

REVUE DE CHIMIE INDUSTRIELLE

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

PREMIERE PARTIE

Mémoires et articles originaux — Traductions — Revues bibliographiques

N° 495

TOME XVII

MARS 1906

Les engrais azotés et leur synthèse

Par L. PIERRON

En agriculture de même qu'en industrie les luttes économiques exercent une influence sensible et tendent à diminuer presque d'année en année la marge entre le prix de revient et le prix de vente des récoltes — à l'heure actuelle il devient de plus en plus indispensable de se placer dans les conditions les plus favorables de manière à obtenir le maximum de rendement des terrains — aussi pour y arriver l'agriculteur doit-il recourir à un emploi judicieux des engrais.

Dès 1840 Liebig a énoncé le principe fondamental dont l'application ne se fait que sur une échelle encore trop petite : un sol n'est fertile que s'il renferme les principes nécessaires à la croissance et au développement des plantes et s'il ne les a pas, ou s'il ne les a plus les récoltes les lui ayant enlevées, il est indispensable de les lui restituer sous forme d'engrais en quantité et composition convenables.

Ses expériences, confirmées par celles de Lawes, Gilbert, Pugh en Angleterre, Boussingault en France montrèrent que les composés de l'azote étaient né-

cessaires à la croissance des plantes et nous connaissons maintenant l'importance de leur rôle. Nous savons qu'une fois assimilés ils favorisent le développement herbacé de la plante et sa puissance d'absorption des autres engrais (phosphatés, potassiques et calcaires).

Selon le résultat à obtenir, nous pouvons choisir l'un ou l'autre, car leur effet est d'autant plus rapide qu'ils sont plus assimilables — leur action devant naturellement être complétée par l'addition d'autres éléments nécessaires à la plante, car le temps est passé où tel ou tel engrais constituait la panacée universelle.

Des professeurs, d'éminents agriculteurs disposant de terrains d'expérimentation, du temps et des fonds nécessaires ont fait et font des essais à la fois scientifiques et pratiques déterminant les compositions à choisir préférablement selon la nature du sol et la culture.

Leurs résultats sont rapidement vulgarisés par la méthode de l'image et présentés d'une façon frappante au moyen de graphiques et de figures, aussi la grande masse des cultivateurs peut-elle par un simple regard sur ces tableaux comparatifs que nous avons tous vus, constater les énormes différences de récoltes obtenues sans engrais, avec un seul produit, ou avec une composition convenable.

Ces données, en apparence théoriques puisqu'elles

ont été obtenues dans des conditions un peu spéciales de soins et d'études sont confirmées par des statistiques générales toutes à l'avantage des pays qui consomment le plus d'engrais.

ENGRAIS AZOTÉS INDUSTRIELS

Les engrais azotés livrés par l'industrie appartiennent aux classes suivantes :

- I. Azote organique.
- II. Sels ammoniacaux.
- III. Cyanures.
- IV. Nitrates.

Les matières premières dont nous les tirons jusque maintenant ont le grand défaut d'être en quantité limitée, et comme on puisait continuellement dans le stock qui nous a été légué par la nature on pouvait en prévoir l'épuisement relativement prochain.

A l'heure actuelle de nouvelles industries se créent ayant pour but d'employer comme matière première cet immense réservoir que constitue l'atmosphère, ce qui pourra nous rassurer sur nos approvisionnements pour l'avenir.

I. Engrais azotés organiques

La variété de ces engrais est très grande (1).

Les matières azotées provenant du règne végétal constituent dans bon nombre de cas des sous-produits qui restent après l'obtention d'une substance rémunératrice (la paille après l'enlèvement du grain, les tourteaux après l'expression de l'huile, le marc des raisins, les résidus de raffineries, etc., etc.).

Les produits azotés d'origine animale proviennent soit de déchets de la vie, soit d'organismes morts.

Les phénomènes de la vie et les réactions qui l'entretiennent, déterminent l'expulsion constante de matériaux que les organismes n'ont pu assimiler ou de produits de désassimilation de tissus, donnant le fumier, les eaux-vannes, les guanos, poudrettes, etc., etc.

Les animaux sacrifiés pour notre alimentation ont comme sous-produits les résidus d'abattoirs que l'industrie transforme et nous livre sous forme de sang

(1) L'Engrais du 29 décembre 1905 estime que la consommation relative des divers engrais azotés proprement dits en France peut être ainsi partagée :

Tourteaux.	1.000.000 quintaux
Déchets de laine.	400.000 —
Poudre de sang et corne.	400.000 —
Sulfate d'ammoniaque.	400.000 —
Nitrate de soude.	1.400.000 —

auxquels il convient d'ajouter les engrais azotés phosphoriques guanos, poudres d'os, super d'os et divers).

moulu, viande moulue, cuir et corne torréfiés, noir animal, poudres d'os (1), etc., etc.

Il n'est pas en notre pouvoir d'augmenter dans des limites très étendues ces quantités d'azote, tout ce que nous pouvons faire est de les récolter d'une façon beaucoup plus complète, de les utiliser d'une façon plus rationnelle, et de les faire rentrer plus rapidement dans la circulation générale au lieu d'en laisser perdre, comme nous le faisons trop souvent, d'énormes quantités.

C'est ainsi que des recherches très intéressantes ont été notamment faites en France par le professeur Dumont pour la transformation de la tourbe (1 à 2 1/2 0/0 azote) en engrais humiques ; et qu'en Allemagne le professeur Nicodème Caro appelait l'attention sur la vase Ludwigshofer qui tient 4 0/0 d'azote. En 1905 on a annoncé (2) la construction à Verelerhafen d'une fabrique d'engrais avec la vase de mer et d'une autre (3) à Dangast, près Varel (Oldenbourg), dans le même but.

II. Sels ammoniacaux

Le plus important au point de vue consommation est certainement le sulfate d'ammoniaque — aussi est-ce son mode de préparation que nous allons décrire :

Les trois grandes sources d'ammoniaque sont :

- a) Distillation des combustibles fossiles.
- b) Traitement des matières animales (surtout l'industrie du noir animal).
- c) Distillation des eaux-vannes.

a) DISTILLATION DES COMBUSTIBLES FOSSILES

On suppose que la houille résulte d'une combustion lente et imparfaite ou de la décomposition de végétaux anciens qui, par suite d'un enfouissement dans des marais, ont été soumis à une fermentation ulmique.

Au lieu de disparaître complètement comme c'eût été le cas en présence de l'air ou de l'humidité, ils n'ont été que partiellement brûlés aux dépens de leur oxygène sous l'influence de ferments spéciaux. Le résidu restant est notre houille dont la composition est sensiblement de :

Carbone	75 à 90 0/0
Hydrogène	4 à 6
Oxygène	5 à 15

(1) Dans un précédent article (*Revue de Chimie Industrielle*, janvier 1906), nous avons donné la richesse en azote de ces divers produits.

(2) *Engrais*, juin 1905.

(3) *Engrais*, 20 janvier 1905.

Azote.	0,5 à 2
Soufre	0,5 à 1

Lorsqu'elle est soumise à un chauffage en vase clos pour la fabrication du gaz d'éclairage et du coke, ou dans les hauts fourneaux travaillant à la houille crue, ces divers éléments réagissent entre eux.

Une partie de l'azote combinée à l'hydrogène donne de l'ammoniaque.

Une autre avec l'hydrogène et le carbone produit des bases organiques ou des composés cyanés.

Une partie reste dans le coke.

Et le reste part dans le gaz d'éclairage.

Les proportions relatives des produits obtenus semblent varier avec l'état sous lequel l'azote existe dans le charbon mais voici différents chiffres résultant des recherches scientifiques.

Sur 100 parties d'azote contenues dans la houille on trouve :

	D'après Forster	D'après Knoblauch
Sous forme d'ammoniaque.	14,50	10 à 14
Sous forme de cyanogène.	1,56	1,5 à 2
Sous forme d'azote libre.	35,26	47 à 57
Dans le goudron. . .		1 à 1,3
Dans le coke	48,68	31 à 36

Sulfate d'ammoniaque. — La préparation du sulfate d'ammoniaque comporte :

1° Obtention des eaux ammoniacales brutes ;

2° Distillation des eaux ammoniacales brutes ;

3° Absorption de l'ammoniaque dans l'acide sulfurique.

Obtention des eaux ammoniacales brutes. — L'ammoniaque contenue dans les gaz provenant de la distillation de la houille est récupérée dans des tours ou appareils d'absorption que le cadre du présent article ne permet pas d'exposer en détail, mais que l'on trouvera décrits dans les ouvrages spéciaux, et qui doivent présenter une surface de contact la plus grande possible entre les gaz à absorber et l'eau, tout en ayant le minimum de résistance.

L'opération est méthodique, c'est-à-dire qu'on met les gaz riches en contact avec des liquides déjà très chargés et qu'on épuise les gaz par des liquides frais.

On obtient en fin de compte des eaux à 4 ou 5 degrés Baumé contenant 8 à 10 0/0 de sels ammoniacaux correspondant à 2 ou 3 0/0 d'ammoniaque —

et se chiffrant par 50 à 80 litres pour 1.000 kg. de charbon passant à la cornue.

Distillation des eaux ammoniacales brutes. — Ces eaux, après décantation des goudrons, sont soumises à la distillation dans des appareils à plateaux formés le plus souvent d'un compartiment supérieur dans lequel les composés directement volatils sont éliminés et une partie inférieure dans laquelle les sels ammoniacaux sont décomposés par la chaux.

Absorption par l'acide sulfurique. — On fait absorber les gaz ammoniacaux dans de l'acide sulfurique à 52 degrés Baumé environ (certains industriels emploient de l'acide à 42 B., d'autres vont jusqu'à 60) où ils sont envoyés par un tuyau de plomb plongeant dans l'acide et entouré d'une cloche en plomb avec orifice de dégagement à la partie supérieure permettant d'évacuer au dehors les gaz non absorbables.

Les cristaux qui se forment sont pêchés, mis à égoutter, et clairés dans une turbine de cuivre, à l'eau ou à la vapeur.

A cette catégorie on pourrait rattacher également le procédé Eschweiler et Woltereck par lequel on obtient l'ammoniaque en dirigeant un mélange d'air et de vapeur d'eau sur de la tourbe en combustion. 20 tonnes de tourbe fourniraient une tonne de sulfate d'ammoniaque.

b) TRAITEMENT DES MATIÈRES ANIMALES

Les matières animales sont autrement riches que la houille en azote. Le cuir tient 6 à 9 0/0, la laine et la corne 13 à 16 0/0, de sorte qu'en les torréfiant on produit également une notable quantité d'ammoniaque.

Dans la calcination en vase clos des os en vue d'obtenir le noir animal on récolte des eaux ammoniacales de 13 à 15° Baumé à 100 kg. os à 4 1/2 ou 5 0/0 azote donnent 15 à 16 kg. d'eaux ammoniacales et peuvent produire 7 à 8 kg. sulfate d'ammoniaque.

c) DISTILLATION DES EAUX-VANNES

Comme base de calcul on peut estimer que la somme de déjections solides et liquides par tête et par jour est de 1 kg. 500, dont une faible partie seulement est recueillie et utilisée.

Il existe trois procédés à cet effet :

Le premier consiste à les recueillir dans des citernes étanches, c'est le plus ancien, le plus barbare et le moins hygiénique.

Le second est celui du tout-à-l'égout, ces déchets noyés dans l'énorme masse des eaux de pluie, de

lavage ou de toute provenance sont envoyés sur des terrains d'épandage munis d'un système d'irrigation, la chose ne peut se faire que dans les mois chauds pour la végétation et il n'est guère possible d'utiliser plus de 40.000 mètres cubes par hectare et par an.

Le troisième est utilisé à Berlin. Les canalisations sont doubles, une sert pour les eaux de pluie et des rues, l'autre pour les eaux-vannes, ce qui en diminue considérablement le cube.

On laisse ordinairement les eaux-vannes se décanter. Les dépôts solides sont vendus comme produits azotés pauvres sous le nom de poudrette. La partie liquide est transformée par fermentation en produit ammoniacaux qui sont soumis à la distillation. Elle tient 0,3 à 0,7 azote pour 100 kg. et donne 6 à 9 kg. sulfate d'ammoniaque à la tonne.

Voici quelques chiffres permettant de comparer la puissance de production de ces sources.

D'après le journal *l'Engrais* la production française de sulfate d'ammoniaque en 1903 a été :

	Tonnes
Gaz Paris et banlieue . . .	12.000
Gaz de province.	4.500
Vidanges rayon Paris . . .	10.000
Vidanges province et divers.	3.000
Sulfate de coke Nord. . . .	14.500
Carbonisation région centre.	2.000
Schistes	1.800
Divers.	500
	<hr/> 47.300

et à titre comparatif voici d'après la même source la production de l'Angleterre en 1904 et 1905 :

	1904 Tonnes	1905 Tonnes
Gaz	150.000	151.500
Hauts fourneaux.	19.500	20.500
Schistes	42.500	43.000
Cokes et gazogènes. . . .	33.500	42.500
	<hr/> 237.500	<hr/> 237.500

Enfin la production mondiale de sulfate d'ammoniaque en 1905 a été :

	Tonnes
Angleterre.	237.500
Allemagne.	188.000
Etats-Unis.	90.000
France	47.300
Russie et autres pays.	25.000
Belgique	21.000
Autriche	15.000
Espagne	10.000

Italie.	4.500
Hollande	3.200
Japon	500
	<hr/> 662.000

III. Engrais cyanurés

En présence de la demande croissante de produits azotés et de l'augmentation des prix, on a cherché à utiliser l'azote sous les autres formes auxquelles l'industrie peut le livrer.

L'attention a été appelée sur les composés cyanurés.

Nous avons dit un peu plus haut que sur 100 parties d'azote existant dans la houille environ 1,5 passaient à l'état de cyanures. Une partie seulement est utilisée à la préparation des ferrocyanures et le reste se trouve sur le marché sous le nom de crud d'ammoniaque.

Cet engrais qui est d'une richesse relativement élevée (9 0/0 azote environ) ; et à assez bon marché a été essayé dans ces dernières années et son emploi a donné lieu à de nombreuses observations concernant les cultures où il peut être appliqué avec le plus de succès et les précautions à prendre pour son emploi.

