaine quantité de matière hydrocarbonée.

Schloesing et Muntz ont montré que dans la terre arable et les nitrères artificielles l'ammoniaque est transformé en nitrites puis en nitrate, grâce à l'action oxydante d'un microbe (*micrococcus*) extrêmement répandu dans la nature car il se rencontre sur les plus hautes cimes des Alpes (2) et des Pyrénées ou sur des rochers de toute formation non exposés directement aux rayons solaires. Ce microbe peut être cultivé dans l'eau d'égout stérilisée ou dans des solutions alcalines étendues contenant un sel ammoniacal et de petites quantités de matières minérales

(1) Muntz a montré dans ces dernières années, une fois la théorie de la nitrification connue, que la matière azotée de ces engrais verts est plus facilement nitrifiable que celle du sang et du sulfate d'ammoniaque.

(2) Boussingault qui a analysé nombre d'eaux météoriques a trouvé au sommet du Saint-Bernard :

	Acide nitrique	Ammoniaque
Eau de pluie.	0,30	4,10 milligr. par litre
Neige.	0,05	0,11 —
Eau du lac.	0,00	0,10 —

et organiques (+ 37 degrés est la température la plus favorable à son développement ; ses fonctions s'arrêtent à 55° et il meurt à 70°).

Les mêmes auteurs ont établi que pour obtenir une nitrification convenable il fallait : température convenable, aération suffisante, présence d'ammoniaque et d'une faible quantité de matières organiques.

Il est à remarquer qu'en général leur produit final oxydé est de l'acide nitreux et non de l'acide nitrique, ce qui a été l'objet de recherches de MM. Winogradsky et Warrington.

Ce dernier explique le fait par la présence d'organismes producteurs d'acide nitreux (nitrosomonas ou nitrosococcus) à côté d'organismes producteurs d'acide nitrique (nitrobacter), les premiers se développant activement ont besoin de beaucoup d'oxygène alors que les seconds qui se développent lentement, se trouvent, à moins de conditions tout particulièrement favorables, étouffés par les premiers.

F. — En dehors de ces actions connues et étudiées il en est certainement d'autres encore plus complexes sur le mécanisme desquelles nous ne sommes pas encore complètement fixés, c'est ainsi par exemple que Schoenbein a constaté que dans l'évaporation de l'eau à l'air il se produisait une oxydation d'azote, résultat confirmé par Hoppe Seyler qui a décelé la présence de nitrite d'ammoniaque dans les produits condensés.

G. — A côté des phénomènes d'oxydation qui transforment l'azote, l'ammoniaque ou les composés organiques azotés en oxydes d'azote, nitrites ou nitrates, les mêmes agents peuvent, dans des conditions un peu différentes, provoquer de simples phénomènes d'union ou même une réduction des composés oxygénés d'azote.

Comme exemple du premier cas, Berthelot a montré que les matières organiques peuvent fixer l'azote sous l'influence de l'effluve.

D'autre part, indépendamment des fermentations oxydantes il en est d'autres réductrices susceptibles de ramener des nitrates à l'état de nitrites, d'ammoniaque et même d'azote. Différentes études à ce sujet ont été tour à tour effectuées par MM. Dehérain et Maquenne, par MM. E. Laurent, Bréal, Frankland, Warrington, Gitay et Aberson. Des bacilles aérobies et d'autres anaérobies réduisant les nitrates en nitrites ont été isolés par MM. Gayon et Dupetit.

Modifications des produits azotés dans le fumier

Le rôle bienfaisant du fumier, depuis si longtemps connu et appliqué, s'explique par les actions microbiennes exposées plus haut. La zone extérieure

est le siège d'une fermentation microbienne active et d'oxydations énergiques accompagnées de production de chaleur, tandis que dans les parties profondes existe une zone réductrice où les composés nitrés sont, d'après Schöeising, ramenés à l'état d'ammoniaque alors que, d'après Hébert, ils peuvent être ramenés à l'état d'azote libre. L'azote passe ainsi par des états où il est facilement assimilable par les plantes de manière à leur permettre de se développer dans des conditions favorables.

Formation des terres arables

Le fumier n'est cependant pas indispensable à la formation des bons sols cultivables, car nous voyons journellement se créer des terres arables dans des endroits extrêmement mal situés en apparence. Sur des rochers stériles par exemple, nous voyons apparaître des mousses, des lichens, qui après leur mort forment un petit noyau organique permettant l'apparition de nouvelles plantes qui à leur tour fixent des matières hydrocarbonées, de l'azote, et contribuent à augmenter progressivement le noyau organique.

La matière siliceuse est fournie par la désagrégation de roches quartzieuses ou calcaires, de roches feldspathiques ajoutant l'argile sous l'influence mécanique des orages, des gelées, ou chimique de l'acide carbonique et le tout cimenté par une couche perméable poreuse provenant de la matière organique décomposée — l'humus comme on l'appelle — forme la terre arable.

Rôle de l'humus

Non seulement la terre arable doit renfermer certains constituants chimiques apportés par les éléments cités plus haut, mais il faut qu'elle satisfasse à des qualités particulières purement physiques vis-à-vis de la porosité, la chaleur et l'humidité. C'est ici qu'apparaît surtout le rôle de ce grand régulateur qu'est l'humus, produit résultant de la décomposition de matières végétales ou animales et dont voici les remarquables propriétés :

Il condense, en dégageant de la chaleur, la vapeur d'eau contenue dans l'air (expériences de Babo, Hervé Mangon, Schuller) et la retient énergiquement maintenant ainsi de l'humidité aux racines.

Sous l'influence de la sécheresse il a le plus fort retrait, comparativement à l'argile, au calcaire, au sable et à la terre arable, et le plus fort gonflement sous celle de l'humidité ; il se refroidit le plus rapidement.

Grâce à ce ciment la terre est meuble, ne laisse pas s'écouler immédiatement l'eau dans le sous-sol

et empêche l'effritement du sol sous la pluie, aussi est-il nécessaire pour avoir de bonnes récoltes qu'il existe en quantité convenable dans le sol.

Son action sur les composés minéraux est également caractéristique ; il s'empare des sels ammoniacaux (notamment du carbonate d'ammoniaque qui résulte de l'action du calcaire sur les sels ammoniacaux), des sels de potasse et de l'acide phosphorique mais laisse bien plus facilement passer les nitrates, de sorte qu'on rencontre dans les eaux de drainage ou d'irrigation souvent des nitrates et rarement l'ammoniaque, la potasse et l'acide phosphorique.

L'agriculture actuelle connaît donc, grâce aux travaux effectués au XIX^e siècle et au commencement du XX^e les principes généraux de transformation et fixation sur le sol puis sur les plantes des composés azotés. Une étude intelligente de la composition des sols et une application logique de produits et engrais complémentaires lui permettra donc de se mettre dans les conditions les plus favorables aux bonnes récoltes.

Circulation générale des composés azotés dans la nature

Les deux grands réservoirs où les plantes puisent l'azote qui leur est nécessaire sont l'atmosphère et le sol, et le passage de l'un à l'autre s'effectue grâce aux phénomènes énumérés plus haut.

Dans l'atmosphère existent l'azote, l'oxygène et certains produits ammoniacaux. D'une part l'électricité et les réactions diverses qui s'y effectuent combinent l'azote à l'oxygène formant des oxydes d'azote, de l'acide nitreux et nitrique qui, s'unissant à de l'ammoniaque, donnent naissance aux nitrite et nitrate d'ammoniaque.

Dans cet approvisionnement qui lui est offert la plante puise, comme l'a montré Schloësing, une partie de l'ammoniaque par ses feuilles. Le sol, grâce à son humus et à l'argile, fixe de l'ammoniaque à l'état libre ou à l'état de sels ; à leur tour les micro-organismes peuvent les oxyder et les racines les absorber comme elles le font pour les sels ammoniacaux (et sur une échelle plus restreinte pour les nitrates) apportés artificiellement comme engrais ou drainés et apportés par les pluies.

D'autre part les bactéries fixées sur les nodosités des légumineuses servent d'intermédiaires entre l'azote atmosphérique et provoquent sa fixation sur les racines à l'état de combinaisons organiques.

L'azote qui a été assimilé par la plante est restitué à l'état de graines, fruits qui sont livrés à la consommation et de déchets (feuilles, racines) qui sont

rendus à la terre, lui fournissant par leur décomposition des produits humiques. Selon les conditions où ils se trouvent ils peuvent, grâce aux organismes nitrificateurs donner des nitrates, ou, soumis à des fermentations réductrices, être transformés en ammoniaque ou azote retournant dans l'atmosphère.

Les nitrates qui n'ont pu être assimilés par les plantes n'étant pas retenus par l'humus et l'argile de la terre arable sont entraînés par les eaux de pluie, dans les rivières, les fleuves et la mer.

Comme cette dernière, contrairement à ce qu'on pourrait croire, ne s'enrichit pas constamment en nitrates, ce fait doit être expliqué et Schloësing a présenté une théorie extrêmement ingénieuse par laquelle les nitrates trouvent des conditions favorables à leur réduction dans les fonds vaseux de la mer et se transforment en sels ammoniacaux. La décomposition de ces sels fournirait du bicarbonate d'ammoniaque abandonnant d'une façon continue de l'ammoniaque aux vents qui le ramènent au sol du continent.

Ayant ainsi étudié les moyens employés par la nature pour enlever à l'atmosphère — employés en agriculture — puis restituer à l'air le contingent nécessaire d'azote, nous passerons en revue ceux élaborés par l'intelligence humaine pour enlever aussi à l'atmosphère puis fournir à l'agriculture, au commerce et à l'industrie les éléments azotés dont nous avons besoin.

L. PIERRON.

REVUE DES PÉRIODIQUES FRANÇAIS & ÉTRANGERS

Etudes sur la préparation du phosphore, par M. NEUMANN (*Ztschr. Angew. Chem.*, 1905, 290).

A la suite de la publication de l'article de Hempel, l'auteur s'est décidé à communiquer le résultat de ses recherches sur le même sujet.

Contrairement à l'observation de Hempel, il préconise, pour l'extraction du phosphore, la réduction de l'acide métaphosphorique par le charbon de préférence à la réduction directe des phosphates au four électrique.

Les raisons suivantes ont déterminé Neumann à accorder la préférence à l'acide métaphosphorique : le mélange de phosphate monocalcique et de charbon est irrationnel, car, même théoriquement, le rendement ne peut excéder la réduction de 50 0/0 de pentoxyde de phosphore ; les autres 50 0/0 restent à l'état de pyrophosphate ou même d'orthophosphate calcique par transformation ultérieure, sous forme de scories. Cependant Hempel aurait réduit 92,5 0/0

de pentoxyde de phosphore, ce qui est loin de représenter 92,5 0/0 du phosphore réellement contenu.

Par contre, par réduction de l'acide phosphorique par le charbon, la réaction est totale théoriquement. Industriellement il est impossible de débarrasser une solution de phosphate monocalcique de l'acide sulfurique en excès et du sulfate de calcium contenu. Leur réduction simultanée, engendre du pyrophosphate de calcium et du sulfure de phosphore, qui abaissent notablement le rendement. Mais on peut industriellement obtenir de l'acide orthophosphorique concentré, ne renfermant que 0,1 à 0,3 0/0 de sulfate de calcium et 0,02 à 0,05 d'acide sulfurique libre, par traitement des phosphates avec de l'acide sulfurique, neutralisation par la chaux et clarification. Les pertes de phosphore, sous forme de phosphate ou pyrophosphate, sont négligeables, au moyen de la centralisation par la chaux.

L'acide orthophosphorique ne peut par suite de sa volatilité être soumis à la réduction, c'est pourquoi on le transforme en acide métaphosphorique qu'on utilise comme matière première, ce qui offre l'avantage :

1° De permettre l'emploi des plus mauvaises qualités de phosphates naturels, comme point de départ, au lieu de cendres d'os coûteuses ;

2° D'éviter l'introduction d'humidité nuisible, l'acide métaphosphorique étant introduit sec dans la cornue. La formation de phosphures d'hydrogène est réduite au minimum ;

3° La réduction s'effectue vers 650° à 850°. Hempel a opéré vers 1.000° à 1.020°.

La durée de la réduction de l'acide métaphosphorique est moindre que celle du monophosphate de calcium, soit de moitié environ. D'où économie de combustible, et de matériel, tout en augmentant la production.

En traitant des phosphates belges inférieurs, renfermant 50 0/0 $\text{Ca}^3(\text{PO}_4)^2$ et 6 à 7 0/0 d'oxyde de fer et d'alumine, le rendement obtenu a été de 80 0/0 de phosphore purifié, par rapport à l'acide métaphosphorique préparé. Ce rendement serait plus élevé, si on traitait des phosphates américains, ne renfermant que 2 à 3 0/0 d'oxydes de fer et d'alumine et 75 0/0 de $\text{Ca}^3(\text{PO}_4)^2$.