Etant donné qu'il contient de véritables poisons (cyanures, ferro et ferricyanures, sulfocyanures) il est indispensable de l'épandre 3 ou 4 mois avant les semailles et sur la terre nue ; les terres légères où la nitrification est plus active sont à préférer aux sols compacts où elle est plus lente.

IV. Nitrates

La classe chimique des nitrates est très nombreuse, mais celui que l'on rencontre le plus abondamment dans la nature et qui s'emploie le plus est le nitrate de soude.

Ce produit a été découvert en 1683 par le professeur Bohn de Leipzig en traitant le sel marin par l'acide nitrique, mais c'est depuis 1830, après la découverte d'importants gisements au Pérou, que sa consommation a augmenté avec une rapidité dont permettra de se rendre compte le diagramme ci-après (1).

Origine du nitrate fossile. — Le produit dont on extrait le nitrate est le caliche qui contient entre 10 et 40 0/0 de nitrate. Pour expliquer sa formation on suppose que ces gisements ont été formés à la suite de soulèvement de terrains, conséquences d'éruptions

(1) Conférence de M. O. N. Witt. *Chemische Industrie* du 1^{er} décembre 1905.

volcaniques. Les lacs salés ayant pris naissance ont abandonné par évaporation des couches de sel marin. Ces dépôts entremêlés avec la végétation de varechs, auraient été séchés et recouverts de sable par l'action du temps et de nouveaux bouleversements.

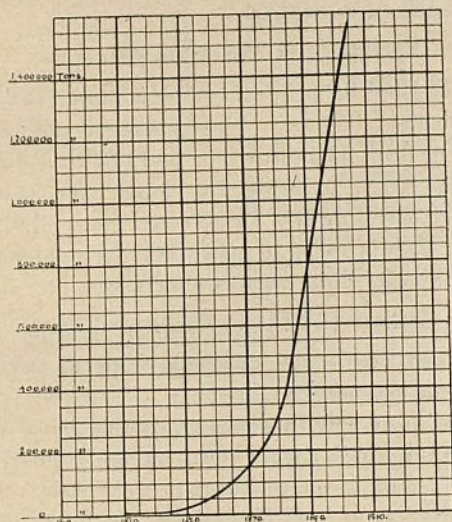


Fig. 1.

Les conditions locales, absence de pluies, nuits froides et rosée abondante, journées chaudes et milieu poreux ont dû faciliter singulièrement l'action des organismes nitrificateurs et à l'heure actuelle on trouve (principalement dans la province de Tarapaca) à 0 m. 70 de profondeur des couches de caliche d'une épaisseur de 60 à 70 centimètres d'une richesse allant souvent de 30 à 40 0/0.

Extraction. — Pour l'extraction qui est effectuée dans une centaine d'usines, par des milliers d'ouvriers cosmopolites, notamment des Chinois, on fait sauter avec la poudre la couche superficielle, puis le caliche est broyé et traité par l'eau dans de grandes chaudières. La dissolution débarrassée par décantation des impuretés insolubles (chaux, argile, sable) est mise dans des bacs où s'effectue la cristallisation qui est complète en trois jours et a pour but de séparer le nitrate de la majeure partie des autres sels (sel marin, sulfate de soude, sulfate de magnésie, perchlorate de potasse et traces d'iode et brome).

Les cristaux retirés sont mis à égoutter et séchés à l'air sur un sol bien damé et incliné. Après séchage il ne reste plus que 2 à 2 1/2 0/0 d'humidité.

Consommation. — La consommation totale peut être partagée en :

1/5 pour l'industrie de l'acide sulfurique, nitrifi-

que, des explosifs, nitroglycérine, fulmicoton, nitrobenzol, etc., etc.

4/5 pour l'agriculture. Par sa composition chimique le nitrate de soude possède au plus haut degré les facultés d'être assimilé, mais étant donné qu'il n'est pas retenu par la terre comme le sont les sels ammoniacaux, on l'emploie surtout au moment de l'éveil de la végétation à laquelle il donne un véritable coup de fouet.

Nitrières naturelles et artificielles. — Les nitrates pouvant être obtenus par l'intermédiaire d'organismes nitrificateurs, on trouve assez souvent dans la nature réunies les conditions les plus favorables à cette opération, et on les a mêmes réunies artificiellement dans les nitrières artificielles.

Elles avaient le plus souvent la forme de huttes disposées sur un sol en planches légèrement incliné muni d'une rigole conduisant dans un bassin. Sur ce sol on formait des couches superposées de terres riches très meubles, de débris végétaux ou animaux (de fumier, etc.), avec de la craie ou des cendres de bois lessivées, en donnant la porosité par l'adjonction de brindilles. On maintenait l'humidité sans l'exagérer trop (ce qui aurait fait envahir la masse par des ferments réducteurs), au moyen d'arrosages avec de l'urine d'animaux de labour, et la porosité était conservée en retournant le mélange à la pelle une fois par semaine en été et une fois par mois en hiver (pour éviter un refroidissement trop grand).

Le temps nécessaire à une nitrification sensiblement complète était très long, il fallait 2 à 3 ans, aussi n'existait-il plus de ces nitrières qu'en Russie et en Suède, quand MM. Muntz et Lainé viennent par un travail très intéressant de remettre la question à l'ordre du jour.

La nitrière qu'ils préconisent est formée d'un lit de noir animal imprégné d'organismes nitrificateurs sur lequel ils font couler une solution à nitrifier (sulfate d'ammoniaque à 7 gr. 5 par litre) et ils la font repasser sur ce lit jusqu'à ce que la nitrification soit quasi totale — le titre du liquide arrive à être de 150 à 160 gr. par litre. D'après leurs calculs l'intensité de la nitrification serait telle qu'un hectare pourrait livrer 16.000 kg., nitrate par jour, résultats formidables si on songe que dans les nitrières naturelles de l'Inde ou de Hongrie on arrive seulement en six récoltes à récolter annuellement 3 à 4.000 kg. de salpêtre à l'hectare.

La question importante serait naturellement de s'organiser pour avoir les quantités convenables d'azote sous forme nitrifiable et à ce sujet ils rappellent

qu'un homme rejette de quoi faire 50 kg. nitrate par an, un bœuf, une vache, un cheval, pour 4 à 500 kg.

UTILISATION DE L'AZOTE DE L'AIR ET SYNTHÈSE DES PRODUITS AZOTÉS

La grande majorité des matières premières qui nous fournissent l'azote dont nous avons besoin ne sont malheureusement pas inépuisables et un intéressant travail (*Le Chili de nos jours*, de M. Adolfo Ortúzar Bulner) arrivait à conclure que les gisements actuels seront certainement épuisés avant la moitié du xx^e siècle.

Il est vrai qu'au lieu de traiter du caliche de 18 ou 40 0/0 on pourra se rabattre sur des terres tenant de 6 à 12 0/0 de nitrate et que des explorations ont permis de constater la présence de salpêtre ou de nitrate de soude au Caucase, aux Indes, en Australie, Arabie, Nubie, dans l'Orangé, au Sahara et en Californie, mais il n'en est pas moins certain que la question devient palpitante et l'atmosphère constituant tout autour de nous un immense et presque inépuisable réservoir tous les efforts sont dirigés en vue de l'en extraire pour l'amener sous forme employable en agriculture.

L'agriculture connaissait l'enfouissement des engrais verts.

L'industrie a déjà obtenu de sérieux résultats dans la synthèse du nitrate et du cyanure.

Enfouissement des engrais verts

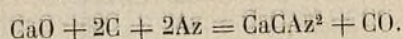
Un certain nombre de plantes, les légumineuses, possèdent la singulière propriété de pouvoir vivre dans un sol où les autres plantes périssent faute d'azote. Le fait est dû à la présence de petits organismes bactériens qui pénètrent dans les tissus mous des jeunes racines, s'y développent, produisant de petites masses gélatineuses autour desquelles la racine forme une barrière sous forme d'un module.

On retire un grand profit en cultivant des champs de ces légumineuses (lupin par exemple) et en les enfouissant dans le sol à l'état vert, d'autant plus que l'azote de ces plantes est très aisément nitrifiable.

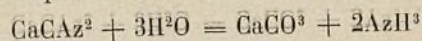
Synthèse des composés azotés cyanés

M. Moissan a reconnu qu'à des températures élevées l'azote peut se fixer sur les carbures des métaux alcalino-terreux et MM. Franck et Caro ont fait des expériences en vue d'opérer industriellement cette fixation dans des conditions économiques.

Malgré les facilités de cette action en opérant avec le carbure de baryum, ils ont dû en pratique faire choix du carbure de calcium. Leur procédé qui consistait d'abord à envoyer l'azote sur le carbure tout formé, a paraît-il, pu être réalisé en faisant agir l'azote pur, dans un four électrique à résistance, sur la chaux et le charbon, donnant :



Le composé formé qu'ils ont dénommé cyanamide de calcium a, d'après les renseignements publiés, une teneur en pratique industrielle de 14 à 22 0/0 d'azote ; sa composition moyenne est 20/21 0/0 azote, 40 à 42 0/0 calcium, 17 à 18 carbone. Sous l'influence de l'eau sous pression, il est susceptible de donner de l'ammoniaque et du carbonate de chaux :



et subirait une action analogue dans la terre sous l'action de l'humidité.

Au point de vue fabrication, comme il est nécessaire d'employer l'azote seul, on doit débarrasser l'air de son oxygène, ce qui peut avoir lieu soit par voie chimique en le faisant passer sur des corps facilement oxydables (sels cuivreux ou ferreux, ou sur le cuivre en réduisant ultérieurement l'oxyde formé par le gaz de houille), soit par voie physique en appliquant sur l'air liquéfié les méthodes de séparation par distillation fractionnée de l'azote et de l'oxygène (1).

1 cheval-an électrique, donnerait 1.250 kg. de cyanamide de calcium brut avec un carbure à 75 ou 80 0/0.

La transformation de l'azote du cyanamide de calcium en azote ammoniacal nitrifiable, n'étant pas instantanée il est nécessaire de l'enfouir dans l'intérieur du sol quelque temps avant l'ensemencement.

Synthèse du nitrate

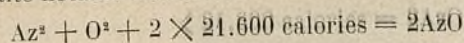
Dans un précédent article, nous avons rappelé les observations faites par divers savants, prouvant qu'il se forme journellement, et sous des influences très nombreuses, des oxydes d'azote par la combinaison des deux éléments constitutifs de l'air.

Des expériences de laboratoire réalisées par Crookes (1892 et 1897), puis lord Rayleigh, avaient montré que cette combinaison peut avoir lieu en faisant éclater des décharges électriques dans un milieu chargé de vapeur d'eau ; elle arrivait même à être

(1) Voir à ce sujet l'intéressant article de M. Claude, *Revue de chimie industrielle*, janvier 1906.

totale en maintenant assez longtemps le courant électrique.

L'oxydation de l'azote nécessite l'adjonction d'une quantité notable de chaleur



D'autre part au-dessus de 1.000 degrés les oxydes d'azotes riches en oxygène se décomposent en azote, oxygène et bioxyde d'azote. Ce dernier lui-même à haute température se décompose en partie en azote et oxygène.

Il y a donc pour une température déterminée un équilibre entre la formation de l'oxyde d'azote par combinaison d'azote et d'oxygène et la réaction inverse; d'autre part cet équilibre ne s'établit pas d'une façon instantanée, mais demande un certain temps.

Ces déterminations qui sont d'une importance considérable pour la fixation des conditions de travail industriel ont été étudiées par Muthmann et Hofer (1903) et Nernst (1904).

Températures	Volume 0/0 AzO	Temps d'équilibre en seconde
1.500°	0,10	très grand
1.800°	0,34	97
2.000°	0,61	3,5
2.900°	3,20	0,018
3.000°	3,60	—
3.200°	4,43	très petit

La vitesse de réaction croît, comme on le voit, très rapidement avec la température. Pour obtenir un bon rendement il faut donc porter l'air à très haute température.

A basse température, au contraire, la quantité d'AzO du mélange est minime, il y a donc lieu de refroidir les gaz provenant de la réaction extrêmement vite.

Procédé Bradley et Lovejoy. — Une tentative réellement industrielle avait été faite en 1902 aux chutes du Niagara par « The Atmospheric Product Cy » exploitant les brevets Bradley et Lovejoy. Leur principe consistait à faire circuler l'air à travers une multitude de petits arcs sous l'influence d'un courant continu et sous très haute tension (10.000 volts).

Ce résultat était obtenu en faisant tourner, dans un cylindre en fonte portant 6 rangées de contacts électriques, un autre cylindre muni d'une série de contacts analogues, de sorte que la rupture et le rétablissement des contacts produisent 414 000 arcs ou étincelles par minute. L'air sec et froid circulait entre les 2 cylindres et sortait en contenant des produits

nitreux qui étaient absorbés dans l'eau ou les alcalis.

La consommation trop élevée de courant ne permit pas à l'entreprise de lutter efficacement contre le nitrate du Chili.

Procédé Kowalski et Moscicki. — On a essayé en Suisse la méthode de ces deux inventeurs qui firent usage de courants alternatifs à haute tension et faible intensité, mais sans plus de succès.

Procédé Birkeland et Eyde. — Dans ce procédé on a cherché à donner à l'arc chauffant la plus grande surface possible en utilisant le fait connu qu'un courant ou un arc situé dans un champ magnétique est dévié à angle droit de sa direction primitive.

Les deux électrodes entre lesquelles l'arc doit jaillir sont reliées à un générateur d'électricité placé en terre avec une bobine d'induction. Les pôles d'un électro-aimant sont disposées de façon à agir perpendiculairement à la direction de l'arc qui se trouve étalé et prend la forme d'un disque plat. D'une façon extrêmement fréquente, l'arc jaillit, est étalé (1), se trouve interrompu, et cela se répète quelques centaines de fois par seconde.

C'est Eyde qui a appliqué la flamme de Birkeland. Les inventeurs opèrent dans des fours plats garnis de briques réfractaires, cuirassés de cuivre. Les électrodes, également en cuivre, sont creuses et constamment refroidies par un courant d'eau qui circule à l'intérieur.

L'air longeant ces disques plats de feu qui mesurent environ 2 mètres de diamètre, est porté instantanément à une haute température, et renferme en sortant du four 2 à 3 0/0 de bioxyde d'azote.

Les gaz chauds doivent, ainsi que nous venons de le voir, être rapidement refroidis, ce qu'on réalise en les faisant servir au chauffage des chaudières ou à la concentration de lessives de nitrate.

Après refroidissement ils vont dans la chambre d'oxydation, vaste tour garnie de pierres réfractaires à l'action des acides, ou, sous l'influence de l'oxygène de l'air, ils se transforment en acide hypoazotique.

Ces produits nitreux vont ensuite dans 8 tours d'absorption en plaques de granit (fig. 2) et remplies de quartz, dans lesquelles tombe une pluie d'eau, ou par circulation méthodique, l'acide nitrique faible résultant de l'action des vapeurs nitreuses sur l'eau,

(1) On peut évidemment alimenter l'arc de l'électro-aimant par des courants continus ou alternatifs ou l'un avec du continu, l'autre avec de l'alternatif, mais les inventeurs se sont arrêtés à l'emploi du courant alternatif pour l'arc et du courant continu par l'électro.

s'enrichit et arrive à contenir 50 0/0 d'acide nitrique.

Le courant gazeux arrive enfin dans 2 tours en bois

sur lesquelles coule un lait de chaux (fig. 3) et dans une chambre finale garnie de chaux en morceaux.

L'acide nitrique provenant des premières tours est

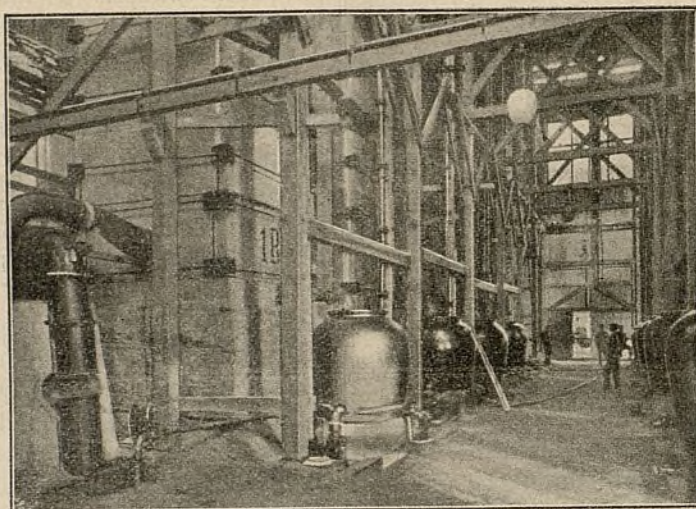


Fig. 2.



Fig. 3.

destiné à être mélangé avec le nitrite de chaux récolté dans les dernières puis neutralisé avec de la pierre calcaire; après quoi les solutions de nitrate de chaux sont concentrées et le nitrate fondu (1) coulé dans des tonneaux en fer.

A Notodden, d'après M. O.-N. Witt, dans la publi-

(1) Ce nitrate fondu est mélangé de nitrite, mais les récents travaux de M. Th. Schlösing ont montré qu'à égalité d'azote, le nitrate de chaux, le nitrite de chaux, le nitrite de soude et le nitrate de soude donnent les mêmes résultats comme engrais.

cation (2) duquel nous avons relevé les renseignements sur ce procédé, on travaillerait avec 3 fours consommant chacun 500 kg. kilowatt, et le kilowatt-an pourrait donner 500 à 600 kg acide nitrique pur (AzO^3H).

Le nitrate ainsi fabriqué est un nitrate basique pulvérulent, peu hygroscopique, exempt de perchlorate et qui dans le sol à l'humidité, se décompose en carbonate de chaux et nitrate normal.

(2) *Chemische Industrie* du 1^{er} décembre 1905.

Procédés de la Société West deutsche Thomas Phosphat Werke Ges. Mittelsbeck. — D'après les brevets de cette Société la réduction de la puissance électrique amènerait une diminution de la proportion d'azotites que l'on obtient mélangée aux azotates. A 200 watts et au-dessus, il y en aurait 50 0/0 ; à 180 watts 45 à 46 0/0 ; à 120 watts 18 à 20 0/0.

D'autre part, alors que Muthmann et Hofer avaient observé une augmentation de combinaison de l'azote avec l'oxygène sous l'influence de la pression, cette Société aurait obtenu le même résultat grâce au vide. Des expériences ultérieures devront montrer si ces données en apparence contradictoires peuvent être conciliées, la pression atmosphérique coïncidant avec le minimum de rendement.

Synthèse de l'ammoniaque

Simultanément avec les essais de synthèse des nitrates par l'azote de l'air, on cherche à obtenir l'ammoniaque avec la même matière initiale, et des résultats encourageants ont déjà été obtenus au laboratoire. M. H. Ch. Wolterreck faisant passer un mélange d'air et de gaz d'éclairage saturés de vapeur d'eau sur de l'oxyde ferrosoferrique chauffé à 3 ou 400 degrés a réussi à transformer en ammoniaque 6,3 0/0 de l'hydrogène contenu dans le gaz d'éclairage.

L'action de l'azote et l'hydrogène sur le magnésium au rouge a été essayé par Kaiser.

FIXATION DIRECTE DE L'AZOTE SUR LE SOL ET LES PLANTES

Deux des méthodes de synthèse que nous venons d'exposer (cyanamide de calcium et nitrate de chaux) ont réussi à franchir l'énorme distance qui sépare le laboratoire de l'industrie, et les sociétés d'exploitation des brevets vont se mettre en mesure de confirmer par des fabrications absolument industrielles — c'est-à-dire produisant régulièrement et dans des conditions avantageuses de grosses quantités — qu'elles réaliseront en 1906 ou 1907 les espoirs qu'elles ont fait naître.

Un certain nombre de savants cherchent encore dans d'autres directions également intéressantes ; au lieu de vouloir fixer l'azote de l'air sous forme de composés qui devront être répandus dans la terre ils s'efforcent de fixer cet azote directement dans le sol ou sur les plantes qui peuvent en avoir besoin.

Méthode électrique. — En France et en Allemagne on a examiné l'action de l'électricité sur la crois-

sance des plantes et le docteur Læwenberg vient de résumer des expériences faites à ce sujet à Königsberg et à Berlin.

La lumière électrique favorise certainement leur développement, mais, dans ce cas particulier, l'influence est plutôt attribuable à l'énergie lumineuse qu'à l'énergie électrique.

D'autres expériences faites par passage d'un courant dans une pièce de terre contenant les plantes soumises à l'expérience ont donné rarement des résultats avantageux.

Enfin on a étendu au-dessus des céréales un réseau métallique isolé, communiquant par un pôle avec une source électrique tandis que l'autre était relié à la terre, pour se placer dans des conditions comparables à celles de la nature, où, les couches d'air au-dessus du sol sont chargées d'électricité contraire à celle du sol, d'où décharges obscures continues, là encore les résultats ont été peu satisfaisants.

Dans ces deux derniers cas l'emploi de courants alternatifs est préférable au courant continu.

Méthode microbiologique. — Puisque les légumineuses sont alimentées en azote grâce à l'intervention de bactéries spéciales qui le puisent dans l'air et servent à le fixer dans le sol, on s'est demandé s'il ne serait pas possible de trouver le moyen d'approvisionner d'autres espèces végétales d'une manière analogue, et l'on sait notamment que certaines bactéries qui ne forment pas de tubercules absorbent et fixent l'azote de l'air. On aura donc intérêt à introduire dans le sol les petits organismes qui lui manquent, et à les placer dans les conditions d'existence les plus favorables de manière à en accélérer les travaux de nitrification naturelle. Les différentes espèces de bactéries que l'on a pu reconnaître et étudier ont déjà permis d'expliquer un grand nombre de phénomènes physico-chimiques, mais il est probable que les recherches qui s'effectuent chaque jour sur ces intéressants organismes nous réservent bien des surprises, et seront fécondes en résultats.

Méthode catalytique. — On sait que dans les plantes un certain nombre d'engrais jouent un rôle très favorable, en particulier les composés azotés, phosphatés, la chaux et la potasse, mais des expériences récentes ont permis de reconnaître l'influence favorable des traces de certains métaux notamment du manganèse (1), qui doivent faciliter l'assimilation des éléments qui environnent la plante.

(1) M. Gabriel Bertrand qui lors de ses études sur la lacase avait reconnu l'importance physiologique du manganèse et tenté son application sur la culture de l'avoine,

C'est le début de nouveaux travaux qui, déterminant l'action des traces des métaux ou métalloïdes les plus divers, permettront de reconnaître celles qui sont utiles et qui influent sur la production des récoltes. Une fois bien fixés à ce sujet il nous sera possible de faire une application judicieuse de ces engrais que M. Gabriel Bertrand a justement dénommés engrais complémentaires ou catalytiques.

Dans ces différentes voies le présent est rempli de promesses et nous nous acheminons vers une période où la restitution des substances fertilisantes au sol se fera d'une façon de plus en plus certaine, raisonnée, avec le maximum de chances, de succès et sous les conditions les plus favorables au rendement et au prix de revient.

L. PIERRON.

Les résines exotiques ⁽¹⁾

Par M. Ch. COFFIGNIER

Il existe un nombre assez considérable de variétés de résines, dont le principal écoulement se trouve dans l'industrie des vernis. Il est assez difficile de donner une classification de ces produits, connus également sous les noms de *copals* ou *gommes*. Cela tient principalement au peu de renseignements précis qu'il est possible de se procurer. Il ne faut envisager, bien entendu, que les propriétés générales, car on peut dire que l'histoire chimique de ces composés n'est même pas ébauchée.

La pratique industrielle nous permet de croire qu'il est possible d'admettre, pour l'instant, la classification suivante :

- 1° Résines dures ;
- 2° Résines demi-dures ;
- 3° Résines tendres ;
- 4° Résines Manille et Kauri.

Ces deux dernières variétés nous paraissent en effet devoir être mises à part, en raison de leurs propriétés et de leur importance commerciale.

I. — PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DES RÉSINES

Résines dures. — Dans les résines dures, nous comprenons les trois copals suivants : Zanzibar, Madagascar, Demerara.

Ce sont les trois meilleures résines dont puisse faire usage l'industrie des vernis.

obtenu par son adjonction une augmentation de récolte du grain, de 17,4 0/0 et de 26 0/0 sur la paille.

(1) Communication faite au premier Congrès international d'agronomie coloniale. Paris, juin 1903.

Zanzibar. — Il provient de l'île orientale de l'Afrique du même nom, située au nord de l'île de Madagascar.

C'est le plus estimé de tous les copals. Morceaux de colorations différentes, du blanc pur au rouge plus ou moins foncé, à surface chagrinée, caractéristique. On trouve la résine dans un sol sablonneux, à 1 mètre environ et à peu de distance de la côte.

Les auteurs anciens ne pouvaient guère donner de renseignements précis, car, ainsi que l'écrit Tripiier Devaux (1) en 1845, il était impossible de trouver une caisse de copal « qui ne contienne qu'une seule sorte » ; de plus, le mot copals englobant toutes les résines imparfaitement solubles dans l'alcool on comprendra la cause des différences souvent très grandes des caractères physiques ou chimiques assignées à la résine copal ».

En choisissant, parmi un lot de ce copal d'origine garantie, uniquement les morceaux ayant nettement la peau d'oie, voici les caractères généraux reconnus (2) :

D ₁₉	1.058
Point de fusion	> 300°
Chiffre de l'acide	93
Indice de Kottstorfer	70,1

L'action des différents dissolvants, dans des conditions bien déterminées de temps et de rapports entre la résine et le solvant, donne les résultats suivants :

	Insoluble p. 100
Alcool éthylique	85,90
— méthylique	84,20
— amylique	63,30
Ether sulfurique	75,00
Chloroforme	86,50
Tétrachlorure de carbone	100,70
Essence de térébenthine	100,00
Acétone	77,30
Benzine	88,30
Aniline	34,50
Aldéhyde benzoïque	72,70
Acétate d'amyle	45,50

Madagascar. — Produit par notre grande colonie africaine, ce copal mériterait une plus grande faveur encore. Morceaux allongés, dont la couleur varie du blanc jaunâtre au rouge, à surface lisse. C'est évidemment cette variété et le copal de Zanzibar que les auteurs anciens appelaient *Bombay*, *Calcutta*, etc.

(1) *Traité sur l'art de faire les vernis*, p. 41.

(2) C. Coffignier. Sur la solubilité des copals durs. *Bull. Soc. Chim.*, t. XXIX, p. 551, 1903.

De l'avis de colons qui ont séjourné à Madagascar, il semblerait résulter que le copal de Madagascar reçu en Europe est à la fois un produit de récolte et d'origine fossile. Les morceaux blancs et clairs seraient récoltés sur les branches mêmes de l'arbre d'où le copal coule en forme de stalactites. La récolte se continue au pied de l'arbre, jusqu'à une profondeur de 1 mètre et quelquefois plus. C'est donc sur l'arbre même et au pied de l'arbre produisant encore de la résine que se fait la récolte.

Tous les copaliers sont dans la région forestière de l'île qui côtoie la mer et ne s'éloigne des côtes que de 10 à 15 kilomètres. Le sol est sablonneux. La couleur rouge de certains lots de copal a son origine, non dans la nature du sol, mais dans celle de l'essence des arbres.

Les dissolvants agissent beaucoup plus énergiquement sur le copal de Madagascar que sur celui de Zanzibar.

D ₁₆	1.056
Point de fusion	>300°
Chiffre de l'acide	78,50
Indice de Köttstorfer	65,90

Insoluble p. 100

Alcool éthylique	73,80
— méthylique	79,60
— amylique	22,40
Éther sulfurique	65,00
Chloroforme	69,00
Tétrachlorure de carbone	85,00
Essence de térébenthine	60,30
Acétone	64,30
Benzine	78,40
Aniline	17,80
Aldéhyde benzoïque	21,80
Acétate d'amyle	24,60

Démérara. — Copal dur américain, provenant d'un comté de la Guyanne britannique. Se présente sous un aspect assez semblable à celui du copal de Madagascar. Variété très peu offerte sur le marché; son emploi permet pourtant la fabrication de très beaux vernis.