Les 8 0/0 de phosphore obtenu étaient constitués par du phosphore blanc, épuré par du phosphore blanc, purifié par l'acide sulfurique et du bichromate. Il a été obtenu en outre 6 à 8 0/0 de phosphore amorphe et 3 à 4 0/0 d'acide de phosphore sous forme d'acide phosphorique provenant de la combustion du phosphore. En résumé il n'y a que 10 0/0 de P_2O_5 à considérer comme perte, resté sous forme de silico-phosphate de calcium irréductible ou transformé en phosphore d'hydrogène ou autres dérivés du phosphore.

Ces résultats contredisent ceux obtenus par Hempel, qui n'a pu obtenir du phosphore en partant de l'acide métaphosphorique chauffé au four électrique, à moins que cet auteur n'ait employé le produit humide. Hempel a indiqué un rendement de 92,5 0/0 du phosphore contenu dans la cendre d'os ; mais le produit obtenu comprenait les impuretés

habituelles ; on ne peut donc se rendre compte du rendement en phosphore blanc purifié.

Le coût élevé du chauffage électrique, nullement nécessaire pour obtenir des rendements élevés, ne paraît pas rendre la méthode industriellement intéressante.

En partant de l'acide métaphosphorique, Neumann estime qu'on peut produire le phosphore purifié à 2 francs le kilogramme.

Le procédé Readmann, basé sur les indications de Wöhler, basé sur la réduction directe du phosphate tricalcique, est séduisant, mais exige une température beaucoup plus élevée, par suite une plus considérable consommation en combustible et en énergie, une usure rapide des fours et des électrodes ; enfin le rendement est peu satisfaisant. Malgré l'affirmation de Readmann d'avoir obtenu 72 0/0 du phosphore des phosphates, Neumann prétend que le procédé n'a jamais donné de rendement supérieur à 60 0/0.

Remarques sur la préparation du phosphore, par W. HEMPEL (*Z. Ang. Ch.*, 1903, 402).

L'auteur réplique à Neumann et discute son argumentation.

Il maintient sa préférence pour opérer la réduction dans des fours électriques appropriés. Le chauffage des matières solides dans des cornues donne de mauvais rendements calorifiques. Même en cas de possibilité de réduction vers 650°-850°, l'emploi de températures beaucoup plus élevées, s'imposerait industriellement. Il en est de même pour le procédé Pelletier, que l'on réalise en grand à des températures supérieures à 960°-1170°.

Le procédé Readmann, au four électrique, constitue actuellement, selon Hempel, le meilleur procédé de fabrication du phosphore.

Si le chauffage électrique est onéreux, par contre son utilisation est de beaucoup meilleure à celle du combustible à travers les parois des cornues.

La question de la température à obtenir n'est pas à envisager avec les procédés électriques. Enfin l'indication de Neumann, que le rendement du procédé Readmann n'excède pas 60 0/0, prouve ou la défectuosité du four employé ou la mauvaise conduite de l'opération.

Imperméabilisation du cuir à dessus (*Leather manufacturer*, d'après H. C., 1903, 22, 339).

Afin d'obtenir un cuir léger, souple et en même temps imperméable pour tiges de chaussures, on a l'habitude d'appliquer sur la fleur des chèvres, etc., une solution d'india rubber ou gutta-percha et de graisse dans le chloroforme ou la benzine. Mais cette méthode est inefficace, car le chloroforme ou la benzine s'évapore rapidement, laissant à la surface le caoutchouc qui s'enlève rapidement soit par la brosse, soit par l'usage. J'ai trouvé après de nombreuses expériences qu'une solution d'india rubber dans la benzine, sans graisse, appliquée du côté chair est bien plus efficace, car elle pénètre mieux dans les pores et dans tout le corps du cuir.

Un autre avantage de l'application de la solution de caoutchouc du côté chair est que ce côté étant habituellement recouvert d'une doublure à l'intérieur de la chaussure est bien moins sujet à frottement.

La solution de caoutchouc rend le cuir plus durable et souple — point important lorsque le cuir est mou et de pauvre qualité — mais l'application rend la surface quelque peu rugueuse, pour parer à cet inconvénient, aussitôt que la couche de caoutchouc est sèche, on la frotte fortement avec du talc en poudre qui s'amalgame avec le caoutchouc, formant ainsi une surface lisse.

Comme le cuir ainsi préparé absorbe encore l'humidité du côté fleur, quoique cette humidité ne puisse traverser le cuir, il est bon de graisser les chaussures comme d'habitude, ce qui les rend parfaitement imperméables.

Dosage volumétrique du pyramidon et de l'antipyrine dans les mélanges de ces deux substances, par GASTON PÉGUIER (*Rép. pharm.*, 1905, 344).

On précipite d'abord les deux substances par la méthode d'Astruc et de Péguier et détermine le poids P du pyramidon. On dissout une autre prise d'essai dans 10 cc. d'eau, ajoute 2 gouttes d'une solution d'hélianthine puis neutralise exactement avec de l'acide oxalique ou sulfurique étendus

(par exemple $\frac{N}{10}$), ajoutés goutte à goutte. On ajoute alors 40 cc. d'acide picrique $\frac{N}{20}$ et titre avec une solution

alcaline $\frac{N}{10}$ en présence de phénolphthaléine. On obtient ainsi le poids $P_1 < P$. Si Q et Q_1 représentent les teneurs respectives en pyramidon et antipyrine, dans l'échantillon examiné, alors on trouve que :

$$P - P_1 = Q$$

et

$$Q - P = Q_1$$

La détermination de l'alcool méthylique, par S. P. SADTLER (*Am. J. Ph.*, 1905, 106).

L'auteur passe en revue les principales méthodes proposées pour la recherche de l'alcool méthylique et conclut que l'absence de l'acétone n'entraîne pas l'absence d'alcool méthylique, puisque, par exemple, les alcools de Colombie, sont exempts d'acétone. Il décrit ensuite la méthode de la pharmacopée des Etats-Unis :

On prélève 10 cc. d'une solution aqueuse à 10 0/0 de l'alcool à essayer et les introduit dans un tube à essais de 40 cc.

On chauffe au rouge dans une flamme bleue (combustion totale), une spirale de cuivre, obtenue en roulant 1 m. de fil n° 18 sur un agitateur de 7 mm. de diamètre, puis l'introduit dans le tube à essais, la maintient une seconde à deux et la refroidit dans de l'eau froide. Cette opération est recommencée cinq à six fois, en maintenant la solution

froide. On filtre ensuite cette solution dans un tube à essais large et fait bouillir doucement, jusqu'à disparition de toute odeur d'acétaldéhyde. Après refroidissement, on ajoute une goutte d'une solution de résorcine à 1/2 0/0 et ajoute un peu du mélange dans un tube à essais contenant de l'acide sulfurique.

Sur l'analyse des récipients étamés, par M. URZ (*Dest. Chem. Zeit.*, d'après M. Sc. 1905, oct. 271).

D'après la loi autrichienne du 25 juin 1887, les récipients destinés à contenir les aliments ou à les mesurer, ne doivent pas contenir plus de 10 0/0 de plomb et être étamés à l'intérieur avec un alliage ne renfermant pas plus de 1 0/0 de plomb; les soudures ne doivent être faites avec un alliage à plus de 10 0/0 de plomb.

L'auteur préconise la méthode d'analyse suivante, basée sur les procédés décrits par Nissensen et Crologino.

On introduit dans une fiole d'Erlenmeyer de 50 cc., 0 gr. 5 environ d'alliage à étudier ou de l'étamage raclé au couteau; on ajoute 7 à 8 cc. d'acide sulfurique concentré et chauffe sur une toile métallique, avec une petite flamme pour éviter des soubresauts du liquide. Au bout de quelques instants si la dissolution est complète, c'est que l'alliage est exempt de plomb. Souvent le liquide est brun foncé, au lieu d'un beau jaune; cela est dû à la graisse restée adhérente au métal ou aux grains de charbon déposés pendant l'étamage. Si le liquide n'est pas limpide et s'il se forme un précipité lourd, c'est qu'il y a du plomb.

On additionne alors la solution sulfurique de 20 cc. environ d'oxalate d'ammonium au 1/20 et de 20 cc. d'alcool. On laisse déposer et l'on filtre, on lave le sulfate de plomb à l'alcool dilué.

Après dessiccation on calcine et pèse le sulfate de plomb comme d'habitude. Le poids de sulfate multiplié par 0,683, donne le poids de plomb contenu.

Le titre des suifs (*The Oil and Colourm. Journ.*, 1905, 337, 533).

Selon l'auteur de l'article, l'importance accordée à cet essai serait exagérée et il suffirait pour les besoins de l'industrie des bougies ou des savons de déterminer simplement le point de fusion de la matière grasse ou des acides gras.

Un comité de chimistes américain ayant examiné les divers modes opératoires décrits, sont d'avis que les différences observées entre les résultats de divers opérateurs, sont dues à des différences entre les instruments employés et les modes opératoires. Le mode opératoire suivant a été préconisé :

Peser 75 gr. de graisse dans une capsule métallique et saponifier avec 60 cc. d'une lessive de soude caustique à 30 0/0 (36° Baumé) et 77 cc. d'alcool à 95° ou 120 cc. d'eau. Remuer continuellement afin d'éviter que la matière ne s'attache aux parois. Le chauffage doit se faire au-dessus d'une toute petite flamme ou sur une plaque de fer ou d'amiant. Dissoudre le savon sec dans un litre d'eau bouillante, et en cas de présence d'alcool, il faut chauffer

40 minutes pour éliminer l'alcool, en remplaçant par de l'eau ce qui a été évaporé. Ajouter alors 100 cc. d'acide sulfurique à 25° B. pour mettre en liberté les acides gras et chauffer jusqu'à ce qu'ils se réunissent à la surface en une couche transparente. Réunir les acides gras dans un petit gobelet et chauffer au bain-marie, jusqu'à séparation de toute l'eau, puis les décanter dans un autre vase, les filtrer à chaud et sécher 20 minutes à 100° C. Laisser refroidir les acides gras à 15° C. ou 20° C. au-dessus de la température du titre présumé et transvaser dans le tube où doit se faire la détermination et qui doit mesurer 25 mm. de diamètre sur 100 mm. de longueur et fait en un verre de 1 mm. d'épaisseur environ. Ce tube est placé dans un bouchon de liège percé et fixé sur le goulot d'un flacon en verre bien transparent de 70 mm. de diamètre et 150 mm. de hauteur environ. Le thermomètre gradué au 1/10 de degré est fixé au milieu du tube de manière à pouvoir servir d'agitateur.

On agite lentement, jusqu'à ce que la température reste fixe 30 secondes. On laisse alors le thermomètre suspendu en repos, le réservoir au centre de la masse et on note jusqu'où le mercure s'élève. Le maximum observé est le titre cherché.

On essaie les acides gras pour s'assurer de leur complète saponification, de la manière suivante : on place 3 cc. d'acides gras dans un tube à essais et ajoute 15 cc. d'alcool à 95° ; on fait bouillir le mélange et ajoute un égal volume d'ammoniaque à 0,96 de densité. On doit obtenir une solution claire en cas de saponification complète et trouble s'il y a en présence de la graisse non saponifiée. Il faut noter la température ambiante.

Huiles proposées comme types pour la consommation (*Oils. Col. and Drysalteries*, 1905, n° 6, 416).

Le comité de l'association of official Agricultural Chemists, nommé pour préciser les types normaux des huiles comestibles à adopter par le gouvernement des Etats-Unis, a déposé son rapport préliminaire, par lequel il propose de définir les huiles comestibles ainsi qu'il suit :

Huile d'olive. — C'est l'huile extraite des fruits mûrs de l'arbre *Olea Europea* et ayant subi le procédé habituel de raffinage ; elle ne doit pas être rance ainsi que toutes les huiles mentionnées ci-dessous et ne doit pas contenir plus de 5 0/0 d'acides gras libres dans 100 cc. d'huile ; l'indice d'iode ne doit pas être supérieur à 88. L'huile d'olive vierge ou l'huile vierge superfine, doit avoir été obtenue avec des olives de choix, cueillies à la main et provenir d'une première pression.

Huile de graines de coton. — C'est l'huile obtenue par pression des graines du *Gossypium hirsutum*, *G. barbadense* ou *G. herbaceum* et ayant subi le raffinage habituel. Elle ne doit pas contenir plus de 3 gr. p. 0/0 cc. d'acides gras libres et un indice d'iode non supérieur à 110. L'huile d'hiver est celle débarrassée d'une partie de la stéarine, par refroidissement.

Huile d'arachide. — C'est l'huile obtenue par pression

de l'*arachis hypogaea* ; elle ne doit pas contenir plus de 3 gr. d'acides gras libres pour 100 cc. et l'indice d'iode ne doit pas être supérieur à 100. L'huile à froid est celle extraite par pression, sans chauffage.