Insoluble p. 100

Alcool éthylique	72,10
— amylique	53,00
Éther sulfurique	55,40
Essence de térébenthine	92,50
Acétone	69,20
Aniline	73,90

L'action des principaux dissolvants, ainsi que les

propriétés générales de cette résine ne sont pas décrits dans les ouvrages spéciaux; nous donnons ci-dessus quelques chiffres que nous avons déterminés, par ébullition directe.

L'action des principaux dissolvants se trouve résumée, pour les copals durs, dans le tableau suivant :

Insoluble p. 100
Zanzibar Madagascar Démérara

Alcool éthylique	85,90	73,80	72,10
— amylique	63,30	22,40	53,00
Éther sulfurique	75,00	69,00	55,40
Essence de térébenthine	100,00	60,30	92,50
Acétone	77,30	64,30	69,20
Aniline	34,50	17,80	73,90

L'action de l'aniline donne un caractère très net pour le Démérara.

Résines demi-dures. — C'est dans cette classe que se trouvent réunies les variétés les plus nombreuses. Quelques copals demi-durs sont particulièrement appréciés; il convient de citer, en première ligne, le copal de Sierra-Leone qui jouit de propriétés toutes spéciales, mais dont le prix est malheureusement de plus en plus élevé. Il y a environ soixante ans, la consommation annuelle était à peine de 5 à 6.000 kilogrammes par an. Maintenant, cette même consommation dépasse 600.000 kilogrammes. L'Afrique est le grand pays producteur des résines demi-dures. L'Amérique envoie néanmoins quelques types sur nos marchés.

Angola. — La contrée de la Guinée méridionale, dénommée *Angola*, sur la côte de l'Atlantique, fournit deux variétés de copal, connus sous les noms d'*angola rouge* et d'*angola blanc*. Autant la première variété constitue une excellente résine, autant la seconde nous paraît médiocre. L'Angola rouge se trouve souvent dans le sol à 4 mètres de profondeur. La surface est à *peau d'oie* mais le grain est plus gros que celui du copal de Zanzibar.

	Variété rouge		Variété blanche	
	A	B	A	B
Densité	1 068	1 072	?	?
Point de fusion	315°	?	?	?
Chiffre de l'acide	indéterminé	141 à 142,7	indéterminé	?
Indice de Köttstorfer	146,4 à 148	140,2 à 145,8	?	?

Les principaux dissolvants nous ont donné les chiffres suivants par épuisement au Soxhlet :

A. D'après le *Moniteur Quesneville*.

B. Ch. Coffignier, *Manuel du Fabricant de vernis*.

	Insoluble p. 100	
	Angola rouge	Angola blanc
Alcool éthylique.	71,20	77,00
— amylique.	66,50	43,50
Ether sulfurique.	88,20	indéterminable
Acétone.	77,70	61,00

Benguela. — Contrée de la Guinée méridionale, au sud de l'Angola, côte ouest de l'Afrique. Le copal produit est encore connu, paraît-il, sous le nom de *copal de Lisbonne* (2). Morceaux plats ou demi-sphéroïdaux du blanc au jaune clair. La résine brute contient beaucoup d'impuretés, mais on la nettoie facilement et le plus grand nombre des lots commerciaux est d'une propreté remarquable. Donne de très beaux vernis, un peu tendres. Généralement reconnue comme une résine fossile. Wolwitsch (1) estime que les copals sont de véritables résines fossiles; il se base sur ce fait que l'on ne rencontre aucun arbre fournissant une résine analogue aux endroits où se recueille le copal d'Angola. Bien des exemples infirment cette façon de voir.

	A	B
Densité.	1,066	1,041 à 1,062
Point de fusion.	180 à 185	215
Chiffre de l'acide.	?	129,8 à 130,5
Indice de Kottstorfer.	?	134,6

Action des dissolvants, par épuisement au Soxhlet.

	Insoluble p. 100
Alcool éthylique.	81,50
— amylique.	68,00
Ether sulfurique.	63,70
Acétone.	78,20

Congo. — Pays sablonneux de l'Afrique occidentale, au nord de l'Angola à l'intérieur des terres. Depuis un an ou deux, on reçoit sur le marché des quantités considérables de copals du Congo. Certaines variétés sont assez dures; elles se présentent sous l'aspect de morceaux volumineux, plus ou moins propres, rouges, jaunes ou blancs. Surface nette, cassure conchoïdale, très éclatante. Le *Loango*, royaume de la Guinée, produit du copal tout à fait analogue. Les variétés les plus dures sont fournies par le Congo belge. Le Congo français donne un copal d'une blancheur extraordinaire, mais beaucoup trop tendre, pour être utilisé normalement.

D'une façon générale, ces copals peuvent présenter de l'intérêt, car ils donnent des vernis peu colorés et sont offerts dans de bonnes conditions de prix. Mais les vernis obtenus sont tendres et ne présentent

(1) Halphen, *Couleurs et vernis*, p. 246.

(2) *Proceedings of the Liennan Society*, tome IX. Observation sur la gomme copal.

pas la solidité des vernis fabriqués avec nos excellents copals de Madagascar. Le marché est très pourvu de congos; c'est certainement la variété de résine qui est la plus offerte.

Sierra Leone. — La colonie britannique de Sierra Leone, sur la côte occidentale de l'Afrique, entre la Guinée et la République de Libéria, fournit un copal très intéressant, qui a, de plus, cette particularité admise par tous, de ne pas être un copal fossile: on le récolte sur un arbre de la famille des légumineuses, le *guibourtia copallifera*, d'une façon analogue à celle que nous pratiquons en France pour la récolte de la térébenthine. Morceaux mamelonnés, blancs ou jaunâtres, avec peu d'impuretés.

	A	B
Densité.	1,0605	1,066 à 1,075
Point de fusion.	195°	200°
Chiffre de l'acide.	84,6	129,3 à 130
Indice de Kottstorfer.	129	129 à 131,8

Caractères de solubilité que nous avons déterminés par épuisement au Soxhlet:

	Insoluble p. 100
Alcool éthylique.	79,10
— amylique.	72,70
Ether sulfurique.	73
Acétone.	66,90

Certains auteurs ont pourtant écrit que cette résine était presque entièrement soluble dans l'alcool froid.

Kamerun. — Copal fourni par la colonie allemande africaine du même nom. Morceaux inégaux, mamelonnés ou lisses, à cassure vitreuse et brillante. Copal assez propre, à odeur légèrement poivrée.

D ₂₇	1,052
Point de fusion.	150°
Chiffre de l'acide.	159,7
Indice de Kottstorfer.	70,0

Accra. — Copal provenant d'Accra ou Akra, ville de la Guinée d'Afrique, sur la Côte d'Or. Morceaux irréguliers, la forme allongée, d'un blanc légèrement jaunâtre, à cassure brillante, vitreuse ou opaque. Variété très propre. Les morceaux se cassent facilement, leur odeur est fortement poivrée.

D ₂₇	1,033
Point de fusion.	120°
Chiffre de densité.	97,8
Indice de Kottstorfer.	140

Kissel. — Copal africain dont il nous a été impossible de connaître l'origine exacte.

D ₂₇	1.066
Point de fusion	110°
Chiffre de l'acide	70,4
Indice de Köttstorfer	117,8

Les divers dissolvants agissent de la façon suivante sur ces trois derniers copals (1) :

	Insoluble p. 100		
	Kamerun	Accra	Kissel
Alcool éthylique	66,70	47,80	57,40
— méthylique	78,00	62,80	65,50
— amylique	49,20	4,10	8,50
Ether ordinaire	55,80	44,00	42,60
Chloroforme	66,60	66,00	56,60
Benzine	71,80	66,90	61,60
Acétone	60,50	45,80	49,50
Essence de térébenthine	78,60	79,70	79,60
Aldéhyde benzoïque	22,80	10,10	11,60
Aniline	8,40	2,50	5,70
Acétate d'amyle	42,00	7,40	10,00
Tétrachlorure de carbone	73,70	80,39	69,90

Le kamerun donne des vernis assez bons ; tandis que l'accra et le kissel donnent des vernis médiocres. Le kamerun est beaucoup moins attaqué, en général, par les dissolvants.

Brésil. — Cet état américain fournit un copal plus ou moins apprécié. Copal blanc jaunâtre, en général très propre. Morceaux arrondis à cassure brillante. L'action des dissolvants, par ébullition directe, nous a donné les chiffres suivants :

	Insoluble p. 100
Alcool éthylique	30,20
— amylique	4,80
Ether sulfurique	29,70
Essence de térébenthine	48,20
Acétone	37,60
Aniline	8,30

On obtient avec ce copal des vernis pâles et assez solides. Pourtant, depuis quelques années, la consommation paraît avoir sensiblement diminué. Nous le considérons comme un des plus tendre parmi les copals demi-durs.

Colombie. — Copal de la côte nord-ouest de l'Amérique du Sud. Variété contenant beaucoup d'impuretés, quantité de poussière. Les morceaux que l'on retire sont inégaux, beaucoup sont croûteux ; tous se cassent facilement.

Les morceaux choisis et grattés, donnent, par ébullition directe, les insolubles suivants :

(1) Ch. Coffignier, Etude de quelques copals d'Afrique. *Bull. Soc. Chim.*, t. XXXIII, 1905.

	Insoluble p. 100
Alcool éthylique	47,00
— amylique	4,90
Ether ordinaire	50,00
Essence de térébenthine	68,70
Acétone	43,60
Aniline	2,20

Résine de Guapinol. — Copal assez propre, renfermant de beaux morceaux, très durs, à cassure brillante, d'un jaune pâle. On trouve quelques morceaux en larmes allongées et un peu de gomme morte. Produit d'un hymenea courbaril de Guatemala.

Nous avons fait sur ce copal les déterminations suivantes :

D.	1.053
Chiffre de l'acide	117,8 à 119,6
Indice de Köttstorfer	129

L'action des principaux dissolvants conduit aux chiffres ci-dessous, en opérant par ébullition :

	Insoluble p. 100
Alcool éthylique	58,00
— amylique	60,60
Ether ordinaire	55,90
Essence de térébenthine	77,30
Acétone	57,10
Aniline	21,40

De l'ensemble de ces chiffres, on peut admettre, *a priori*, que ce copal doit convenir à la fabrication de vernis solides.

Résine de courbaril de Cayenne. — Copal peu propre, avec beaucoup de croûtes ; cassure brillante, certains morceaux sont presque blancs. On rencontre des débris organiques, du bois, etc. Variété demandant à subir un nettoyage complet.

D.	1.059
Chiffre de l'acide	129,8 à 130,1
Indice de Köttstorfer	157

Action des principaux dissolvants, par ébullition directe.

	Insoluble p. 100
Alcool éthylique	24,40
— amylique	10,00
Ether ordinaire	43,00
Essence de térébenthine	63,50
Acétone	33,90
Aniline	6,40

Tableau résumant l'action des principaux dissolvants sur les résines demi-dures :

	Alcool éthy- lique	Alcool amy- lique	Ether ordi- naire	Essence de téré- benthine	Acétone	Ani- line
Angola rouge . . .	71,20	66,50	88,20	?	77,70	?
Angola blanc . . .	77	43,50	?	?	61	?
Benguela	81,50	68,80	63,70	?	78,20	?
Sierra-Leone . . .	79,10	72,70	73,00	?	66,90	?
Kamerun	66,70	19,20	55,80	78,60	60,50	8,40
Accra	47,80	4,10	44,00	79,70	45,80	2,50
Kissel	57,40	8,50	42,60	79,60	49,50	5,70
Brésil	30,20	1,80	29,70	48,20	37,60	8,30
Colombie	17,00	4,90	50,00		43,60	
Résine de Guapi- nol	58,00	60,60	55,90	77,30	57,10	21,40
Gourbaril de Cayenne	24,40	10,00	43,00	63,50	33,90	6,40

Pour ces quatre premiers copals, les essais n'ayant été faits que par épuisement, les chiffres ne sont pas comparables à ceux fournis pour les autres résines.

(A suivre).

REVUE DES PÉRIODIQUES FRANÇAIS & ÉTRANGERS

Caractérisation, dans les savons, des huiles d'olive extraites au sulfure de carbone, par M. J. VAM-
VAKAS (*Annales de chimie analytique*, 1906, p. 53).

Procédé consistant à prendre 2 gr. de raclure de savon que l'on dissout dans 100 cc. d'alcool à 95°. Après filtra-
tion, la solution est blanche ou légèrement grise, si l'huile a été extraite mécaniquement; elle est jaune clair ou jaune
vert fluorescent si l'huile a été extraite au sulfure de car-
bone.

La solution savonneuse traitée par 500 cc. de SO^2H^2 à
10 0/0 donne des acides gras blonds dans le cas où l'huile
a été extraite mécaniquement. Ces mêmes acides sont
jaune sale si l'huile a été extraite au sulfure de carbone.

Ch. C.

Sur le formiate de cocaïne, par M. F. VIGIER (*Journal
de Pharmacie et de Chimie*, 1906, p. 97).

46 d'acide formique s'unissent à 303 de cocaïne pour
donner le formiate $\text{C}^{17}\text{H}^{21}\text{AzO}^+\text{CH}^2\text{O}^-$. On met la cocaïne
en suspension dans l'eau et on sature par l'acide formique.
On évapore à basse température; la solution sirupeuse
laisse déposer de longues aiguilles soyeuses et blanches
qu'on lave rapidement à l'eau distillée. Aiguilles fondant
à 42° et se décomposant immédiatement. Peu soluble dans
l'eau, assez soluble dans l'alcool, ce formiate est plus solu-
ble dans l'éther.

Ch. C.

Sur la laque du Japon, par M. TSCHIRCH et STEVENS
(*Journal de Pharmacie et de Chimie*, 1906, p. 106,
d'après *Arch. der Pharm.*).

La laque a été traitée par l'alcool et l'eau froide :

Partie soluble dans l'alcool	72,4
» » l'eau	4,05
Résidu	2,35
Eau	21,20

La partie soluble dans l'alcool (acide urushique de
Yoshida; l'accol de G. Bertrand) est, d'après les auteurs,
un mélange renfermant 78 0/0 d'un produit soluble dans
l'éther de pétrole. La partie soluble dans l'alcool est la
partie oxydable; elle n'aurait pas de caractère acide, c'est
pourquoi les auteurs proposent de l'appeler *urushine*. Ils
signalent la présence d'azote.

Ch. C.

**Nouvelle classe de matières colorantes dérivées
de la quinoléine**, par E. BESTHORN et J. JBELE (*Bul.*

Soc. Chim., 1906, t. XXXVI, p. 103).

Matières colorantes rouges, obtenues en dissolvant le
chlorure de l'acide quinaldique dans le benzène et en fai-
sant réagir sur une molécule de l'acide deux molécules de
quinoléine.

Ch. C.

Sur le bleu d'outremer, par K. HOFFMANN et W. MET-
ZENER (*Bul. Soc. Chim.*, 1906, t. XXXVI, p. 175).

Résiste à froid à l'acide sulfurique, à l'acide acétique
crist., et même à ces acides additionnés d'une assez grande
proportion de leurs anhydrides. Dans l'acide sulfurique à
98,5 0/0 de SO^2H^2 , il n'y a pas la moindre décoloration au
bout de 6 semaines de contact. Mais, avec un acide à
93 0/0 de SO^2H^2 , la masse pâlit après 12 heures de con-
tact. Une petite quantité d'eau facilite donc singulièrement
l'attaque. Ces acides concentrés protègent contre l'attaque
d'autres réactifs forts comme le brome et NO^2H fumant.

Ch. C.

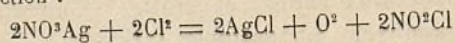
**Sur la présence de l'arsenic dans les glycérides
dites pures**, par MM. J. GALIMARD et E. VERDIER (*Journal
de Pharmacie et de Chimie*, 1906, p. 183).

Les auteurs signalent la présence dans les glycérides
pures d'un composé arsenical qu'ils croient être un éther
arsénieux. On ne peut pas le déceler par la méthode ordi-
naire avec l'appareil Marsh. Mais en traitant, au préalable,
les glycérides par le double de leur poids d'eau distillée,
additionnée de 1 0/0 de SO^2H^2 et en soumettant à une ébul-
lition de 10 heures au réfrigérant à reflux on détruit, par
hydrolyse, la combinaison et la liqueur donne l'anneau
caractéristique.

Ch. C.

**Recherches sur la préparation du chlorure d'azo-
tyle**, par A. GUTBIER et J. LOHMANN (*Bull. Soc. Chim.*,
1906, t. XXXVI, p. 249).

D'après ces auteurs il est impossible de préparer ce com-
posé, dont on a nié l'existence, par les méthodes indiquées.
La réaction :



ne se produit pas. L'action de NO^2 sur PCl^5 donne du
chlorure de nitrosyle. La combinaison de Cl et NO^2 ne
donne également pas NO^2Cl .

Ch. C.

Poudre de savon au silicate de soude, par D. St. (d'après *Seifensieder Zeitung*, 32, 814).

Le silicate de soude présente sur les autres matières pouvant servir de charge au savon, l'avantage du bon marché et y joint en outre d'autres propriétés purifiantes :

L'addition de silicate de soude au savon empêche la production de flocons jaunes lorsqu'on emploie de l'eau dure (calcaire).

Si on lave des morceaux d'étoffe soit avec une poudre de savon très riche en corps gras, soit avec un bon savon neutre additionné d'un peu de carbonate de soude, on constate que l'addition du silicate de soude empêche l'adhérence aux supports de séchage.

L'auteur donne en outre quelques détails sur la préparation des poudres de savon au silicate de soude. J. D.

Savon de toilette au riz, par B. W. (d'après *Seifensieder Zeitung*, 32, 885).

Dans le commerce on rencontre souvent sous le nom de « savon au riz » du savon de graisse, pilé, ou du savon de coco, à froid, n'ayant reçu aucune addition de farine de riz.

Cependant on prépare aussi des savons de toilette additionnés réellement de farine de riz.

De tels savons sont excessivement mousseux.

Les savons pour la barbe sont additionnés de poudre d'amidon.

L'auteur donne ensuite quelques formules de préparation. J. D.

Savon vert, par G. (d'après *Seifenfabrikant*, 25, 1122-1148).

On vend, dans le nord de l'Allemagne et de la Hollande, pour les besoins ménagers et ceux de l'industrie textile, des savons mous colorés en vert.

L'emploi de l'huile de chènevis fournit des savons verts sans addition d'aucune couleur; mais ceux-ci sont trop chers.

Comme matière première, on emploie principalement l'huile de lin; ensuite les huiles de maïs, de coton, de cameline et l'huile sulfurée verte.

Comme substances colorantes on se sert d'indigo, de chlorophylle (vert de feuilles) et de bleu d'outremer; avec ce dernier colorant la coloration verte résultant du mélange de la nuance jaune du savon avec le bleu employé.

L'indigo nécessite un traitement préalable par l'acide sulfurique de Nordhausen puis par une lessive alcaline. L'addition de la matière colorante se fait dans la chaudière à cuire en entretenant une bonne ébullition.

Lorsque l'on désire un savon vert pâle, il est recommandable de décolorer partiellement l'huile de lin au moyen de 6 à 7 0/0 de soude caustique à 30°.

L'auteur recommande le mélange des corps gras en proportions suivantes :

- 1.000 k. huile de lin pâle,
- 750 k. huile de coton,
- 250 k. de graisse (axonge) fondue, pure.

Une addition de 100 k. de résine à ce mélange n'est pas nuisible.

Si l'on tient à la nuance vert pâle du savon il faut veiller à la cuisson qui doit être faite à point et se servir autant que possible de lessives fortes.

On emploie pour le mélange préconisé plus haut additionné de résine, 3.100 kg. de lessive de potasse à 25° Bé.

On ajoute au savon formé 20 0/0 de dissolution de chlorure de potassium à 13° Bé et on y incorpore approximativement 5 à 6 0/0 de farine.

Lorsque l'huile d'olive sulfurée est moins chère que l'huile de lin, on la substitue à celle-ci dans la proportion de 15 à 20 0/0 et on obtient alors des savons d'huile de lin de couleur verte qui sont excellents pendant l'été à cause de la teneur élevée de l'huile sulfurée en stéarine; en hiver ce remplacement doit être fait modérément.

J. D.

Exportations d'huiles minérales américaines (*The Petroleum Review* du 3 février 1906).

	1905	1904
	Gallons	Gallons
Pétrole brut	102.264.117	95.974.645
Naphte	26.801.456	22.837.347
Pétrole pour éclairage .	858.839.713	745.742.071
Huiles de graissage et paraffine	110.901.506	87.439.482
Résidus	66.633.457	33.736.412

et au point de vue valeur :

1905	4.165.440.249	gallons pour	76.694.753	dollars
1904	985.729.957	»	78.217.167	»
1903	908.297.571	»	70.344.894	»
1902	1.045.963.413	»	66.988.748	»

Les exportations de Bakou ont été en chiffres ronds :

	1905	1904
	Pouds	Pouds
Janvier	43.000.000	45.000.000
Février	42.000.000	46.000.000
Mars	49.000.000	51.000.000
Avril	47.000.000	52.000.000
Mai	30.000.000	56.000.000
Juin	46.000.000	55.000.000
Juillet	47.000.000	55.000.000
Août	32.000.000	56.000.000
Septembre	9.000.000	54.000.000
Octobre	12.000.000	60.000.000
Novembre	30.000.000	61.000.000
Décembre	18.000.000	23.000.000
Total	403.000.000	614.000.000

Abaissement de prix du nitrate de thorium, (*Oesterreiche Chemiker Zeitung* du 1^{er} février 1906).

La convention allemande des fabricants de sels de thorium vient d'abaisser subitement le prix du nitrate de thorium de 53 marks à 27 marks le kg.

Les fabricants de manchons à incandescence vont donc voir sensiblement abaisser leur prix de revient.

Ce prix de guerre est vraisemblablement dirigé contre une fabrique nouvellement créée. L. P.

La gomme arabique (*The oil and Colourmans Journal*, février, 1906).

La gomme arabique du Soudan s'est considérablement développée. La gomme est récoltée à Kordofan et transportée à Ondurmann vis-à-vis de Kartoum. Elle est emballée et expédiée sur le Caire ou sur des ports de mer. Le gouvernement du Soudan reconnaît trois variétés de gomme arabique. La première est molle et incolore, les autres dures et rougeâtres. Les dernières sont en balles de 3 1/2 cwt environ et embarquées en doubles sacs. La première marque en boîtes de 100 livres. La majeure partie du commerce de la gomme est aux mains de négociants du Caire ou d'Alexandrie. L. P.

La production d'étincelles par les alliages métalliques (*Osterreichische Chemiker Zeitung*, février 1906).

Le docteur Auer von Welsbach vient de publier les résultats de recherches sur les terres rares et les métaux rares (lanthane, didyme, yttrium, etc.), sous l'influence du choc il a reconnu que leurs alliages avec le fer produisent dans ce cas de fortes étincelles. Le maximum d'étincelles serait, d'après le *Techn. Rundschau*, obtenu par un alliage à 30 0/0 de fer sous l'action d'une lime. L'alliage de lanthane et fer donne la plus grande intensité lumineuse, celui de cérium la plus faible.

Le fer peut être remplacé en partie par le nickel ou le cobalt, mais la force pyrophorique décroît visiblement avec l'augmentation de cette substitution. Si un semblable alliage est gratté (rapé) avec un corps dur et aigu il se détache de petites particules susceptibles de brûler ou d'enflammer les mélanges d'air et de gaz inflammables.

L. P.

Les benzines chlorées comme dissolvants des résines de L. E. Andès (*Chemische Revue über die Fett. und Harz industrie*, février 1906).

L'auteur décrit les résultats de ses recherches sur la solubilité des résines dans la monochlorobenzine et la dichlorobenzine.

<i>Dichlorobenzine</i>	<i>Monochlorobenzine</i>
SOLUBLES	SOLUBLES
Galipot,	Galipot,
Térébenthine,	Térébenthine,
Colophane,	Colophane.
Résinates alcalino terreux,	Résinates alcalino-terreux,
» métalliques,	» métalliques,
Mastic,	Mastic,
Asphalte,	Asphalte,
	Dammar.

PARTIELLEMENT SOLUBLES

Balsame de tolu,
Copal de Manille fondu,
Elémi,

INSOLUBLES

Benjoin,
Damar,
Sandaraque,
Copal de Manille,
Copal de l'Ouest-africain,
Ambre,

PARTIELLEMENT SOLUBLES

Balsame de tolu,
Copal de Manille fondu,
Elémi.

INSOLUBLES

Benjoin,
Sandaraque,
Copal de Manille,
Copal de l'Ouest africain.
Ambre.

Les résines solubles à l'alcool des groupes ci-dessus et qui sont insolubles dans les mono et dichlorobenzine donnent des dissolutions limpides dans un mélange de l'un des deux avec l'alcool. Cependant alors que les solutions en présence de la dichlorobenzine exposées en couches minces à l'air donnent une séparation de dichlorobenzine le fait n'a pas lieu avec la monochlorobenzine mais les solutions résiniques sèchent mat et peuvent être employées pour la fabrication de vernis mat.

Un alliage d'aluminium (*Engineering and Mining Journal*).

Il se compose de deux parties d'aluminium et une partie zinc. Cet alliage est blanc, sa superficie est polie et ne s'oxyde pas. Il fond à peu près au rouge vif et est ensuite très liquide, ce qui lui permet de remplir les plus fins interstices du modèle, ce qui est plus avantageux que le laiton, mais par contre il est plus cassant que lui. Sa résistance à l'allongement est environ 22.000 par pouce carré et son poids spécifique de 3,3.

L. P.

Note de la Rédaction. — Le 16 janvier, M. P. Carles nous adressait un article que nous avons inséré dans le numéro de février, car il nous paraissait de nature à intéresser nos lecteurs. Quelle n'a pas été notre surprise en trouvant, dans le numéro du 16 février des *Annales de chimie analytique*, exactement le même article. Nous prions nos lecteurs de nous excuser d'avoir fait passer cet article parmi les articles originaux à l'heure où nous ignorions son apparition imminente dans les colonnes d'un de nos confrères.

CH. C.



DEUXIÈME PARTIE

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

355.098. — Surfaces à radium et leur procédé de préparation,

Par M. HUGO LIEBER.

La présente invention a trait aux surfaces à radium, à leur mode de fabrication et à la manière de les protéger une fois qu'elles sont faites. Cette invention a pour objet d'assurer, avec une quantité donnée de radium, des effets plus grands que ceux qu'on a obtenus jusqu'à présent, d'arriver à une plus grande facilité de manier le radium, facilité due à la forme et à la manière dont il est employé d'après la présente invention, et de réaliser une plus grande économie dans son emploi, par le fait de l'utilisation, pour un but défini, d'une quantité de radium plus petite que celles qu'il fallait employer jusqu'à présent, et, par le fait, de la manière dont le radium employé suivant la présente invention est protégé et préservé. Ainsi qu'on le sait, le radium a été obtenu en quantités excessivement petites et sa valeur et son prix ont été et sont relativement élevés. C'est pourquoi il était de la plus haute importance, d'une grande utilité et d'un grand prix de préparer le radium sous une forme telle qu'avec une quantité minimum de radium on puisse réaliser un effet maximum, que ce corps puisse être employé convenablement et efficacement, et soit susceptible d'être protégé et préservé pour la conservation.

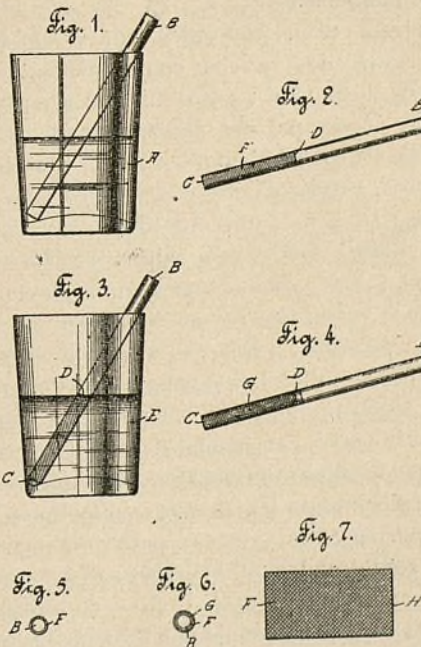
L'invention est représentée sur le dessin annexé à la présente description.