Huile de pavot. — C'est l'huile extraite par pression de graines de *papaverum somniferum* ; l'indice ne doit pas être supérieur à 88. L'huile de pavot blanche, l'huile extraite à froid est celle obtenue à la température ordinaire.

Huile de noix de palme. — C'est l'huile extraite des noyaux du fruit du palmier africain, *elaeis guineensis*. Elle n'est fluide, qu'au-dessus de 32°C.

Huile de sésame. — C'est l'huile extraite des graines du *sésamum orientale* ; elle ne doit pas être rance et ne pas contenir plus de 3 gr. d'acides gras libres dans 100 cc. d'huile ; l'indice d'iode ne doit pas excéder 107. L'huile extraite à froid est celle obtenue par pression à la température ordinaire.

Huile de noix de coco. — C'est l'huile extraite des noyaux du *cocos nucifera*. Elle n'est liquide qu'au-dessus de 25°C. Le *Cochin oil* est l'huile de noix de coco de première qualité, préparée à Cochin (Malabar). *Ceylan oil* est l'huile préparée à Ceylan. L'huile de coprah est l'huile de noix de coco préparée avec du coprah, c'est-à-dire des noyaux des noix de coco séchés.

Huile de colza. — C'est l'huile obtenue par pression des graines de *bressica napus*. L'indice d'iode ne doit pas être supérieur à 104. L'huile à froid est celle extraite à la température ordinaire.

Huile de tournesol. — C'est l'huile extraite des graines de *helianthus annuus*. L'huile à froid est celle obtenue par pression à la température ordinaire.

Huile de maïs. — C'est l'huile obtenue des germes des graines de maïs, *tea mays*. Toutes les huiles ont dû subir le raffinage d'après les procédés habituels.

Analyse des matières colorantes, par J. MERRITT H. MATTHEWS (*Text. Col.*, 1905, 353).

L'auteur classe les couleurs en 4 groupes :

1) Couleurs acides, 2) couleurs basiques, 3) couleurs substantives, 4) couleurs à mordants.

Il examine ensuite dans une série d'essais pratiques, l'action de ces colorants sur des tissus de laine et de coton, convenablement traités ; ces essais permettant à l'analyste de rattacher un colorant quelconque examiné à un des groupes ci-dessus.

Sur la teneur en sable du Paprika, par R. WINDISCH (*Ztschr. landw. Versuchsw. in Festeu.*, 1905, 73).

D'après ses travaux antérieurs, l'auteur propose que la teneur du paprika moulu en sable soit considérée comme normale jusqu'à 0,5 0/0. De 0,5 à 1,5 0/0, le produit serait considéré comme impur, au-dessus le produit serait considéré comme fraudé.

DEUXIÈME PARTIE

BREVETS D'INVENTION DE L'INDUSTRIE CHIMIQUE ⁽¹⁾

354.229. — **Système d'extraction continue de l'huile contenue dans les matières oléagineuses par l'emploi de dissolvants.**

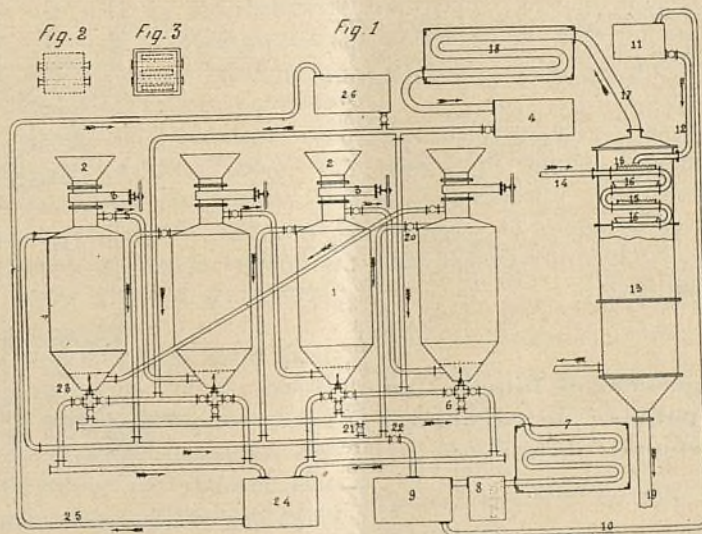
Par M. ALBERT SMITS.

Ce système se compose de plusieurs diffuseurs avec disposition spéciale dans la tuyauterie, permettant de les faire travailler séparément ou l'un après l'autre, comme cela se pratique en sucrerie et en distillerie.

Il se compose également d'une colonne à distiller

avec disposition intérieure nouvelle. 1 sont les diffuseurs munis à leur partie supérieure d'entonnoirs 2 pour l'entrée des matières à travailler, et de vannes 3 pour la fermeture de cette entrée. 4 est le bac du dissolvant, qui pénètre par la partie inférieure des diffuseurs.

L'opération étant conduite en faisant marcher les diffuseurs l'un après l'autre, et en commençant par exemple par le premier diffuseur de gauche, le dissolvant est seul introduit dans ce diffuseur, lequel dissolvant, traversant la matière à traiter, entraîne une partie de son huile, passe par la conduite supé-



rieure 5, pour arriver en dessous du deuxième diffuseur, s'enrichit d'huile en traversant ce nouveau diffuseur, et ainsi de suite.

Si l'on opère avec trois diffuseurs, l'on ouvre le robinet 6, et le liquide, dissolvant et huile, arrivent dans le réfrigérant 7, pour passer dans le séparateur d'eau 8, arriver ensuite dans le bac 9, puis être re-

foulé, à l'aide d'une pompe, par la conduite 10, pour s'écouler dans le bac d'attente 11.

De là, le liquide en passant par la conduite 12, arrive dans la colonne à distiller 13 destinée à séparer l'huile du dissolvant.

Cette colonne se compose de plateaux chauffés par la vapeur, 14 est la conduite d'arrivée de cette vapeur, qui serpente d'un plateau à l'autre.

Les plateaux ont deux dispositions différentes pour l'écoulement du liquide, savoir : les plateaux 15 avec échancrures sur leurs bords extérieurs, et les pla-

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

teaux 16 avec trois ouvertures longitudinales intérieures, possédant également des bords relevés avec échancrures; les dimensions de ces plateaux sont établies, de telle sorte, que le liquide passe d'un plateau à l'autre.

Les fig. 2 et 3 représentent, vus en plan, lesdits plateaux, les gros traits interrompus figurant les bords échancrés.

Le dissolvant, au contact des plateaux chauffés, se volatilise, passe par le conduit 17, pour arriver au condenseur 18 et s'écouler dans le bac 4.

L'huile séparée du dissolvant s'écoule par le conduit 19 pour se rendre au magasin.

Pour opérer avec le dernier diffuseur et pour passer encore sur le réfrigérant, il suffit d'ouvrir les robinets 20 et 21, le robinet 22 étant fermé.

Revenant à la première opération d'extraction d'huile, lorsque l'on juge que l'huile est à peu près extraite du premier diffuseur, l'on ferme le robinet 5 et l'on ouvre le robinet 23, le liquide s'écoule dans le bac 24 pour être refoulé, à l'aide d'une pompe, dans la conduite 25 pour arriver dans le bac 26, aboutissant à la même conduite que celle du bac 4.

Ce dissolvant moins pur que celui de ce dernier bac, servira pour la prochaine opération, sans passer par la colonne à distiller.

La disposition de la tuyauterie est également telle que l'on peut faire couler le liquide, dissolvant chargé d'huile, sans passer par le réfrigérant 7, il suffit par exemple, d'ouvrir le robinet 20 situé sur le quatrième diffuseur pour couler directement dans le bac 9 le robinet 22 étant ouvert.

334.966. — Nouveau procédé de fabrication de carbonate de potasse, de carbonate de soude et de carbonate de baryte.

Par M. ADOLPH PIOLUNOWSKY.

L'invention consiste en un procédé de fabrication des carbonates de potasse, de soude et de baryte au moyen des chlorures des sels correspondants.

Pour la facilité de la description, il ne sera parlé ci-après que de la fabrication des deux premiers, qui seront désignés sous le terme général de carbonates alcalins, étant admis que tout ce qui sera dit de la fabrication des carbonates de potasse ou de soude s'applique également bien à la fabrication du carbonate de baryte.

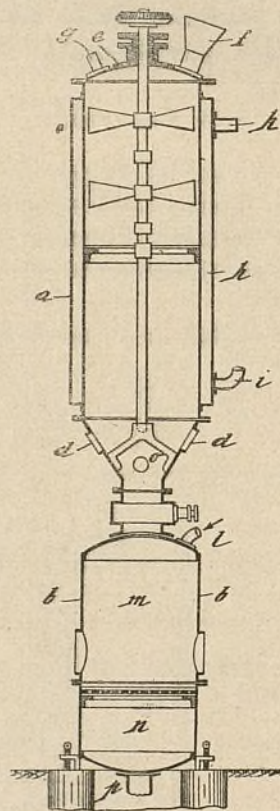
Le procédé comporte trois opérations successives, qui sont les suivantes :

1^o Transformation des chlorures alcalins en sulfates correspondants ;

2^o Transformation des sulfates alcalins en sulfures correspondants ;

3^o Transformation des sulfures alcalins en carbonates correspondants.

La première opération ne présente rien de particulier : les chlorures alcalins sont introduits dans des fours à réverbère, où ils sont transformés, par addition d'acide sulfurique, en sulfates alcalins et



acide chlorhydrique. Les sulfates sont retirés et refroidis ; quant à l'acide chlorhydrique, il est recueilli dans des touries.

Les sulfates alcalins ainsi obtenus sont mélangés à une quantité appropriée de substance réductrice, tels que gaz, goudron, charbon de bois, houille, etc., et le mélange est traité dans des fours à réverbère ou à mouffles, ou dans des cornues, où les sulfates sont ainsi transformés en sulfures correspondants.

Les sulfures alcalins obtenus, défournés, refroidis et concassés, sont introduits dans des malaxeurs, remplis d'eau chaude ou froide, où se fait leur dissolution. En lieu et place de l'eau on peut également

employer l'ammoniaque, l'alcool éthylique ou méthylique.

Les dissolutions alcalines ainsi préparées sont filtrées puis ramenées, par addition d'eau, soit à 18 à 20 degrés Baumé, soit à 42-45 degrés Baumé, suivant que l'on a en vue l'obtention de bicarbonates à l'état liquide ou à l'état solide.

Dans l'un comme dans l'autre cas, les dissolutions alcalines ainsi préparées sont introduites dans des autoclaves spéciaux, pourvus de dispositifs agitateurs et de doubles parois, les premiers servant à accélérer la réaction chimique, les secondes étant destinées à régler la température et à maintenir celle-ci, suivant que l'on opère à chaud ou à froid. En présence de l'eau, les sulfures se transforment en sulfhydrates alcalins et en hydrates alcalins, que l'on soumet à un courant d'anhydride carbonique qu'on fait pénétrer par le fond de l'autoclave.

L'anhydride carbonique, en présence des sulfhydrates et des hydrates alcalins, décompose en premier lieu les hydrates en carbonates, en second lieu les sulfhydrates en carbonates et acide sulfhydrique, et en dernier lieu, les carbonates en bicarbonates. Quant à l'acide sulfhydrique qui s'est formé au cours de la transformation des sulfhydrates alcalins en bicarbonates correspondants, il est expulsé par l'agitateur (et la chaleur, si on travaille à chaud) et reçu dans des appareils à laver contenant de l'anhydride sulfureux en dissolution dans l'eau, qui réduit l'acide sulfhydrique en soufre et en eau. On peut arriver au même résultat en soumettant l'acide sulfhydrique à un courant de vapeur d'eau et d'anhydride sulfureux gazeux.

Les sulfures alcalins transformés en leurs bicarbonates correspondants, comme il a été exposé ci-dessus, sont, pour le cas où ils sont liquides, transformés par la calcination, en carbonates et dissous à nouveau à 45° pour la séparation des sulfates qu'ils pourraient contenir; puis, filtrés, calcinés au rouge et emballés.

Dans le cas de bicarbonates solides contenant du soufre, ces bicarbonates doivent être dissous dans l'eau, séparés du soufre par filtration, transformés en carbonates par la calcination au rouge, et emballés.

La dissolution surnageant sur la partie solide doit être traitée comme dans le premier cas. Quant au soufre, il est dans tous les cas lavé, filtré et séché.

Si, pour une cause quelconque, les alcalis contenaient des hyposulfites, ces derniers, par la calcination, sont transformés en sulfures et sulfates et

séparés des carbonates à la densité de 42° B par dépôt ou filtration.

Le dessin annexé montre, à titre d'exemple, la forme d'exécution d'un appareil pouvant convenir pour réaliser le procédé tel qu'il a été exposé.

Cet appareil se compose de deux éléments essentiels *a* et *b*.

La partie *a* sert à produire la transformation des sulfures en bicarbonates correspondants.

La partie *b* sert à produire la séparation de ces bicarbonates d'avec le soufre, lorsque l'opération a lieu à basse densité; ou la séparation des bicarbonates cristallisés d'avec la partie des bicarbonates restant en dissolution, lorsque l'opération a lieu à haute densité.

La partie *a* est un cylindre en fonte, en terre réfractaire, ciment armé ou alumine, muni à l'intérieur d'un agitateur à palettes, dont l'arbre tourne dans une crapaudine en fonte, fixée sur la partie conique *c*. Dans cette partie conique sont ménagés deux trous d'homme *d* et une ouverture *o* pour l'entrée de l'acide carbonique.

La calotte *e* du dessus de l'appareil porte un bourrage approprié pour le passage de l'arbre de l'agitateur. Elle est munie en outre d'une trémie *f* servant à l'introduction des sulfures concassés; un tuyau *g* sert à l'échappement de l'acide sulfhydrique. *h* est la douille enveloppe. L'entrée de l'eau ou de la vapeur se fait en *i* et la sortie en *k*.

La partie *b* de l'appareil se compose également d'un cylindre en fonte divisé en deux parties distinctes. La partie supérieure *m* est un réservoir contenant la dissolution à filtrer. La partie inférieure *n* est un filtre agissant sous pression.

La partie *m* comporte: 1° deux trous d'homme pour la vidange des sels formés; 2° une valve servant à intercepter la communication entre les deux éléments *a* et *b*; 3° un tuyau *l* pour l'entrée de l'eau, de la vapeur ou d'air comprimé, lorsqu'on procède au lavage du soufre ou des cristaux des bicarbonates.

La partie *n* constitue le filtre; les solutions filtrées sont évacuées en *p*.

Les sulfures alcalins sont introduits par l'entonnoir *f* dans le cylindre *a* où ils sont mélangés à une quantité d'eau déterminée à l'effet de porter la dissolution à la densité voulue.

La dissolution obtenue passe dans la partie *b* où elle est filtrée sous la pression de l'acide carbonique qui a été introduit dans le cylindre par l'ouverture *l*. La dissolution filtrée ramenée, par la pression de

l'acide carbonique, dans la partie *a* par le tuyau *p* qui est en communication avec le tuyau *g*.

Lorsque le cylindre *a* contient le volume de dissolution nécessaire, on met l'agitateur en mouvement et on introduit l'anhydride carbonique qu'on fait agir sous pression, jusqu'à complète décomposition des sulfures.

Il va de soi que les deux éléments *a* et *b* de l'appareil pourraient ne pas former un tout unique; l'appareil lui-même pourra d'ailleurs subir telles transformations constructives que pourra suggérer la pratique.

354.831. — Chambre pour la fabrication de l'acide sulfurique,

Par CARL GROSSE-LEEGE

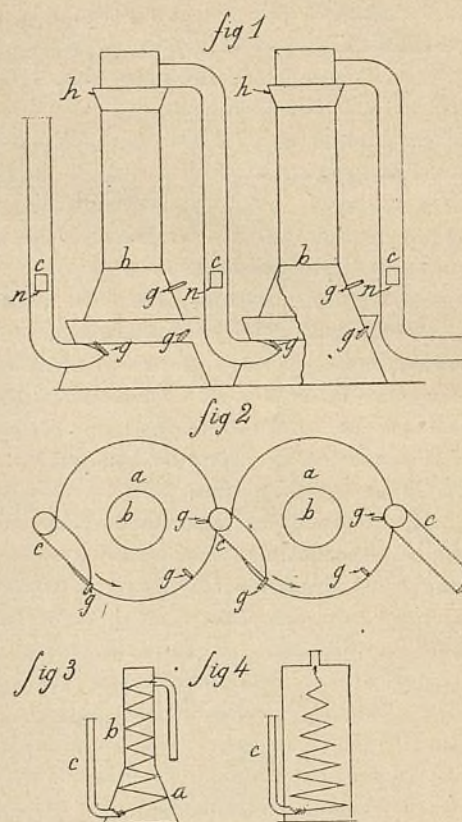
L'objet de la présente invention est un perfectionnement des chambres connues depuis quelque temps dont la coupe horizontale est un cercle, et où les gaz sont introduits tangentiellement et parcourent un chemin en spirale jusqu'à leur sortie. La caractéristique de l'invention est que les gaz sont forcés de rester continuellement en contact avec la paroi mouillée par l'acide produit dans la chambre, de manière que les réactions se passent sur toute la surface intérieure de la chambre avec une grande intensité. Ce but est atteint parce que la chambre est rétrécie vers la sortie des gaz, c'est-à-dire qu'elle a la forme d'un cône, mais la sortie se trouve en outre latéralement à la paroi, de façon que les gaz sont pressés continuellement contre elle, et n'ont aucune raison de la quitter vers la sortie, comme cela se passerait si cette sortie était disposée dans l'axe de la chambre.

Sur la planche annexées, la fig. 1 représente deux chambres reliées entre elles. Fig. 2 est une coupe horizontale de l'installation. Les fig. 3 et 4 représentent les parours des gaz dans les chambres.

Les chambres représentées fig. 1 et 2 consistent en une partie conique *a*, et une partie cylindrique *b*. Les gaz pénètrent dans chaque chambre par le tube *c* un peu au-dessous du fond, et dans une direction presque horizontale, de sorte que le courant gazeux frappe tangentiellement la paroi intérieure. L'eau nécessaire aux réactions est introduite par des injecteurs tels que *g*, disposés normalement à la paroi, sous forme de vapeur ou d'eau pulvérisée. Le jet de vapeur ou d'eau pulvérisée étant dirigé tangentiellement ou parallèlement à la paroi conique de la chambre.

Il résulte de cette disposition que le courant ga-

zeux est forcé de se mouvoir peu à peu vers le haut en forme de spirale le long de la paroi conique intérieure.



Par suite de la forme conique de la partie inférieure le diamètre des hélices diminue de telle façon que le courant gazeux est forcé malgré la diminution de vitesse de rester en contact constant avec la paroi.

Si l'on employe au contraire des chambres cylindriques avec sortie axiale fig. 4, le courant gazeux s'éloigne bientôt de la paroi, et une grande partie de celle-ci reste ainsi non employée. Un cône renversé avec entrée des gaz en haut et sortie en bas pourrait encore donner de bons résultats, mais la forme conique ou à peu près conique avec la petite base en haut paraît préférable.

L'appareil possède un dispositif pour refroidir les parois qui peut être constitué par une couronne circulaire *h* (fig. 1) qui entoure le haut de la partie cylindrique, et porte à la base de petits trous ou une fente annulaire par lesquels l'eau réfrigérante s'écoule le long de la paroi et la refroidit.

Les réactions des gaz circulant au contact de la paroi sont tellement intenses que la fabrication est

presque terminée à la sortie de la première chambre, néanmoins, il est à recommander d'employer deux ou trois chambres communiquant entre elles. Dans fig. 1, *n* représente des lanternes pour observer la couleur des gaz.

354.331. Générateur d'ozone,

Par ARTHUR BOMSEL.

La présente invention a pour objet un générateur d'ozone dans lequel un diélectrique liquide circule continuellement entre les électrodes.

Cette circulation a plusieurs effets avantageux :

1. Si le diélectrique liquide était immobile, le passage des effluves électriques ne tarderait pas à produire une orientation stable des molécules, c'est-à-dire à les polariser et à déterminer dans la masse la formation de particules charbonneuses qui augmenteraient l'effet nuisible de la polarisation, de sorte que le rendement en ozone serait fortement diminué. La circulation du liquide s'oppose à cette polarisation et à cette altération du diélectrique.

2. La circulation du diélectrique permet d'obtenir facilement son refroidissement, par exemple en dehors du générateur d'ozone. Le refroidissement du diélectrique, qu'on ne pourrait réaliser directement avec un diélectrique solide, est nécessaire pour la conservation d'un bon rendement; il serait très difficile de l'obtenir si le diélectrique liquide demeurait immobile dans l'appareil.

3. Le générateur d'ozone peut maintenant être utilisé pour le traitement continu de tout liquide susceptible d'être employé comme diélectrique, par exemple pour l'oxydation rapide de ce liquide, etc.

Le dessin ci-annexé montre à titre d'exemples deux formes d'exécution de l'objet de l'invention, dans lesquelles la circulation du liquide diélectrique est réalisée de deux manières différentes.

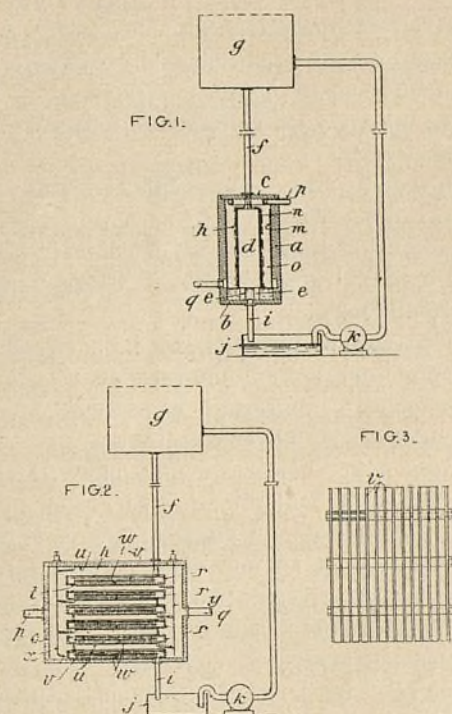
La fig. 1 est une coupe verticale d'un appareil à circulation en nappe verticale.

La fig. 2 est une coupe verticale d'un appareil à circulation en nappes horizontales et en cascades.

La fig. 3 est un plan d'une électrode.

A la fig. 1, *a* désigne une cuve cylindrique fermée hermétiquement par un fond *b* et un couvercle *c*. A l'intérieur de cette cuve, un cylindre *d*, parfaitement vertical, est supporté par des cales *e* en verre. Le liquide diélectrique arrivant par un conduit *f* d'un bac supérieur *g* tombe sur le dessus du cylindre *d* et s'écoule autour de celui-ci en une nappe uniforme et continue *h*; il se rassemble au fond de la cuve *a* sous

une certaine épaisseur et s'écoule par un conduit *i* dans un bac inférieur *j*. Une pompe *k* permet de ramener le liquide du bac *j* à celui *g*.



La cuve *a* et le cylindre *d* sont munis d'électrodes *m* et *n* reliées à une source d'électricité convenable, par exemple aux pôles d'un transformateur à haute tension, de façon que l'espace annulaire *o* soit rempli d'effluves. Ce même espace est traversé par le gaz ou l'air à ozoniser qui entre en *p* et sort en *q*.

La cuve *a* peut être en bois ou autre diélectrique convenable, et l'électrode *m* peut consister en une chemise métallique appliquée contre la paroi interne de la cuve, cette chemise étant perforée ou garnie de pointes, de stries, etc. La cuve peut aussi être constituée par une série d'anneaux en bois séparés par des couronnes métalliques et assemblés par de longs boulons verticaux; ces couronnes métalliques peuvent dans ce cas remplacer l'électrode *m*. D'autre part, le cylindre *d* peut également être en bois et recouvert d'une chemise métallique qui constitue l'électrode *n*, ou bien il peut être entièrement métallique et servir lui-même d'électrode; on peut aussi le composer d'anneaux en bois séparés par des couronnes métalliques ou de toute autre manière convenable. Il doit être bien entendu qu'on peut varier la construction de la cuve et du cylindre, la forme et l'agencement des électrodes, sans s'écarter de la

présente invention, dont le point caractéristique réside dans la circulation du diélectrique liquide, et particulièrement celle de la nappe *h* dans l'exemple ci-dessus.

Si le refroidissement naturel des bacs *j* et *g* est insuffisant, on peut naturellement adjoindre à l'appareil tout dispositif de réfrigération approprié, par exemple un serpent à circulation réfrigérante dans l'un des bacs, etc.

Au lieu de la forme cylindrique ci-dessus décrite, on peut adopter des surfaces planes verticales ou inclinées ou même horizontales pour obtenir l'écoulement du diélectrique liquide en nappes plus ou moins nombreuses.

Dans la seconde forme d'exécution (fig. 2 et 3), par exemple, on produit une série de nappes liquides horizontales : un certain nombre de cuvettes *r* sont supportées au moyen de cales en verre à l'intérieur d'une boîte *s* hermétiquement close ; le diélectrique liquide venant d'un bac supérieur *g* par un conduit *f* tombe dans un angle de la cuvette *r* supérieure, se répand en une nappe horizontale *h* et s'écoule par une ouverture *t* percée dans l'angle diamétralement opposé à celui d'arrivée ; le liquide est alors reçu par la seconde cuvette *r*, et s'écoule de même en cascades à travers les cuvettes suivantes, en allant à chaque fois d'un angle à l'angle opposé ; il s'échappe finalement par un conduit *i* et est recueilli dans un bac *j* d'où il peut être repris par une pompe ainsi qu'il est décrit ci-dessus. Les sections des diverses ouvertures *t* sont déterminées de façon qu'il y ait constamment une nappe liquide d'une épaisseur déterminée dans chaque cuvette.