La figure 1 représente un récipient renfermant une solution A de radium ou du radium dissous dans un dissolvant convenable. Sur la figure 1, B représente une tige ou baguette en substance appropriée, telle que du celluloïd, plongée partiellement dans la solution A de radium.

La figure 2 représente la baguette ou tige B retirée

de la solution après y avoir été plongée, comme représenté en figure 1. En figure 2, la partie de la baguette entre C et D, qui était plongée dans la solution A de radium, est revêtue d'une couche excessivement mince F de radium, le dissolvant du radium renfermé dans la solution A s'étant évaporé ou ayant disparu autrement.

La figure 3 représente un récipient renfermant une solution E d'une substance telle que la pyroxyline, susceptible de former revêtement et de servir de protecteur et de préservateur à la mince pellicule de radium déposée par la solution représentée en figure 1 sur la partie entre C et D de la tige B. La substance appropriée, telle que la pyroxyline, de la



solution E représentée en figure 3, est dissoute dans un dissolvant ou dans des dissolvants appropriés à la circonstance. L'on sait que l'alcool, l'éther et l'acétone sont de bons dissolvants pour la pyroxyline.

(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.

La figure 4 montre la baguette B après que sa partie située entre C et D a été plongée dans la solution E de la figure 3 et revêtue d'une très mince couche C de pyroxyline, ou d'autre matière appropriée, le dissolvant de celle-ci s'étant évaporé ou ayant été enlevé autrement.

La figure 5 représente la coupe de la baguette B, coupe faite entre C et D et représentant, d'une manière exagérée la très mince couche de radium F, entourant la baguette.

La figure 6 est une coupe analogue faite entre C et D représentant, d'une manière exagérée, la très mince pellicule F de radium entourant la tige ou baguette B, et la très mince couche G de pyroxyline, ou autre substance enveloppant la pellicule F de radium.

La figure 7 montre la surface plate d'une feuille H revêtue d'une couche excessivement mince F de radium, d'après la présente invention. La matière constitutive de la feuille H peut être du cellulose ou autre substance convenable ; elle peut, par exemple, consister en un corps de nature fibreuse bien approprié pour placer convenablement la surface ou pellicule F de radium sur le corps humain pour le traitement de maladies.

Le radium est une substance radio-active qui émet et fait briller des rayons communément appelés rayons de Becquerel ; cette émission de rayons est complétée encore par des émanations de particules de gaz. Les rayons émis par le radium sont de diverses natures, et trois d'entre eux sont connus et désignés sous le nom de rayons alpha, rayons bêta et rayons gamma. Les rayons alpha ont un pouvoir pénétrant faible ; ainsi, par exemple, ils ne pénètrent pas le verre. Les rayons bêta ont un pouvoir pénétrant plus fort, mais ils ne pénètrent le verre qu'à un degré limité. Les rayons gamma ont un pouvoir de pénétration encore plus fort, et pénètrent aisément le verre. Les rayons et émanations qu'émet et dégage le radium proviennent de la masse entière de ce dernier ; mais les rayons alpha émis par la partie intérieure de la masse, partie distincte de la surface, sont grandement absorbés par les particules ou atomes qui entourent la masse de radium. De même, les rayons bêta émis par la même partie intérieure, distincte de la surface la masse, sont grandement absorbés par les particules ou atomes entourant la masse de radium. Lorsqu'ils sont ainsi absorbés, l'énergie des rayons alpha et bêta se transforme en chaleur, et les rayons alpha et bêta absorbés ne sont pas avantageux dans les applications du

radium. Cette absorption de rayons se fait à un dixième de millimètre en dessous de la surface de la masse de radium. En ce qui concerne les émanations dégagées par le radium, ces émanations, jusqu'à un certain degré, s'amassent à la surface des atomes ou particules entourant la masse de radium, et s'arrêtent comme lorsqu'une pièce de platine est placée dans une atmosphère d'hydrogène ; les atomes d'hydrogène s'amassent et se renferment sur la surface du platine. L'occlusion des émanations dégagées par la partie interne distincte de la surface de la masse du radium est plus grande, mais jusqu'à une limite déterminée, que l'occlusion des émanations dégagées par la surface de la masse du radium.

Jusqu'à présent, le radium a été conservé et employé dans l'application, dans des tubes ou récipients en verre, en aluminium, ou substance analogue, ces tubes étant habituellement fermés ou étanches à l'air. Cette manière d'employer le radium ne permet pas d'obtenir les effets les meilleurs avec une quantité donnée de radium, car, par exemple, les rayons alpha et bêta émis par la masse interne sont largement absorbés ainsi qu'il a été expliqué plus haut ; de plus, la substance dont est fait le récipient renfermant le radium est de nature ou d'épaisseur telle que les radiations ne traversent pas, toutes, librement les parois du récipient, et les émanations sont, ainsi qu'il a été dit ci-dessus, renfermées à une limite déterminée, par la masse de radium, et ne peuvent passer à travers les parois du récipient, dans beaucoup de cas, par suite de l'épaisseur ou de la nature de celui-ci.

D'après la présente invention, et dans les buts spécifiés, une quantité donnée de radium, généralement sous forme de bromure ou de chlorure de radium, est dissoute dans un dissolvant convenable, tel que l'eau, l'acétone, l'alcool de grains ou l'esprit de bois ou l'éther, ce qui donne une solution de radium. Dans cette solution de radium, on plonge un corps solide convenable, tel, par exemple, que le cellulose présentant une surface suffisante ; puis on retire ce corps de la solution de radium ; ou bien cette dernière peut être appliquée d'une autre manière sur la surface de ce corps solide. Le dissolvant de la solution de radium est alors éliminé, soit par évaporation, soit par séchage, et sur la surface du corps solide adhère alors une pellicule excessivement mince de radium. L'on peut employer d'autres moyens pour appliquer la mince pellicule de radium sur la surface du corps solide ; ainsi, par exemple, on peut prendre une pâte contenant du radium dis-

sous, mais il est préférable de plonger le corps solide dans la solution de radium. Une méthode avantageuse pour appliquer sur le corps solide la mince pellicule de radium, consiste à dissoudre le radium dans un dissolvant qui amollisse la surface du corps solide quand ce dernier est mis en contact avec le dissolvant ; par exemple, si le radium est dissous dans l'alcool et l'éther, ou dans l'alcool et l'acétone, et si le corps solide que l'on emploie est du celluloid, la surface de ce dernier sera momentanément amollie sous l'action des dissolvants du radium lorsque le celluloid est mis en contact avec les dissolvants et par suite de l'évaporation des dissolvants, après l'application de la solution de radium sur la surface du celluloid, la mince pellicule de radium restant sur la surface amollie du celluloid, y adhèrera d'une manière avantageuse et permanente. Quand les dissolvants ont été évaporés, la surface amollie du celluloid redevient dure.

Afin de protéger et de préserver la mince pellicule de radium appliquée sur la surface du corps solide, cette pellicule mince de radium est revêtue d'une couche ou peau excessivement mince d'une substance convenable, comme la pyroxyline. A cet effet, la pyroxyline est dissoute dans les dissolvants habituels, alcool, éther, acétone, et la matière solide recouverte de la mince pellicule de radium est plongée dans la solution de pyroxyline, puis elle en est retirée. L'on peut encore appliquer la solution de pyroxyline sur la pellicule de radium par tout autre moyen convenable. Par suite de l'évaporation des dissolvants de la pyroxyline, une couche ou peau excessivement mince couvrira, protégera et préservera la mince pellicule de radium appliquée sur la surface du corps solide.

L'application de la mince couche de radium sur la surface du corps solide, et du revêtement de la couche de radium ainsi formée, peut se faire encore en dissolvant le radium et la substance qui servira de revêtement, dans des dissolvants convenables pour en faire une solution, puis en plongeant la matière solide dans la solution, ou en répandant d'une autre manière la solution sur la surface du corps solide. On peut encore préparer une tige ou corps solide d'une forme convenable à l'aide de radium et du corps solide dissous ensemble dans des dissolvants, l'évaporation de ces derniers formant alors un corps solide, de la forme voulue, ayant le radium finement réparti à travers toute sa masse. Mais il est préférable d'appliquer la mince pellicule de radium sur la

surface du corps solide et ensuite de revêtir cette couche mince de radium.

La substance employée pour recouvrir la pellicule mince de radium doit être de nature à permettre à un ou plusieurs des divers rayons émis par la couche de radium de traverser cette substance ; ou cette dernière doit être susceptible d'être traversée par quelques-unes ou toutes les émanations dégagées par la pellicule de radium ; ou bien il faut que cette substance puisse à la fois livrer passage aux rayons et aux émanations ; il faut que la couche ou peau de la matière recouvrante soit excessivement mince, de manière que les rayons et émanations puissent librement la traverser. Le revêtement que laisse la solution de pyroxyline ci-dessus décrite, après l'évaporation des dissolvants, est excessivement mince et de nature telle que non seulement les rayons gamma et bêta, mais aussi les rayons alpha émis par la mince pellicule de radium la pénètrent et la traversent librement, et qu'il en est de même de la plupart des émanations dégagées par la pellicule de radium qui se trouve sous le revêtement.

En employant le spinthariscopes de William Crookes, l'on voit l'effet produit par un écran revêtu de sulfure de zinc, par les rayons émis en permanence et spontanément par le radium. Sous l'effet produit par les rayons de radium, l'écran de sulfure de zinc paraît couvert d'une multitude de petits points brillants qui scintillent et semblent se déplacer l'un l'autre. Ces petits points brillants sont dus aux rayons alpha qui viennent frapper le sulfure de zinc. Si la même quantité de radium qui a été employée pour produire l'effet sur l'écran de sulfure de zinc dans le spinthariscopes de Crookes est répartie sous forme de pellicule excessivement mince sur la surface d'un morceau de celluloid, et si cette pellicule est recouverte ensuite d'une pellicule très mince de pyroxyline, d'après la présente invention, et comme décrit ci-dessus, et que l'on vienne à soumettre l'écran de sulfure de zinc à l'action des rayons de la mince pellicule de radium placée sur le celluloid et enduite comme décrit plus haut, l'écran de sulfure de zinc se couvrira de petits points brillants, scintillants, bien plus nombreux que si l'écran de sulfure de zinc était soumis à l'action de rayons d'une même quantité de radium non répandu sous forme de mince pellicule sur la surface du celluloid. L'existence des points brillants et scintillants prouve que les rayons alpha ont pénétré dans le mince enduit qui entoure la mince pellicule de radium ; et l'accroissement du nombre des points brillants et scintillants prouve

que l'effet produit par la même quantité de radium a été considérablement augmenté.

On peut encore prouver autrement l'augmentation de l'effet produit par une quantité déterminée de radium répartie sous forme de pellicule mince sur la surface d'un corps solide d'après la présente invention, en comparant le temps nécessaire pour décharger l'électroscope, quand le radium est sous la forme employée jusqu'à présent et quand il est sous la forme d'une pellicule excessivement mince, suivant la présente invention. Si le radium est sous la forme d'une pellicule excessivement mince, il déchargera l'électroscope en un temps qui sera une fraction du temps nécessaire à la décharge de l'électroscope par le même radium quand il est sous la forme employée jusqu'à présent.

En disposant le radium sous forme de pellicule excessivement mince, sur la surface d'un corps solide, l'absorption des rayons alpha et bêta et l'occlusion des émanations par la portion interne de la masse du radium sont empêchées et le radium est placé ainsi sous une forme telle que l'on peut en obtenir l'effet maximum, et que, pour un but déterminé, il n'est besoin d'employer qu'une petite quantité minimum de radium. Le corps solide sur lequel s'applique la mince pellicule de radium peut être de toute forme et dimensions appropriées à l'emploi qu'on en fait dans le traitement de maladies ou ailleurs. La matière solide employée peut consister en celluloïd, bois, métal, verre, caoutchouc, matière fibreuse, etc.

357.858. — Production de laques,

Par FRIEDR. BAYER ET C^{ie}.

L'objet de la présente invention concerne la préparation de laques nouvelles qu'on prépare à l'aide du colorant azoïque obtenu par la combinaison des composés diazoïques de la méta-nitro-paratoluidine $[\text{CH}^3 : \text{AzO}^2 : \text{AzH}^2 = 1 : 3 : 4]$ avec du bétanaphtol.

Pour préparer ces laques on peut opérer des manières différentes connues pour cette fabrication. On peut former les laques par exemple en mélangeant le colorant directement au substratum ou en précipitant le colorant azoïque sur le substratum même, etc. Les laques nouvelles sont rouges, solides à la lumière et insolubles dans l'huile. Elles peuvent être recouvertes après application sur un objet, une feuille par exemple, d'une couche de colorant à l'huile par exemple de blanc de plomb, sans que la laque rouge pénètre dans le blanc et le ternisse.

Les laques nouvelles se distinguent de cette

manière de celles du colorant azoïque rouge préparé de paranitrodiazobenzène et de bétanaphtol qui sont solubles dans l'huile. Elles les égalent au point de vue de leur solidité à la lumière et les dépassent au point de vue de la beauté et de l'éclat de leurs nuances.

Exemple I

Mélanger intimement 100 kilogrammes d'une pâte à 10 p. 100 nu colorant : méta-nitro-paratoluidine-azo-béta-naphtol, 200 litres d'eau et 100 kilogrammes de sulfate de baryum en poudre. Filtrer, sécher et pulvériser, etc.

Exemple II

Introduire une solution du composé diazoïque préparé de 30 kilogrammes de méta-nitro-paratoluidine $[\text{CH}^3 : \text{AzO}^2 : \text{AzH}^2 = 1 : 3 : 4]$ dans un mélange formé de 35 kilogrammes du sel de soude de bétanaphtol, d'une telle quantité de carbonate de soude que la liqueur ait une réaction alcaline jusqu'à la fin, de 8 kilogr. 1/2 d'huile pour rouge turc et 1.000 kilogrammes d'une pâte à 10 p. 100 d'hydrate d'aluminium. La précipitation terminée, filtrer, sécher, etc.

On obtient ainsi une laque rouge très vive. Le procédé se fait d'une manière analogue pour la fabrication d'autres laques.

357.986. — Procédé de fabrication de colorants sulfureux bruns

ACTIEN-GESELLSCHAFT FÜR ANILIN-FABRIKATION.

Il est bien connu que la méta-toluyène-diamine, chauffée avec du soufre à des températures élevées et traitée ensuite avec du sulfure de sodium, donne des colorants teignant le coton non mordancé du brun au brun orange. D'autre part, on n'obtient pas de matière colorante en chauffant la méta-phénylènediamine seule avec du soufre.

Or, la présente invention est basée sur cette observation assez surprenante qu'un mélange de méta-phénylènediamine et de méta-toluyènediamine réagit avec du soufre de toute autre manière, de sorte qu'en chauffant un tel mélange avec du soufre et en traitant ensuite la fonte avec du sulfure de sodium, on obtient des colorants très précieux teignant le coton non mordancé en un jaune brun très clair et jouissant d'une solidité excellente. Il est à remarquer que l'on n'obtient pas le même colorant que par la fonte simultanée si l'on chauffe séparément la phénylènediamine en question avec du soufre et la totuyènediamine respective avec du soufre et si l'on mélange alors les fontes distinctes.

Les exemples suivants feront clairement comprendre l'invention.

I. On chauffe graduellement à 250° C. un mélange de 50 parties de soufre, 12 parties de méta-toluylnediamine et 11 parties de méta-phénylnediamine; pendant ce chauffage, il se produit un assez fort dégagement de sulfure d'hydrogène. On maintient cette température de 250° jusqu'à ce que la masse soit assez friable, ce qui est le cas au bout de 3 à 4 heures. Après refroidissement, on pulvérise soigneusement la masse et on l'introduit à environ 80° C. dans 90 parties de sulfure de sodium fondu d'abord au bain de vapeur.

On élève la température graduellement jusqu'à 110 à 120° C. et on l'y maintient assez longtemps pour rendre la fonte nettement soluble dans l'eau. Ce point atteint, on dissout la masse dans de l'eau et on précipite le colorant par l'addition d'acide chlorhydrique ou tout autre approprié. On filtre, on lave et on sèche.

Le produit obtenu forme une poudre brun jaunâtre, insoluble dans l'eau et dans l'alcool, mais se dissolvant facilement dans une solution de sulfure de sodium avec une coloration orangée, tandis que la nuance d'une telle solution à l'état plus concentré devient rouge brun. Le colorant d'une telle solution teint le coton non mordancé en jaune brun clair, jouissant d'une solidité excellente au lavage.

II. On chauffe graduellement à 250° C. un mélange de 40 parties de soufre, 12 parties de méta-toluylnediamine et 6 parties de méta-phénylnediamine et en ce qui concerne la fonte même, on opère pour le reste de la manière indiquée dans l'exemple I. La fonte brute est alors traitée avec 80 parties de sulfure de sodium et cette opération est aussi exécutée comme dans l'exemple I.

Le produit ainsi obtenu teint le coton non mordancé en un jaune brun très clair, mais qui est un peu plus rougeâtre que la nuance obtenue par le colorant de l'exemple I; la solidité au lavage est aussi excellente que dans cet exemple. Les qualités du colorant sont pour le reste les mêmes que celles du produit de l'exemple I; il se dissout facilement dans la lessive de soude en donnant une coloration brun rouge.

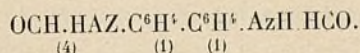
Il est évident que, dans les exemples précédents, on peut varier, dans des limites assez larges, les proportions des ingrédients ainsi que la température, sans changer essentiellement le résultat. Par exemple, en ce qui concerne le traitement secondaire avec du sulfure de sodium, on peut élever la tempé-

rature même jusqu'à 250°, sans que la nuance obtenue par le colorant soit essentiellement changée ou sans que la clarté de la nuance soit diminuée. Par contre, la température à laquelle la fusion même est opérée, a quelque influence sur le résultat. Des températures moins élevées donnent des nuances tirant plus sur le brun jaune, tandis que le chauffage à des températures plus élevées donne des nuances brun-rouge.

358.017. — Procédé de production de colorants sulfureux allant du jaune à l'orange

ACTIEN-GESELLSCHAFT FÜR ANILIN-FABRIKATION

Des recherches spéciales ont démontré que l'on obtient des colorants sulfureux très précieux dans la pratique en chauffant un mélange de diformylbenzidine :



et de méta-toluylnediamine avec du soufre à des températures élevées. Les colorants ainsi obtenus teignent le coton non mordancé en des nuances jaunes variant assez fortement suivant la température et la durée de la fusion. Plus la température est élevée ou plus la durée de la fusion est longue, plus aussi la nuance produite par le colorant obtenu tire sur l'orange. D'autre part, les autres conditions de production restant les mêmes, la nuance obtenue par ces colorants tire aussi davantage sur l'orange si la composition du mélange se rapproche de deux molécules de méta-toluylnediamine pour une molécule de diformylbenzidine.

Les exemples suivants feront clairement comprendre l'invention.

I. On fait fondre ensemble 40 parties de soufre, 6 parties de diformylbenzidine et 7 parties de méta-toluylnediamine; on chauffe ensuite la masse à la température de 220 à 230° et on maintient cette température pendant environ deux heures. En moulant soigneusement la fonte brute, on obtient une poudre brun rougeâtre que l'on peut utiliser directement pour la teinture; dans ce but, on dissout le colorant dans de l'eau en additionnant du sulfure de sodium. La solution ainsi obtenue donne une coloration jaune orange claire d'une solidité remarquable au lavage.

II. On fait chauffer un mélange de 30 parties de soufre, 10 parties de diformylbenzidine et 5 parties de méta-toluylnediamine à la température de 220 à 230° et on maintient cette température pendant

une heure. En pulvérisant ensuite soigneusement la fonte brute, on obtient une poudre brun rougeâtre possédant presque les mêmes qualités que le produit obtenu d'après l'exemple I, c'est-à-dire que le colorant est insoluble dans l'eau et dans l'alcool et soluble dans la lessive de soude avec une coloration jaune. La solution diluée dans du sulfure de sodium est jaune orange, tandis que la nuance d'une telle solution à l'état plus concentré tire davantage sur le rouge brun. Sur coton non mordancé, le colorant produit une nuance un peu plus jaune que le colorant obtenu d'après l'exemple I.

Il est évident que l'on peut varier les proportions des ingrédients ou la température ou la durée de chauffage, dans des limites assez étendues sans changer essentiellement le résultat. Toutefois, ainsi que cela a été mentionné déjà plus haut, en employant une température plus élevée ou en chauffant plus longtemps, on obtient un colorant qui produit une nuance tirant davantage sur l'orange.

358 018. — Procédé de fabrication de solutions de caoutchouc aqueuses et de régénération du caoutchouc,

Par M. PAUL ALEXANDER

On sait que le caoutchouc, la gutta-percha et les produits analogues existent dans la nature à l'état de « sucs laiteux ».

Les sucs laiteux sont des liquides aqueux qui contiennent, dans un état de division extrêmement fine, des fluides insolubles dans l'eau. La question de savoir si le caoutchouc est contenu comme tel dans les sucs laiteux des végétaux caoutchoutifères ou s'il se produit à la séparation (coagulation) une modification des substances contenues primitivement dans les sucs laiteux, est un problème qui n'est pas encore résolu.

Le procédé qui forme l'objet de la présente invention permet de transformer, non seulement le caoutchouc brut, mais encore, ce qui est particulièrement surprenant, le caoutchouc vulcanisé dans un état comparable à celui du lait de caoutchouc. Ce résultat peut être obtenu en traitant sous pression et en agitant, avec des liquides fortement alcalins, des solutions de caoutchouc brut ou de caoutchouc vulcanisé dans l'un quelconque des dissolvants connus du caoutchouc (hydrocarbures, etc.). La solution de caoutchouc, très liquide au début, acquiert ainsi un état gélatineux. Si l'on soumet ensuite une solution ayant subi ce traitement préparatoire à l'action d'un

courant de vapeur d'eau dirigé exactement, le dissolvant du caoutchouc est distillé avec la vapeur d'eau en excès, tandis que l'eau qui se condense dans l'alambic reçoit le caoutchouc avec lequel elle forme une solution. En ce qui concerne l'état du caoutchouc, les solutions ainsi obtenues ne sont probablement pas identiques au lait de caoutchouc naturel ; elles présentent l'aspect de solutions colloïdales, d'une filtration facile, que l'on peut débarrasser aisément et complètement des impuretés mécaniques, en filtrant ou en laissant déposer. Il est possible, par des filtrations répétées, d'obtenir des solutions absolument claires. Par l'addition d'acides, le caoutchouc est séparé de nouveau de ces solutions : il peut ensuite être lavé facilement et être amené dans l'état dans lequel on peut en faire usage.

Comparativement aux solutions de caoutchouc proprement dites, les solutions aqueuses présentent l'avantage de se laisser filtrer facilement. Tandis que, par exemple, une solution de caoutchouc dans le benzol ne peut être séparée mécaniquement que des grosses impuretés, des admixtions minérales finement divisées ne peuvent être éliminées de ces solutions très visqueuses, ni en filtrant, ni en laissant déposer. Il s'ensuit que des solutions fortement chargées de matières minérales sont non seulement utilisées dans la fabrication du caoutchouc, mais encore mises dans le commerce, car, même après un long repos, il ne s'est pas produit un dépôt des composants minéraux.

D'autre part, les solutions aqueuses contiennent le caoutchouc à l'état de division très fine, et les produits qui en sont séparés par précipitation montrent un état physique tout différent, bien plus avantageux pour l'application que les produits obtenus au moyen des solutions de caoutchouc ordinaires, après élimination du dissolvant.

Les solutions aqueuses peuvent donc recevoir une application très étendue dans tous les cas où il importe d'incorporer du caoutchouc à l'état de division extrêmement fine à d'autres matières, comme cela est le cas par exemple pour l'imprégnation des étoffes. Mais la préparation de ces solutions présente un avantage tout spécial dans l'épuration du caoutchouc brut et dans la régénération des déchets de caoutchouc. Dans ce dernier cas surtout, la possibilité d'éliminer complètement ou presque complètement les composants minéraux est d'une très grande importance, car, tandis qu'un caoutchouc régénéré, qui comme ceux de provenance américaine, ne renferme jamais moins de 30 p. 100 de matières minérales

les, ne peut évidemment pas être utilisé dans une proportion notable pour former de bons mélanges d'un faible poids spécifique; on peut, au contraire, utiliser parfaitement dans ce but un produit qui ne renferme qu'un faible pourcentage ou même seulement des fractions de 1 p. 100 en matières minérales. D'après le présent procédé, on peut obtenir aisément, même au moyen des matières de départ du poids spécifique le plus élevé, des produits qui ne renferment que des fractions de 1 p. 100 en matières minérales.

L'exemple suivant fera bien comprendre le procédé :

On fait chauffer dans l'autoclave à une température de 150° et pendant une durée de 3 à 4 heures, 1.000 kilogrammes de déchets de caoutchouc avec 3.000 kilogrammes de benzol. On élimine ensuite mécaniquement les parties non dissoutes, on ramène la solution dans l'autoclave et on la chauffe à 150°, pendant quelque temps, par exemple pendant 3 heures, en agitant, avec une solution aqueuse de 200 kilogrammes d'hydrate de soude dans 350 kilogrammes d'eau. On introduit ensuite la solution dans un alambic et on la traite avec de la vapeur d'eau jusqu'à ce que la totalité du benzol soit distillée. La distillation à la vapeur d'eau doit être conduite de façon qu'une partie importante de la vapeur d'eau se condense dans l'alambic. La solution aqueuse obtenue est filtrée ou débarrassée des impuretés mécaniques en laissant déposer.

Si l'on désire isoler le caoutchouc de cette solution, qui peut servir aux buts mentionnés plus haut, on le sépare en le précipitant par l'addition d'acides ou par l'introduction de fumées.

On procède d'une manière analogue dans le cas de l'emploi de caoutchoucs bruts ou d'autres matières de départ; il faut seulement varier légèrement la quantité du dissolvant et de la solution alcaline suivant la nature de la matière employée.

358.171. — Procédé de fabrication de combinaisons azotées de l'air

Par SIEMENS et HALSKE.

Pour la fabrication de combinaisons azotées avec l'azote de l'air, deux procédés ont été reconnus particulièrement appropriés. L'un de ces procédés consiste en ce que l'on décompose l'air en ses constituants et qu'on fait passer l'azote sur des substances qui l'absorbent, tels que les carbures des métaux des alcalis et des alcalis terreux. L'autre procédé con-

siste en ce qu'on expose l'air à l'action de l'arc lumineux électrique qui fait subir à l'azote une oxydation, dont le produit final est de l'acide azotique ou nitrique. Or, des expériences ont démontré qu'en appliquant ce dernier procédé, on peut considérablement augmenter la quantité des oxydes d'azote qui se forment en additionnant l'air d'oxygène pur, de sorte que le mélange d'oxygène et d'azote contient à peu près des quantités égales en poids des deux gaz. Mais en réalité il n'y a aucun espoir de pouvoir économiquement améliorer le procédé électrique seul en procédant de cette manière, car les frais de la production de l'oxygène pur absorberaient le bénéfice à attendre.

Mais on peut employer à la fabrication de combinaisons azotées, un procédé combiné qui fait l'objet de cette invention et qui consiste en ce qu'on utilise la particularité du premier procédé indiqué, savoir la production d'oxygène pur comme produit secondaire, pour améliorer le second procédé en mélangeant cet oxygène avec de l'air et en préparant ainsi le mélange de gaz qui est le plus favorable pour la formation des oxydes d'azote dans l'arc lumineux électrique. On réalise ainsi une utilisation considérablement meilleure de l'énergie que celle que donnerait chacun des procédés employés séparément.