Le gaz à ozoniser circule à travers la boîte *s*, de *p* à *q*, en passant entre les cuvettes *r*. Il subit ainsi l'action des effluves qui sont produites, dans les espaces situés au-dessus des diverses cuvettes, de la manière suivante : chaque cuvette, en bois ou autre matière convenable, est munie d'une électrode *u* fixée sous son fond, et d'une électrode *v* reliée par un conducteur *w* à la précédente et placée dans la cuvette de manière à être noyée dans la nappe liquide *h*. Une autre électrode *u* est fixée sous le couvercle de la boîte *s*. Les électrodes *u* sont reliées de deux en deux à un conducteur *x* et les autres à un conducteur *y*, lesquels conducteurs sont reliés à une source d'électricité convenable, de sorte que les cuvettes successives sont portées à des tensions différentes et que des effluves se produisent entre elles.

La construction des cuvettes et des électrodes peut être variée.

Les électrodes *v*, par exemple, peuvent consister en une série de lames d'acier dont le bord supérieur est biseauté et qui sont maintenues parallèles par des boulons et des entretoises métalliques (fig. 3) ; on peut aussi employer des électrodes constituées par des plaques perforées, ou des plaques munies de pointes, de nervures, etc.

Comme il a été indiqué précédemment, le liquide qui circule à travers les cuvettes peut au besoin être refroidi artificiellement, hors de l'appareil, par tous moyens appropriés.

L'invention permet de traiter d'une façon continue, par l'action des effluves le liquide employé comme diélectrique afin de l'oxyder, de le purifier ou de modifier ses propriétés d'une manière quelconque. Par exemple, on peut ainsi épurer les huiles ou les rendre siccatives. Dans ce cas, le liquide pourra passer une seule fois ou un nombre de fois déterminé à travers l'appareil. La disposition verticale représentée à la fig. 1 convient plus particulièrement à ce genre d'applications.

Lorsque au contraire il est désirable de soustraire le liquide diélectrique à l'influence des effluves, afin de pouvoir l'utiliser indéfiniment sans altération, on peut, en adoptant la disposition indiquée à la fig. 2, placer à la surface du liquide dans chaque cuvette un léger diélectrique solide, par exemple une étoffe légère de soie empesée, ignifugée et convenablement tendue, de manière à empêcher le contact du liquide avec l'ozone. Ce protecteur pourrait être sans inconvénient percé par des étincelles, car, en raison de la petitesse des trous, il continuerait d'isoler convenablement le liquide par rapport à l'ozone ; d'ailleurs sa résistance est négligeable relativement à celles du liquide et du gaz à traverser, de sorte que les trous produits par les étincelles ne modifieraient aucunement le bon fonctionnement de l'appareil.

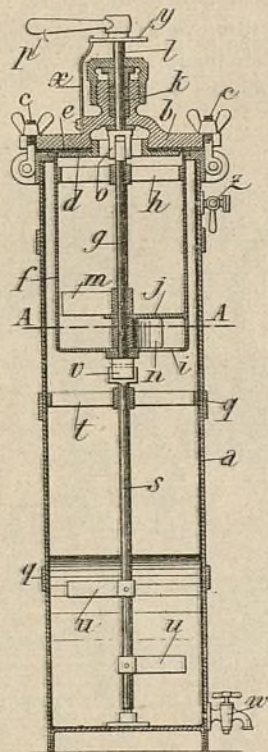
N° 353.093. — Appareil générateur d'acide carbonique,

PAR MM. JULES AGERON et MARIE REMY résidant en France.

Cet appareil est destiné à mettre en présence dans l'eau, deux corps solubles dont l'un au moins en poudre, et capables par leur réaction de dégager de l'acide carbonique. Ce gaz étant produit par quantités déterminées, emmagasiné dans l'appareil et utilisé en temps voulu pour tous les cas où on emploie l'acide carbonique comprimé ou liquéfié.

Le dessin ci-joint représente cet appareil en coupe verticale.

Il se compose d'un récipient cylindrique *a*, en métal résistant doublé de plomb intérieurement, et consolidé au besoin par des frettes *q*. Ce récipient est fermé à la partie supérieure par un couvercle *b*, serré par des boulons à charnière *c*, *c*. permettant son démontage rapide. L'étanchéité de ce couvercle est assurée par un joint en caoutchouc *e*, fixé par une rondelle *d*, vissée dans le couvercle.



A l'intérieur du récipient *a*, est suspendue une boîte cylindrique *f*, ouverte à sa partie supérieure et occupant environ le tiers supérieur de la hauteur du récipient. Dans l'axe de la boîte *f*, est disposé un arbre *g*, tournant dans des bagues portées l'une par le fond de la boîte, l'autre par une barette *h*. Le fond de la boîte porte sur un tiers environ de sa surface des ouvertures *i*, recouvertes à une petite distance par une cloison *j*, entre cette cloison et le fond peuvent circuler deux palettes *n*, *n*, fixées à l'arbre *g*, une troisième palette *m*, passe au-dessus de la cloison *j*.

Le couvercle *b*, est traversé dans un presse-étoupe *k*, par un arbre *l*, situé dans le prolongement de l'arbre *g*, et commandant ce dernier par une griffe *o*, dont la forme fig. 2, est telle que les deux arbres ne peuvent s'accoupler que lorsque la poignée *p*, portée par l'arbre supérieur se trouve dans une direction déterminée par rapport aux palettes *m* *n*. La boîte *f*,

est elle-même repérée par un ergot *r*, afin que les ouvertures *i*, soient convenablement orientées. Un arrêt à ressort *x*, entrant dans une encoche du disque *y*, fixé à l'arbre *l*, permet d'amener toutes les pièces intérieures à la position qu'elles doivent occuper pendant le fonctionnement. Au-dessous de la boîte *f*, et dans le prolongement de l'arbre *g*, existe un troisième arbre *s*, tournant dans une crapaudine fixée au fond du récipient et dans l'œil d'une barette *t*; cet arbre porte des palettes *u*, servant d'agitateur, il est commandé par une griffe *v*, appartenant à l'arbre *g*. L'appareil est complété par un robinet de départ du gaz *z*, et un robinet de vidange *w*. Il peut aussi être muni d'une soupape de sûreté et d'un manomètre indiquant la pression intérieure.

On charge l'appareil en enlevant le couvercle *b*, avec son arbre *l*, puis la boîte *f*, avec son arbre *g*, on vide alors dans l'appareil une quantité suffisante d'eau dans laquelle on jette le produit excitateur soit à nu, soit contenu dans une enveloppe en plomb que l'on a préalablement percée de plusieurs trous pour l'introduction du liquide. On garnit d'autre part la boîte *f*, avec le deuxième produit en poudre, en ayant soin de tourner les palettes *n*, pour éviter la chute de la poudre par les ouvertures *i*. On remet ensuite la boîte et le couvercle en place et on serre les écrous *c*.

Si l'on fait alors faire un tour à la poignée *p*, les palettes *n*, *n*, amèneront sur les ouvertures *i*, une certaine quantité de poudre qui tombera dans l'eau où elle sera agitée par les palettes *u*, une certaine quantité de gaz sera produite et emmagasinée dans l'appareil où elle sera prise au fur et à mesure des besoins par un robinet *z*; ce gaz pourra être ramené à la pression désirée par un détendeur de système connu. Lorsque la pression ne sera plus suffisante, il suffira de faire faire un tour à la poignée *p*, pour introduire dans l'eau une nouvelle quantité de poudre. La palette *m*, disposée au-dessus de la cloison *j*, désagrége au besoin la poudre et la fait tomber entre les palettes *n*. Si l'on voulait avoir une production continue de gaz, on donnerait à l'arbre *l*, un mouvement continu de vitesse convenable. On pourrait au besoin augmenter le nombre des palettes *n*, afin d'introduire à la fois une moindre quantité de poudre, la poignée *p*, ferait alors chaque fois, seulement une fraction de tour correspondante au nombre des palettes.

353.028. — **Procédé d'obtention du bisulfure de carbone après la carbonisation de la tourbe pour employer son carbone, et préparation électro-métallurgique de la vapeur de soufre nécessaire à la réaction chimique.**

Par M. ANTOINE AUGIER.

Le procédé consiste à faire carboniser des fibres de tourbe dans une chambre servant de colonne montante à une certaine quantité de chaleur émise par la surface plane d'un bain de fer en fusion résultant du traitement électro-métallurgique de la marcassite ou sperlaïse déversée dans un four électrique, où le soufre a été libéré sous forme de vapeur pure, laquelle vient alors barboter au travers d'une masse tronconique et mobile de carbone.

La pyrite martiale ou la chalcopryrite peut être utilisée.

Dans le dessin annexé, la figure 1 représente, en élévation et en coupe, l'ensemble de l'appareil, servant à l'obtention du bisulfure de carbone, composé d'une hélice élévatrice de la tourbe pendant sa dessiccation, puis de la filière où sont profilées les fibres de ladite tourbe et la chambre de carbonisation dans laquelle s'effectue toute la réaction chimique.

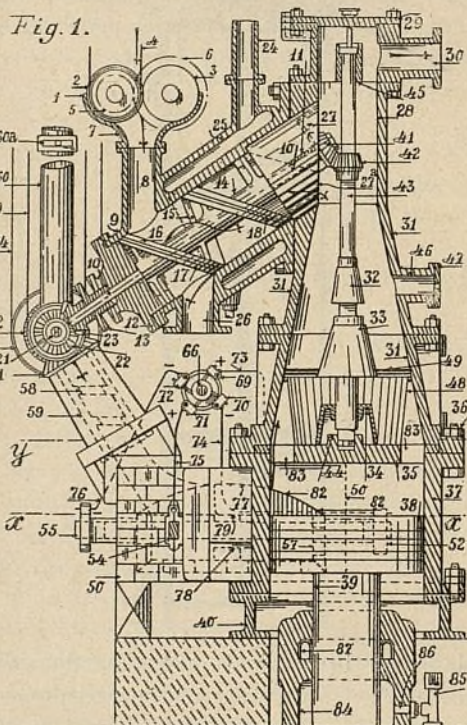
La tourbe dans le broyeur, 1, passe au milieu de ses deux cylindres, 2 et 3, animés constamment d'un mouvement de rotation par l'emploi d'une courroie-motrice, 4, passant sur une poulie, 4^a, fixée sur l'axe du cylindre, 2, dont la roue dentée, 5, commande celle, 6.

L'humidité de la tourbe est partiellement diminuée après un faible laminage; sa partie organique et fibreuse tombe dans la trémie, 7, placée au-dessus de l'orifice supérieur, 8, du cylindre incliné, 9, au centre duquel, un arbre, 10, tourne dans le coussinet, 11, et au milieu du fond, 12, à presse-étoupe, 13. Autour de cet arbre, 10, sont fixés les moyeux, 14, à rayons, 15, réunissant les deux demi-barres, 16 et 17, de section transversale rectangulaire et façonnées en hélice, avec pas à droite. Entre la ligne médiane et hélicoïdale de ces deux barres, 16 et 17, le vide est garni par une toile métallique, 18, en cuivre.

Une courroie-motrice, 19, avec poulie, 20, et arbre, 21, entraîne un pignon d'angle, 22, qui commande une roue d'angle, 23, clavetée à l'une des extrémités de l'arbre précité, 10. L'hélice, 18, à l'intérieur du cylindre incliné, 9, fait avancer lente-

ment la tourbe, pendant qu'extérieurement, entre par la tubulure, 24, de la vapeur d'eau qui circule dans la double enveloppe, 25, dudit cylindre pour produire une température interne de +50 à 60 degrés C. qui provoque une élimination des sous-produits liquides et volatils, tels que: acides organiques, huiles, créosote ou alcool méthylique qui s'écoulent en traversant les mailles de la toile métallique précitée, 18, et vers l'orifice inférieur, 26, de : 9.

Cette dessiccation partielle des fibres de la tourbe peut être poussée jusqu'à +110 degrés C. pour éviter ultérieurement sa distillation.



A la jonction de l'extrémité supérieure du cylindre, 9, on place une filière, 27, dont l'orifice lisse, 27^a, profile les fibres de la tourbe lors de leur passage. L'orifice vertical, 28, de l'appareil est fermé par un couvercle, 29. La tubulure libre, 30, qui communique avec la pompe d'un condenseur de gaz non représenté, sert au départ du produit gazeux qui s'obtient de la manière suivante: lorsqu'à la filière, 27, de l'orifice, 28, de la chambre de carbonisation, 31, les fibres de la tourbe se présenteront, leur chute s'effectuera sur les cônes mobiles, 32, 33 et 34. La partie inférieure de cette chambre, 31, est pourvue d'un grand disque, 35, et plusieurs boulons, 36, ... la fixent au socle ou cylindre, 37, à l'intérieur duquel, une valve étanche, 38, et sa tige,

39, sont mobiles. Un châssis, 40, supporte l'ensemble de l'appareil.

Le faible mouvement de rotation dont sont animés les cônes précités est produit par l'emploi de la roue d'angle, 41, fixée sur l'arbre, 10, ladite roue commande l'autre roue d'angle, 42, clavetée autour de l'arbre vertical, 43, guidé par sa crapaudine, 44, et son palier supérieur, 45. Un regard cylindrique, 46, permet d'examiner par la lunette, 47, la marche continue de la dessiccation, puis de la carbonisation.

Un treillis métallique, 48, limite la projection centrifuge des fibres de tourbe, on le place à l'intérieur de l'appareil en l'introduisant par une ouverture rectangulaire, 49.

Cette chambre de carbonisation, 31, devient une issue tronconique pour la quantité de chaleur qui s'élèvera et carbonisera la tourbe et elle sert de barboteuse à la masse gazeuse de vapeur de soufre qu'on aura à mettre en présence de la teneur réelle de carbone provenant de ladite carbonisation. Cette masse mobile de carbone forme, entre le grand disque fixe, 35, et le cône mobile, 32, un tronc de cône à bases parallèles et de poids, p . La carbonisation complète de la tourbe s'achève à l'abri de l'air et généralement au-dessus de $+360$ degrés C., il n'est pas nécessaire de porter à $+3.600$ degrés C. la température interne du four électrique et de la chambre, 31, pour volatiliser le carbone de la tourbe. A cet effet, le four électrique, 50, possède un certain nombre d'électrodes, 51 et 52, réunies par une tige de carbone ou de cuivre, 53, puis celles, 54 et 55, par une autre tige de carbone, 56. La section totale et transversale de ces électrodes doit être en centimètres carrés, supérieure à la valeur du courant électrique, W , nécessaire pour produire, après les pertes de calorique par radiation et convection, la carbonisation de la tourbe aussitôt qu'elle sera tombée dans la chambre, 31. Il advient, qu'avant le commencement du procédé, le four électrique doit assurer la production des premières parties de carbone nécessaires pour commencer la réaction chimique.

Après la mise en marche du procédé, c'est-à-dire, lorsqu'il devient continu pendant un temps égal à 3.600 secondes, il exige que l'énergie calorifique et totale du courant, W , exprimée en calories-kilogrammes, soit supérieure : aux pertes de calorique par radiation et convection, déjà prévues, puis à la chaleur absorbée pendant que le courant traverse la masse, M , du minerai et provoque la vaporisation du soufre, ensuite la fusion du fer dans un creuset, 57,

et l'entretien de la fluidité du bain qui en résulte, afin de déterminer la migration d'une quantité de chaleur susceptible d'assurer la carbonisation de la tourbe, de favoriser la réaction en atteignant la chaleur de formation du bisulfite de carbone, sans redouter une dissociation de ce produit gazeux (CS_2). D'où il est nécessaire, pour obtenir le débit maximum de la génératrice, dont l'emplacement de l'arbre, 66, est seulement tracé dans la figure 1, de lui donner la plus grande vitesse qu'elle pourra supporter d'une manière pratique et continue. En outre, le circuit passant par une masse, M , ou conducteur-résistant, il faut que l'intensité, I , du courant, W , soit la plus grande possible sans échauffement nuisible de l'inducteur et de l'induit. Pour ces deux motifs, il y a lieu de faire l'emploi d'une génératrice à quatre pôles. Les collecteurs, 67 et 68, placés autour de l'arbre, 66, de la génératrice, et l'on aura à employer les balais, 69 et 70, puis 71 et 72, pour recueillir le courant en totalité. Lorsqu'on fait travailler dans la génératrice deux bobines à la fois, les deux premiers balais, 69, 70, sont disposés pour que le conducteur, 73, amène le courant, W , pendant le temps exprimé en secondes et ci-dessus, à l'électrode positive, 51. A l'électrode négative, 52, on a le conducteur de courant, 74. Une installation semblable existe pour les deux autres bobines et balais du côté du conducteur, 75, qui amène également le courant, W , à l'électrode, 54. A l'électrode négative, 55, on a un conducteur de courant, 76.

Aussitôt que la tourbe atteint le grand disque, 35, on fait fonctionner le four électrique 50, l'oxygène de l'air atmosphérique qui se trouve sous le dôme, 77, est brûlé à l'anode, puis, l'azote en se combinant et en brûlant, répand une odeur acide. Les premières pertes de calorique dans le four, 50, ont lieu par : radiation, sur les parois internes et verticales dudit four, composées de matières réfractaires, et on utilise celles par : convection pour la production d'avance des premières parties nécessaires de carbone.

Quoique le four, 50, soit du type à résistance superficielle, il deviendra un four à résistance, s'il se produit une augmentation dans la hauteur du prisme droit formé par le minerai déversé du boisseau, 58, dans le creuset, 57.

C'est au-dessus du creuset, 57, lorsque la carbonisation de la tourbe sera achevée, que le boisseau-distributeur, 58, comportant des filets internes, tournera dans un tube incliné, 59, pour déverser dans le four électrique, 50, la masse, M , de minerai

remplissant le tube vertical, 60, au-dessus du tiroir, 60^a. Le mouvement rotatif du boisseau-distributeur, 58, s'effectue à l'aide de sa roue d'angle, 61, commandée par celle, 62, solidaire d'un arbre horizontal, 63, et celui-ci, de la poulie, 65, qu'actionne la courroie-motrice, 64.

Lorsque l'action électro-métallurgique commence, la chaleur absorbée, exprimée en calories-kilogrammes par ladite action dans le four électrique, 50, contenant environ : P kilogrammes de minerai, est la chaleur nécessaire pour séparer théoriquement : n kilogrammes de soufre (S) sous forme de vapeur, d'avec Pⁱ kilogrammes de fer (F^a) avant qu'il entre en fusion. Or, entre les électrodes précitées, le courant, W, rencontrera un milieu immobile, M, de conductibilité calorifique et de résistivité qui diminuent à mesure que la température d'échauffement augmente. Deux chaleurs spécifiques différentes existent pour les composants de la marcassite et elles sont à prendre en considération isolément, notamment celle de 0,20259 pour le soufre. Quant à la chaleur spécifique de la marcassite, qui est égale à 0,13009, on suppose que la formation de : V mètres cubes de vapeur de soufre aura lieu à une température au-dessus de + 448 degrés C., dès le début de l'action électro-métallurgique et à une tension estimée égale à π , en atmosphères. A + 860 degrés C., le poids du mètre cube de cette vapeur pèsera 2,22 kilogrammes et à + 500 degrés C., il sera de 6,654 kilogrammes par mètre cube.

Ensuite et aussitôt que la densité du courant, W, progresse pendant la première partie du temps fixé à 3.600 secondes, la fusion du métal commence. La chaleur spécifique du fer étant de 0,11374, sa température de fusion + 1.100 degrés C., comme il faut 2.200 calories pour couler un kilogramme de fonte de nature quelconque ou tout autre sulfure métallique, il s'ensuit que, si l'on doit observer la loi de Bède, la chaleur spécifique du métal du bain qui en résulte, prise entre les points de solidification et de fusion, elle serait pour le fer fondu de 0,22243, pendant la durée de sa fluidité.

La sortie du courant, W, s'effectue sans arc lumineux et par l'autre électrode. A la quantité de calories-kilogrammes nécessaires pour porter, P kilogrammes de minerai, à leurs températures de séparation électro-métallurgique et de fusion, il faut ajouter la chaleur absorbée pour maintenir la fluidité du bain métallique, puis déduire du total des calories-kilogrammes obtenus, la quantité de chaleur possédée et que retirera un kilogramme de fer en

fusion en s'écoulant hors dudit bain métallique et du four, 50, par les trous inférieurs de coulée, 78. Un gueulard, 79, est placé à la hauteur du niveau du creuset, 57.

Le côté, 80, indique la largeur et le côté, 81, représente la longueur de la surface plane, s , du bain métallique à sa température de formation, a ; le rayon de chaleur émise par cette surface plane, s , migrera par une longue conduite, 82, vers la zone, 31, et la quantité de chaleur, R, émise par rayonnement, par unité de surface et par unité de temps, doit être considérée comme indépendante de la forme et de la grandeur du corps géométrique constitué par le bain métallique ou prisme droit du creuset, 57. On doit prendre uniquement en considération que la nature de la surface, s , puis la valeur absolue de l'excès, t^o , de température qui existe entre celles, a et t , cette dernière représentant la température qui règne dans la longue conduite, 82, au-dessus de 38, et dans 31. D'où la hauteur du prisme droit représentent le métal fondu, dans le creuset, 57, doit être d'une faible dimension.

Enfin, la chaleur absorbée exprimée en calories-kilogrammes par la réaction chimique pour que les deux éléments, soufre et carbone (de la tourbe) se combinent directement, est égale à leur chaleur de formation.

En somme, la masse gazeuse de vapeur de soufre libérée à la tension initiale, π , et la quantité de chaleur, R, émise par la grande surface plane, s , ont à suivre les parois de la conduite, 82, de la surface annulaire du cylindre, 37, située au-dessus de la valve étanche, 38, puis les parois des nombreuses buses, 83, et la surface interne et tronconique de 31, laquelle forme colonne montante.

En considérant uniquement cette masse gazeuse de vapeur de soufre, dans une longue conduite, 82, à section transversale, ω , son écoulement a lieu avec un frottement proportionnel à la densité de ladite vapeur contre les parois. A cet endroit, c'est le débit à la seconde qui peut être pris en considération, eu égard à la faible tension, π , de ladite vapeur sous le dôme, 77, construit en matières réfractaires. Cette tension, π , donne, suivant la section transversale, ω , de la conduite, 82, une vitesse, u , à la tranche de la masse gazeuse de vapeur de soufre dont les filets s'écoulent parallèlement aux parois de ladite conduite. C'est en multipliant cette vitesse, u , par la section transversale, ω , de la conduite, 82, et par un coefficient de contraction qui peut être pris égal à 0,65 qu'on connaîtra le volume, V, de vapeur de

soufre venant se détendre au-dessus de la valve mobile et étanche, 38, où commencent les changements brusques de sections. La masse gazeuse de vapeur de soufre achèvera par les nombreuses buses, 83, ... à la vitesse moyenne, U, son écoulement.

Pendant la réaction chimique, les cônes mobiles, 32, 33 et 34, déplacent les fibres de la tourbe à mesure que leur carbonisation s'opère, et ils facilitent le barbotage de la masse gazeuse de vapeur de soufre (S), au travers de la teneur réelle de carbone (C). Comme ce carbone est porté à une température convenable par la quantité de chaleur émise de ce nouveau foyer à surface plane, s, la réalisation du produit gazeux (CS_2) s'effectuera en raison des qualités thermiques de ladite quantité de chaleur et de celle de la vapeur de soufre. On n'aura pas à redouter la formation des gaz : acide sulfureux et oxyde de carbone, parce que le carbone ou l'hydrogène de la tourbe n'entre pas en combustion, en raison de l'absence complète de l'oxygène de l'air atmosphérique, brûlé à l'anode.

Lorsque le procédé est devenu continu, si l'on constate qu'il y a de disponible une masse de vapeur de soufre insuffisante pour le poids réel de carbone séjournant en 31, on ralentira pendant quelques secondes l'alimentation de la tourbe dans le broyeur, 1, pour rétablir la continuité du procédé.

Si l'on constate la chute dans le bain métallique d'une quantité trop grande de minerai, donnant une masse gazeuse de vapeur de soufre supérieure à celle nécessaire, il suffira d'injecter dans l'intérieur du socle, 84, de l'eau à l'aide de la pompe, 85, et par le tuyau, 86, pour augmenter la pression interne à la base de la tige, 39, qui s'élèvera verticalement au milieu de son joint de cuir, 87. La section transversale, w, de la conduite, 82, peut être ainsi modifiée pendant l'écoulement de la masse gazeuse de vapeur de soufre. L'excès, t^o , de température qui doit régner dans la zone, 31, est modéré en employant le même moyen qui vient d'être indiqué.

On doit enrayer tout excès de quantité de chaleur qui pourrait amener un surchauffage du bisulfite de carbone avant son arrivée à l'orifice, 28, ou à la tubulure d'évacuation, 30.

Enfin, une porte, 88, placée au bas de la chambre, 31, permet de retirer par l'ouverture, 49, les substances difficilement réductibles. On éloigne cette porte, 88, hors de la chambre, 31, et de l'orifice rectangulaire, 49, en la libérant manuellement de son crochet d'arrêt, 89, et en faisant glisser l'ensemble

de la porte, 88, et le bloc en matière réfractaire, 90, à l'aide des galets, 91 et 92, sur les deux rails, 93 et 94.

353.496. — Appareil pour la fabrication de sulfate de zinc et d'hydrates alcalins ou alcalino-terreux.

PAR M. HENRY STUCKLÉ.

La présente invention a pour objet un appareil propre à la fabrication simultanée de sulfure de zinc et d'hydrates alcalins ou alcalino-terreux d'après le procédé qui a fait l'objet de la demande de brevet déposée par le même inventeur le 17 avril 1903 pour un « Procédé pour fabriquer simultanément du sulfure de zinc et des hydrates alcalins ou alcalino-terreux ».

Pour fabriquer industriellement des hydrates alcalins ou alcalino-terreux et du sulfure de zinc, il faut, d'après ce procédé, traiter du zinc en excès, en présence d'hydrates alcalins ou alcalino-terreux, par un sulfure alcalin ou alcalino-terreux, afin d'assurer un dégagement permanent d'hydrogène, et empêcher l'addition d'un excès de sulfure alcalin ou alcalino-terreux et, dans ce but, la réaction doit s'effectuer dans un récipient hermétiquement clos, dont le contenu soit constamment remué.

L'appareil qui fait l'objet de la présente invention remplit ces conditions. Dans un bac fermé tourne, avec un arbre, un récipient dans lequel se trouve le zinc et dont la rotation a en même temps pour effet de produire l'agitation nécessaire. Pour éviter que le sulfure de zinc se dépose à demeure sur le zinc et pour qu'il reste en suspension après s'être formé et soit évacué, afin d'offrir au liquide de réaction de nouvelles surfaces métalliques, le récipient est composé d'un fond en tamis et de parois en tamis, de sorte qu'il aura en quelque sorte la forme d'un tamis-cuve. Le liquide de réaction pourra alors affluer de toutes parts au zinc et emmener le précipité formé. Pour faciliter la pénétration du liquide de réaction entre les particules de zinc, l'intérieur du tamis-cuve est divisé par des cloisons de manière à ce que le liquide puisse, d'une cloison, arriver à l'autre en traversant le zinc. Les cloisons diviseuses peuvent avoir, dans ces conditions, une direction facultative, par exemple exclusivement dans le sens du rayon; ou bien on peut, au moyen de cloisons dirigées dans le sens du rayon, aménager des compartiments en forme de secteurs, divisés à leur tour, par des cloisons parallèles aux cloisons radia-

les, en compartiments plus petits, de capacités différentes.

Pour éviter l'excès de sulfure alcalin ou alcalino-terreux, on raccorde le bac dans lequel s'effectue la réaction, au récipient qui contient le sulfure alcalin ou alcalino-terreux de façon à ce que l'on puisse faire dépendre l'arrivée de sulfure alcalin ou alcalino-terreux de la quantité d'hydrogène dégagé. Dans ce but on intercale dans la conduite qui relie ce bac à réaction avec le récipient à sulfure alcalin ou alcalino-terreux, un régulateur de pression automatique, de construction quelconque qui établit ou interrompt,

proportionnellement à la quantité d'hydrogène dégagé, l'arrivée de sulfure alcalin ou alcalino-terreux.

L'appareil est représenté dans le dessin ci-annexé dans lequel :

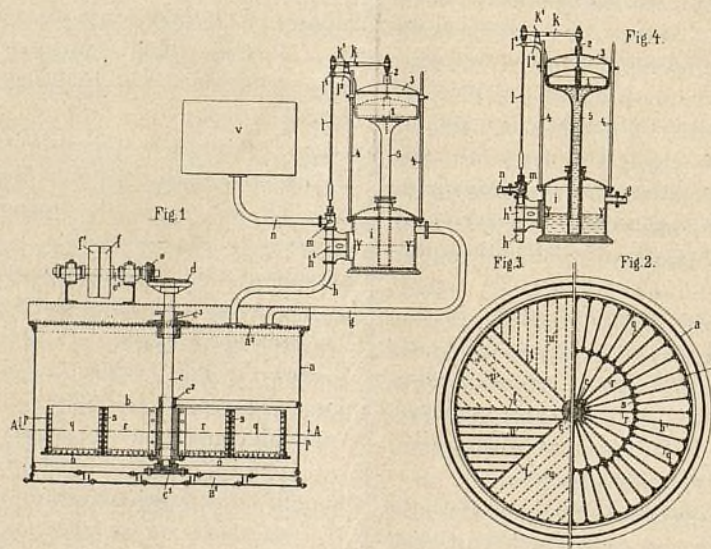
Figure 1 est une coupe longitudinale ;

Figure 2, une coupe par A-A, figure 1, vue en plan ;

Figure 3, une coupe identique d'une forme d'exécution un peu différente ;

Figure 4 représente le régulateur influencé par l'hydrogène pour le dosage de sulfure alcalin.

a est le bec fermé dans lequel on chauffe le zinc



granulé, en excès, et l'alcali caustique, par exemple en injectant de la vapeur dans le double fond *a*¹. *b* est le tambour tournant à fond perforé et à parois latérales également perforées. Ce tambour est divisé en compartiments par des cloisons radiales perforées, *q* et *r*, figure 2, ou par des cloisons radiales perforées *t* et des cloisons parallèles perforées *u*, figure 3. Dans la forme d'exécution d'après la figure 2, les parois *r*, dirigées dans le sens du rayon, se prolongent jusqu'à l'axe, tandis que les parois *q* ne vont que jusqu'à la paroi concentrique *s*.

Le tambour est calé sur l'arbre vertical *c* tournant dans la crapaudine *c*¹, le palier intermédiaire *c*² et le palier supérieur *c*³. Le sommet de l'arbre *c* porte une roue d'angle *d* qui, par la roue d'angle *e*, actionne l'arbre *e*¹ ; sur celui-ci sont montées la poulie fixe *f* et la poulie folle *f*¹. La poulie fixe *f* transmet par l'intermédiaire des roues d'angle *e* *d*, la rotation à l'arbre *c* du tambour *b*.

Le bac *a* est fermé, hermétiquement, par le couvercle *a*² traversé par les tuyaux *g* et *h*. Le tuyau *h*

est supporté par le collet *h*¹ de la caisse *i* du régulateur et peut être fermé ou ouvert au moyen de la soupape *m* montée sur la tige *l*. Celle-ci peut glisser dans l'œillet *l*¹ du bras *l*² et est reliée au levier *k* pivotant en *k*¹. La tige 2 relie l'autre bout du levier *k* à un flotteur 1 à l'intérieur de la caisse supérieure 3 du régulateur. Cette caisse est portée par des tiges 4 fixées sur la boîte inférieure *i* qui est raccordée à la caisse supérieure 3 par un tuyau 5 et est remplie d'eau jusqu'au niveau *Y-Y*. L'espace situé au-dessus de ce niveau communique, par un tuyau *g*, avec la partie supérieure du bac *a*. Le réservoir à sulfure alcalin *v* est relié à la boîte à soupape *m* par le tuyau *h*.

L'hydrogène dégagé dans le bac *a* se rend, par le tuyau *g*, dans la caisse inférieure *i* du régulateur et fait pression sur la nappe d'eau de sorte que l'eau monte par le tuyau 5, dans la partie supérieure 3 et soulève le flotteur et avec lui la tige 2 et le levier *k*, qui, oscillant sur son centre d'oscillation *k*¹, abaisse la tige *l* et applique la soupape sur son siège de façon

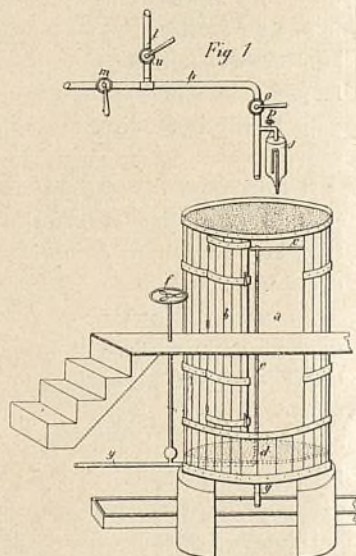
à empêcher tout écoulement de sulfure alcalin, du récipient *v*, dans le bac *a*.

Lorsque le dégagement d'hydrogène cessera, la pression sur la nappe d'eau *Y-Y* diminuera, le flotteur descendra, fera osciller le levier *k*, soulèvera la tige *l* et ouvrira la soupape *m* de sorte que le sulfure alcalin coulera, par les tuyaux *n* et *h*, dans le bac *a*.

353.459. — **Nouveau procédé pour l'extraction de la crème de tartre des marcs de raisins.**

Par M. GIUSEPPE TARULLI.

La présente invention a pour objet un procédé d'extraction de la crème de tartre des marcs, consistant à traiter d'abord d'une façon spéciale ces derniers par la vapeur et presque simultanément par les eaux mères des cristallisations précédentes,



ment des eaux mères et on laisse de nouveau réagir la vapeur, après qu'elle a réchauffé toute la masse des marcs on en suspend l'afflux et l'on introduit les eaux mères; et lorsque un vase de Tantale est rempli, l'on suspend l'introduction de l'eau; l'action alternative de la vapeur et du dissolvant se continue jusqu'au déplacement des derniers liquides au moyen des eaux privées des principes tartriques, comme il sera décrit ci-après.

La quantité d'eau que l'on emploie chaque fois dans l'extraction ci-dessus décrite est d'environ 30 litres.

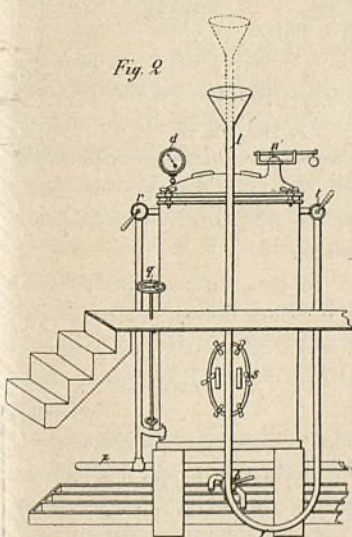
L'extraction de la crème de tartre est presque achevée après environ une heure et demie, après quoi l'on distribue sur les marcs la quantité néces-

saire par l'acide chlorhydrique ou sulfurique et enfin avec des eaux blanches et mères de tartrate de chaux.

Le procédé consiste à placer une quantité déterminée, par exemple sept quintaux de marcs légèrement comprimés dans un récipient de dimensions convenables, cela fait on introduit la vapeur qui traverse toute la masse des marcs, et lorsque l'échauffement est complet, tout en continuant l'action de la vapeur, on introduit les eaux mères rouges des précédentes cristallisations rendues déjà bouillantes.

L'action simultanée de la vapeur et de l'eau mère dure dix minutes et exporte facilement une partie de la crème de tartre qui s'était déjà dissoute durant la distillation. Cette opération est avantageuse surtout lorsque les marcs sont fermentés.

Dès qu'une quantité d'environ trois hectolitres d'eau a découlé du diffuseur on suspend l'écoule-



saire d'acide chlorhydrique ou sulfurique (en la quantité d'environ 300 grammes) pour l'extraction du tartrate de chaux sans interruption du travail; 45 minutes après que l'acide minéral fourni a réagi on fait de nouveau réagir simultanément, pendant dix minutes, la vapeur d'eau et les eaux blanches ou mères de tartrate de chaux.

Par cette dernière phase de l'opération on extrait les dernières portions des principes tartriques et les eaux contenant en solution de la crème de tartre et qui seraient retenues mécaniquement par la porosité des marcs, au moyen du simple pressage. Les liquides peuvent être encore fournis automatiquement en les faisant entrer dans un grand vase de Tantale, qui se décharge sur le vase d'extraction en la quan-

tité nécessaire pour une période de temps donnée. Le dissolvant et la vapeur peuvent encore agir conjointement et d'une façon continue pendant toute la durée de l'opération d'extraction, à la condition toutefois que les liquides soient fournis en petites quantités afin de ne pas empêcher la pénétration de la vapeur dans toute la masse des marcs.

Sélection des liquides. — La quantité totale du liquide écoulé est d'environ 20 hectolitres, desquels les dix premiers ont été envoyés dans les cuves de cristallisation, tandis que les autres dix, plus pauvres en sel, sont maintenus à l'état bouillant pour être utilisés dans l'opération successive d'extraction. Des dix hectolitres qui ont été envoyés dans les cristallisoirs, les trois premiers qui ont découlé du diffuseur ont été envoyés dans un autre récipient pour être ensuite traités avec la chaux et un sel soluble de chaux après leur complet refroidissement ; les eaux sont ensuite jetées parce qu'elles contiennent beaucoup de principes extractifs, mais dans le cas que l'on dispose de petites quantités d'eau pure on les utilise de nouveau en partie au terme de chaque opération, soit pour extraire les dernières portions des principes tartriques, soit pour déplacer les eaux rouges qui seraient autrement retenues par la porosité de la masse des marcs.

Si l'on voulait extraire la crème de tartre sous forme d'acide tartrique ou bien de sel neutre alcalin pour être précipité avec la chaux, et avec un acide minéral, la méthode d'extraction ne changerait pas.

Dans le procédé d'extraction ci-dessus décrit, la dose d'eau partielle et totale employée n'a pas été arbitraire ; c'était celle qui convenait pour avoir les liquides concentrés et un épuisement complet.

Evidemment la quantité de dissolvant nécessaire pour chaque fois et celle qui est nécessaire pour une extraction complète, la durée du temps pendant lequel la vapeur doit réagir, la quantité des liquides sélectionnés ne peuvent être déterminés *a priori* et une fois pour toutes ; car la constitution (et le titre) des marcs est bien différente.

Par des expériences préalables on peut bien établir à un très proche degré d'approximation la quantité d'eau nécessaire. Quant au terme de l'opération, ce dernier sera indiqué au moyen de l'analyse chimique.

Pour aider la sortie de la crème de tartre des tissus, en employant la vapeur et le dissolvant vers la seconde moitié de l'opération d'extraction, on procède encore comme suit :

Après avoir fermé le robinet de décharge on fait pénétrer dans le diffuseur une certaine quantité des eaux mères et l'on fait ensuite réagir la vapeur de bas vers le haut : le liquide est alors poussé vers le haut en guise d'anneau jusque vers la surface supérieure des marcs pour redescendre immédiatement après tout seul, ou par l'action de la vapeur qui vient du haut. Ce mouvement alternatif du dissolvant qui se répète pour un certain temps et avec des liquides rendus bouillants et fréquemment renouvelés l'extraction du bitartrate est très facilitée.

Cette opération peut encore avoir lieu dans des récipients ouverts métalliques ou en bois et à tenue étanche, dans ce cas il est avantageux que l'on ait deux prises de vapeur ; une doit servir pour la faire pénétrer de suite dans le fond du diffuseur, afin d'élever le liquide, et l'autre dans l'intérieur de la masse des marcs au moyen des tubes verticaux dans le but de faciliter la sortie du liquide du diffuseur, afin d'élever le liquide, et l'autre dans l'intérieur de la masse des marcs au moyen des tubes verticaux dans le but de faciliter la sortie du liquide du diffuseur.

Il est facile de comprendre que cette méthode peut être appliquée au début de l'opération d'extraction, en substituant complètement l'autre méthode décrite.

Au terme de chacune des opérations d'extraction, quelle que puisse être la méthode suivie on doit faire usage des eaux blanches, ou bien des eaux desquelles on a extrait précédemment au moyen de la chaux et des sels de chaux solubles la crème de tartre pour l'extraction des dernières petites portions des principes tartriques.

Le même récipient peut servir d'abord pour l'extraction de l'alcool et ensuite de la crème de tartre, il suffit à cet effet d'apporter les modifications nécessaires à l'appareil.

Pour l'exécution du procédé ci-dessus décrit d'extraction de la crème du tartre on se sert préféablement de l'appareil représenté au dessin ci-annexé par les figures 1 et 2.

La figure 1 représente un cylindre en bois ou en cuivre ouvert dans le haut avec une large ouverture *a*, sur son manteau dans le sens de la génératrice (avec fermeture à coulisse *b* qui peut être rendue au besoin étanche) pour le déchargement des marcs. Sur le fond est pratiqué un large trou *g* duquel découlent les liquides durant l'opération de l'extraction ; et à la distance de quelques centimètres du même, est placé un diaphragme *d* en bois ou en

cuivre perforé. Sur ce fond reposent les marcs et les liquides peuvent s'écouler facilement. Du centre part un tuyau *e* en cuivre qui s'étend presque jusqu'au sommet du récipient. Ce tuyau est fermé dans le haut et est percé de trous le long de la surface, et lequel communique du côté opposé avec un tuyau en fer *y* à travers lequel passe la vapeur d'eau provenant d'un générateur quelconque. Un robinet commandé par un petit volant en règle l'usage. Afin de donner au tuyau *e* une certaine solidité, on le fixe dans la partie supérieure par une barre transversale au bois *c*. Une plaque en cuivre mobile appuyée sur les parois intérieures, qui a été omise au dessin, empêche la sortie des liquides des fissures de la fermeture de la paroi mobile au moment de l'opération de l'extraction : elle est facilement déplaçable avant le déchargement des marcs en la tirant vers le haut.

La bouche de déchargement pourrait être encore faite à fermeture étanche au moyen de boulons, écrous, etc., comme à la figure 2, ou bien le déchargement des marcs pourrait avoir lieu par la bouche au moyen de paniers métalliques percés de trous.

Les eaux mères de cristallisation proviennent du tube *h* et l'eau pure du tuyau *t* ou bien des eaux mères desquelles, au moyen de la chaux ou d'un sel de chaux soluble on a enlevé les principes tartriques en solution. Les robinets *m* et *u* (fig. 1) permettent la sortie des premiers liquides ou bien des seconds, et celui indiqué par la lettre *o* règle leur distribution au moment opportun sur le récipient d'extraction. Un vase de Tantale *j* de la capacité d'environ un litre reçoit au moyen du robinet *p* une certaine quantité de liquide en un temps donné, tandis qu'il descend du tuyau *h* et lorsqu'il est plein et qu'il se renverse automatiquement, indique à qui guide l'opération de l'extraction la quantité d'eau nécessaire, chaque fois, qui est descendue du tuyau principal sur les marcs. La figure n° 2 représente un cylindre en cuivre dans lequel l'extraction de la crème de tartre s'effectue dans un récipient fermé ; l'avantage qu'on en retire est celui d'employer plus efficacement la vapeur et le dissolvant. L'extraction s'effectue encore dans les conditions suivantes :

1° La vapeur peut pénétrer dans l'intérieur de la masse des marcs indépendamment des tuyaux verticaux perforés, directement du haut *r* vers le bas *q* en traversant toute la masse des marcs.

2° Les lignes entrent par le tuyau *t* en forme d'U placé à l'extérieur du récipient, il forme une fermeture hydraulique et fonctionne en même temps comme

soupape de sûreté, toutefois si l'on désire donner à la vapeur une pression majeure, il suffit de fermer le robinet *t* et la soupape de sûreté *n* entrera de suite en fonction : le manomètre *d* indique la pression exercée par la vapeur.

3° L'extraction du tartrate de chaux s'effectue en mettant, après avoir fermé le robinet *b* en contact des marcs, une solution de l'acide minéral nécessaire après l'épuisement presque complet du bitartrate de potasse et on le fait bouillir pendant quelques minutes en faisant agir la vapeur qui pénètre de la partie inférieure de l'appareil à travers le robinet *q*.

4° Le robinet *b* à trois voies : il sélectionne les liquides dès qu'ils sortent du récipient d'extraction dans le sens déjà décrit.

352.921. — Mode de traitement du chlore

Par M. E. PARAMORE.

On connaît les propriétés du chlore le rendant apte pour le blanchiment, mais son application dans les arts est forcément limitée à cause de son odeur si désagréable et de ses effets délétères sur les organismes, aussi bien qu'en raison de la difficulté d'enlever aux articles blanchis par ce moyen son odeur persistante.

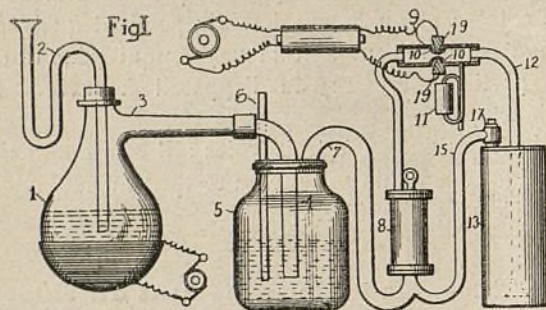
Le but de la présente invention est d'augmenter ses propriétés pour le blanchiment et d'enlever cette odeur désagréable aux articles et aux produits blanchis.

A cet effet, cette invention consiste à soumettre des courants de chlore sec à des décharges électriques de haute tension dirigées à travers des cloisons diélectriques à l'abri de l'air et en enlevant aux produits qui en résultent tout le précipité liquide inhérent au procédé ; elle consiste également à appliquer le gaz ainsi traité aux articles ou produits à blanchir soit directement, soit par immersion dans une solution aqueuse du gaz, et à reprendre celui-ci après son emploi pour le faire passer de nouveau par l'appareil électriseur avec du gaz additionnel récemment généré.

Les dessins montrent, dans la figure 1, l'invention appliquée, dans un appareil, au blanchiment d'une solution.

En se rapportant à la figure 1, 1 nous montre une cornue contenant de l'oxyde noir de manganèse et ayant un entonnoir et un siphon 2 dans lesquels on introduit de l'acide muriatique ; le col 3 de la cornue est relié au tube plongeant 4 d'un récipient laveur 5

contenant un liquide, soit de l'eau seule ou un mélange d'eau et d'acide sulfurique, et ayant un tube de sûreté 6 allant presque au fond et dirigé de bas en haut avec une extrémité ouverte (comme sauvegarde contre une pression excessive) et le tuyau de distribution 7 reliant le haut du flacon 5 avec une pompe 8. Le flacon laveur 5 n'est pas essentiel dans ce procédé, et le col 3 de la cornue peut être relié directement au tuyau 7.



La pompe 8 envoie le gaz du flacon 5 ou de la cornue 1 par un conduit 9 ayant des parois 10 en matière diélectrique se rapprochant l'une de l'autre et faisant circuler le gaz en une nappe mince entre les parois 10. Près de chacune desdites parois se trouve placée une électrode 19 d'un circuit électrique conducteur ayant un courant de haute tension, lequel se décharge en étincelles, à travers les parois diélectriques 10 du conduit 9 et dans le courant de gaz passant dans le conduit, et le liquide qui viendra se précipiter dans celui-ci s'arrête dans un collecteur 11 et en est enlevé ; le gaz sec se rend alors par le tuyau 12 dans la solution à blanchir placée dans un vase clos 13, et s'élevant au-dessus du liquide dans le récipient 13, est amené par une soupape d'arrêt 17 et un tube 15 dans le tuyau 7, où il revient à la pompe et est de nouveau électrisé et employé ultérieurement avec du gaz frais amené de la cornue 1 par le récipient laveur 5.

La substance préférée pour les cuves, la pompe, le flacon et les tuyaux, est le verre ; la porcelaine vitrifiée peut s'employer, et pour les appareils de grande dimension les réservoirs et le récipient laveur peuvent être établis en bois recouvert et saturé de paraffine ; les électrodes peuvent être en charbon ou en métal.

Le courant employé peut être soit de haute tension, direct et intermittent ou alternatif de haute fréquence et provient de préférence des hélices secondaires d'une bobine Ruhmkorff.

Les électrodes 19 peuvent être protégées contre le

contact avec l'atmosphère, mais cela n'est pas essentiel et l'effet bien connu de la production d'ozone par contact avec l'air peut ainsi être évité.

Le chlore, ainsi traité, possède des propriétés le désignant pour le blanchiment, dégage peu ou point d'odeur, et blanchit d'une manière permanente, n'altérant pas la solidité des articles auxquels on l'applique, et semble séparer la matière gommeuse des fibres et précipiter les substances étrangères des solutions blanchies par son emploi.

Le mode de procéder dans cet appareil est comme suit :

On met dans la cornue 1 de l'oxyde noir de manganèse (peroxyde de manganèse) et on introduit de l'acide muriatique (solution aqueuse d'acide chlorhydrique) dans la cornue 1 par l'entonnoir et le siphon.

On applique la chaleur à la cornue soit par des bobines électriques soit au moyen de la vapeur ou du feu, et tout l'air est expulsé de l'appareil soit en le refoulant avec la vapeur, soit en l'épuisant ; le tuyau déversoir de la pompe 8 est ouvert temporairement à cet effet à l'atmosphère, ou bien on peut ouvrir temporairement à l'atmosphère la soupape d'arrêt 17, ou encore l'air peut être épuisé au moyen d'une trompe.

Dès que le chlore a rempli le conduit 9, le circuit électrique est fermé et le courant se décharge en étincelles à travers les parois diélectriques du conduit 9 et dans le courant de gaz passant dans le conduit, la pompe 8 est mise en action et le gaz circule d'une manière continue à travers le liquide du récipient 13 et le gaz non absorbé retourne à la pompe et se trouve ainsi maintenu en circulation continue à travers l'appareil électriseur.

354.076. Société Farbenfabriken vorm Friedr. Bayer et Co. — Procédé pour la préparation des matières colorantes de la série de l'anthracène et de produits intermédiaires pour leur production.

355.326. Société Farbenfabriken vorm Frieder Bayer et Co. — Production de colorants nouveaux de la série de l'anthraquinone et de produits intermédiaires pour cette fabrication.

355.331. Audian. — Procédé pour rendre inoxydables les câbles métalliques claires ou galvanisées.

355.345. Dupont. — Fabrication d'un nouveau colorant.

Le directeur gérant : Bernard TIGNOL.

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