La décomposition de l'air en ses constituants peut être opérée soit mécaniquement, soit chimiquement. La séparation mécanique doit être obtenue par l'un des procédés connus de Linde, de Pietet et d'autres. Par la voie chimique on peut par exemple réaliser la séparation en faisant passer l'air sur des oxydes qui fixent l'oxygène, tels que le B à O, de sorte qu'on obtient de l'azote industriellement pur, et en surchauffant ensuite le peroxyde qui s'est formé, pour en récupérer également l'oxygène sous une forme industriellement pure.

358.026. — Procédé de préparation électrolytique directe du cuivre pur en employant la matte de cuivre comme constituant l'anode dans un électrolyte consistant en des dissolutions acides de sulfate de cuivre.

Par MM. WILHELM BORCHERS, RUDOLF FRANKE et EMIL GUNTHER.

Le traitement électrolytique direct de la matte de cuivre est un problème ancien qui, malgré les essais nombreux entrepris sur une plus ou moins grande échelle et ayant entraîné à plusieurs reprises des

frais considérables, était resté sans recevoir de solution pratique jusqu'à la découverte des conditions qui doivent servir de base à ce procédé.

Les premières tentatives qui ont été faites pour employer comme anode la matte de cuivre ainsi qu'on le fait dans le raffinage du cuivre, remontent à André (brevet allemand 6.048 du 1^{er} novembre 1877). Les essais furent repris avec de grands efforts, mais toujours sans succès, en appliquant un procédé dû à M. Marchese (brevet allemand 22.429 du 2 mai 1882) concordant sur bien des points avec celui d'André, dans les établissements de Casarza près Sestri-Levante en Italie et de Stolberg dans la province du Rhin au commencement de la 80^e année du siècle précédent.

Des données plus complètes sur les essais, les dispositifs, le mode opératoire et l'insuccès final sont consignés dans le journal *La Lumière électrique* de 1884, volume 14, fascicules 40-42-44; Marchese, *Traitement électrolytique des mattes cuivreuses au Stolberg*, Gènes 1885; Cohen, dans la *Zeitschrift für Electrochimie* 1894, volume I, page 50. En particulier ce dernier ouvrage rend compte d'une façon très complète et dans tous les détails des efforts restés sans succès qui ont été développés pour arriver à résoudre ce problème si important pour l'industrie du cuivre.

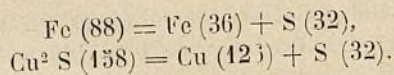
Malgré les nombreuses propositions faites postérieurement pour améliorer le procédé (voir Borchers, *Electro-Metallurgie*, 3^e édition, 1902-1903, pages 242 et suite) il est un fait certain qu'il n'existe pas encore aujourd'hui d'établissement traitant électrolytiquement les mattes de cuivre. Les raisons de l'insuccès et les moyens de surmonter les difficultés sont restés inconnus jusqu'à l'époque où les inventeurs ci-dessus nommés ont exécuté leurs essais.

Si, et c'est là ce qui avait déjà été établi dans les essais faits à Stolberg, lors de l'électrolyse des mattes cuivreuses employées auparavant dans du sulfate de cuivre acide sous l'action auxiliaire du sulfate ferreux $\text{Fe}^{2+}(\text{SO}_4)^{2-}$ ou des ions SO_4^{2-} provenant des sous-sulfures formant la masse de l'anode, les métaux peuvent être transportés dans la dissolution avec dépôt de soufre sur la surface des anodes, et cela facilement au début et ensuite, en employant une force électro-motrice considérable, et si le cuivre est transporté de la dissolution sur la cathode, les inventeurs ont reconnu que ces phénomènes se produisaient pour les motifs suivants :

La destruction de l'affinité entre Cu_2S et FeS et les autres sous-sulfures exige elle-même une plus grande dépense d'énergie que celle qui correspond

aux calculs faits par les expérimentateurs précédents.

La quantité par unité de volume et la constitution mécanique du soufre provenant de FeS sous-sulfure métallique provenant principalement en qualité de composant secondaire dans la matte de cuivre, et du soufre provenant du Cu_2S sont au contraire très différentes, ainsi que le fait voir l'examen des poids moléculaires et atomiques :



Pendant la dissolution disparaissent, pour la même quantité de soufre restante, dans le premier cas 56 et dans le second 126 parties en poids de métal, dans le premier cas 1 atome et dans le second cas 2 atomes de métal. Pour la teneur en FeS est grande, plus est grande la quantité et plus est dense la couche de soufre restant sur l'anode par unité de volume.

Plus il y a de soufre et plus celui-ci se dépose d'une manière dense, plus la résistance mécanique à l'accès des composants actifs de l'électrolyte à la masse de l'anode qui doit être encore dissoute augmente-t-elle rapidement, mais d'autre part plus les produits de l'électrolyse qui prennent naissance sur la surface encore active de l'anode peuvent s'éloigner lentement et plus il se produit facilement sous la couche de soufre des substances empêchant l'uniformité de la concentration, et donnant lieu à des actions électromotrices contraires, gênantes et coûteuses.

Il va sans dire que la quantité et le caractère chimique des métaux étrangers existant encore en assez grande quantité dans les mattes plus pauvres en cuivre jouent un certain rôle dans la formation de ces combinaisons gênantes (par exemple le peroxyde de plomb). En remplissant les conditions préalables trouvées et qui vont être immédiatement exposées, pour le traitement électrolytique des mattes de cuivre, on supprime en même temps ces inconvénients sans qu'il soit nécessaire de prendre des mesures particulières; c'est pourquoi il n'en sera plus fait mention spéciale dans ce qui va suivre.

Les inventeurs ont trouvé que l'on pouvait supprimer les difficultés qui s'opposent jusqu'à présent à l'électrolyse des mattes cuivreuses lorsque l'on fond la matte jusqu'à obtenir une concentration en cuivre voisine de 80 p. 100 par les procédés connus au four à réverbère ou au convertisseur et de préférence par ce dernier moyen, de manière à obtenir des plaques ou autres masses appropriées et lorsque l'on électro-

lyse lesdites plaques comme anodes dans un électrolyte consistant en une lessive acide de sulfate de cuivre avec de la tôle de cuivre pur comme cathode.

En pratique une concentration de 78 p. 100 de cuivre suffit déjà. Mais au-dessous de cette concentration les difficultés que l'on observe dans presque tous les essais antérieurs avec des mattes plus pauvres, augmentent dans des proportions plus considérables, qu'une matte d'une teneur en cuivre de 72 p. 100 peut être déjà considérée comme étant difficilement susceptible d'être électrolysée, ainsi que les mattes employées précédemment à Stolberg qui ne contenaient que 15 à 20 p. 100 de cuivre. On ne saurait conseiller de concentrer les mattes au-dessus d'une teneur de 80 p. 100 en raison de la séparation croissante de cuivre qui a lieu pendant la concentration; on se rapproche alors des phases de la fabrication du cuivre brut (cuivre noir).

Les limites fixées par cette invention en ce qui concerne la possibilité du traitement électrolytique direct de la matte de cuivre se trouvent donc au-dessus d'un pourcentage de 72 p. 100 allant jusqu'à 80 p. 100 et, lorsque l'on veut limiter autant que possible, lors de la fonte de concentration de la matte, la séparation de cuivre en fonds, jusqu'à un pourcentage moyen de 78 p. 100.

Comme on le sait l'on peut pousser la concentration des mattes de cuivre au delà de 80 p. 100, mais il se produit déjà une séparation de cuivre en grande quantité, de sorte que lors de la coulée du métal concentré pour former des anodes, on obtient des mélanges de sulfure de cuivre avec du cuivre précipité à l'état métallique et des alliages des deux qui peuvent évidemment être aussi électrolysés. Le cuivre métallique contenu dans la matte n'empêche pas l'électrolyse mais il faut considérer qu'une concentration s'élevant au-dessus de 80 p. 100 en cuivre augmente les frais du travail préparatoire sans entraîner des avantages correspondants.

Si l'on électrolyse une matte de 70 à 80 p. 100 en cuivre par un courant d'une densité d'environ 50 ampères par mètre carré de surface d'anode ou de cathode, la tension du bain entre l'anode et la cathode reste, même après le dépôt de couches assez épaisses de soufre, pour la plupart du temps inférieure à un volt à la température ordinaire et la lessive ayant l'agitation habituelle.

Les enlèvements des dépôts de soufre sur l'anode pendant l'électrolyse et leur fréquence dépendront essentiellement des conditions locales de travail, en particulier de l'élévation des salaires et du prix de la

force. Sur ce point il n'est pas possible de donner des règles générales.

Les croûtes ou couches de cuivre et de soufre enlevées des anodes et qui restent finalement comme résidus peuvent être rendues utilisables en lessivant tout d'abord le soufre par ses dissolvants bien connus ou en le fondant (par exemple d'après le procédé Schaffner sous l'eau et sous pression de vapeur ainsi qu'il est décrit dans l'ouvrage de Lunge, *Soda industrie*, 2^e édition, II^e volume, pages 733, 735), ou encore en le transformant d'après les méthodes connues en des combinaisons connues de soufre (par exemple l'acide sulfurique).

Le résidu qui reste après l'un quelconque des procédés servant à enlever le soufre, résidu qui peut contenir encore des sous-sulfures non décomposés, et d'autres combinaisons d'éléments qui existaient dans la matte et même aussi des métaux (comme par exemple le cuivre et les métaux précieux), est transformé le cas échéant en sulfate de cuivre ou en métaux précieux, comme on le fait pour les boues des anodes des raffineries de cuivre. Le nickel qui pouvait avoir existé dans la matte et les autres métaux de ce groupe passent dans la dissolution, mais ne vont pas à la cathode; on les extrait lorsqu'il s'en est amassé une quantité suffisante dans l'électrolyte par le procédé de traitement connu des électrolytes impurs provenant du raffinage du cuivre ou par le procédé de séparation du cuivre et du nickel.

Les avantages techniques ou économiques qui résultent du mode opératoire décrit ci-dessus sont les suivants :

Suppression du travail provenant de la fonte des mattes concentrées de cuivre (Spurstein) en cuivre brut, c'est-à-dire obtention directe du cuivre électrolytique en partant de Spurstein riche.

Suppression du dégagement des gaz difficilement utilisables et exerçant une action nocive sur la végétation des environs des établissements métallurgiques.

Obtention de la plus grande partie du soufre combiné dans la matte aux métaux sous forme de soufre ou sous forme de combinaisons soufrées d'une vente avantageuse.

358.635. — Procédé pour calfater le bois, pour l'imprégner ou le teindre.

Par G. KRON.

La présente invention concerne un procédé pour, lorsqu'on veut imprégner et teindre du bois au

moyen d'un liquide qu'on injecte à l'extrémité du tronc ou de la pièce de bois à traiter et dans la direction de son axe, obtenir, entre le tronc et le réservoir qui entoure l'extrémité mentionnée, une étanchéité complète. Entre autres moyens, on a employé jusqu'à présent dans ce but un anneau souple en caoutchouc ou en une autre matière appropriée, qu'on place autour de l'extrémité du tronc; on n'atteint cependant jamais ainsi une étanchéité parfaite, surtout quand le tronc est de section irrégulière. En outre, une telle matière ne peut pas être utilisée au cas où le liquide d'imbibition ou de teinture est à une température assez élevée, par exemple à environ 100 degrés centigrades.

D'après le procédé qui fait l'objet de la présente invention, on coule autour du tronc à colorer ou à injecter un anneau de matière vite solidifiable, par exemple du plomb fondu; en se solidifiant, cette matière forme un anneau de fermeture imperméable autour du tronc ou de la pièce de bois; et on peut alors la joindre d'une façon étanche au réservoir d'injection ou de teinture, de façon que le liquide ne peut suinter de ce réservoir ni le long de la paroi intérieure, ni le long de la paroi extérieure de l'anneau. La matière de cette bague peut être de nature variée, pourvu qu'elle soit capable de se solidifier en peu de temps autour du tronc. Si on doit l'utiliser avec des liquides à haute température, il faut naturellement qu'elle soit de nature à y convenir. Le plomb surtout remplit bien ce but.

L'invention consiste donc en un procédé de calfatage employé quand on veut injecter ou teindre des bois avant ou après équarrissage, et caractérisé par ce fait qu'on coule autour de la pièce de bois une bague d'une matière solidifiable et qu'on serre cette bague contre le bord ou contre la paroi du réservoir d'injection.

358.635. — Procédé de dévulcanisation du caoutchouc.

M. MORITZ KÖRNER.

Le problème d'enlever au caoutchouc vulcanisé la totalité du soufre sans influencer désavantageusement sa qualité n'a pas encore trouvé une solution absolument satisfaisante. Le présent procédé fait réaliser ce résultat de la manière la plus parfaite. Le procédé consiste en ce qu'on chauffe le caoutchouc vulcanisé, en présence de dissolvants du caoutchouc, tels que le toluol, le xylol, la benzine, etc., et sous pression, à une température élevée et qu'on fait en-

suite agir à chaud sur la dissolution ainsi obtenue, de l'eau ou de la vapeur d'eau, soit qu'on procède déjà au chauffage sous pression du caoutchouc avec les dissolvants de caoutchouc en présence d'eau ou de vapeur d'eau, soit qu'on chauffe ultérieurement avec de l'eau ou avec de la vapeur d'eau, de préférence sous pression, la dissolution de caoutchouc déjà séparée des matières inertes de chargement, etc.

Après la séparation mécanique de la couche aqueuse et de la dissolution de caoutchouc, on distille le dissolvant de cette dissolution, les deux constituants du caoutchouc vulcanisé, savoir le caoutchouc et le soufre, restant comme résidus séparés de cette distillation.

Le caoutchouc ainsi régénéré ne diffère nullement dans ses propriétés du caoutchouc naturel et il peut notamment être vulcanisé de nouveau comme ce dernier. Il se dissout avec facilité dans les dissolvants usuels et il conserve durablement cette propriété. Si l'on chauffe sous pression le caoutchouc vulcanisé avec les dissolvants en l'absence d'eau ou de vapeur d'eau et si, après avoir opéré en absence d'eau ou de vapeur d'eau, on ne procède pas au traitement ultérieur à chaud de la dissolution de caoutchouc par l'eau ou par la vapeur d'eau, on obtient un produit de moindre valeur que celui obtenu par l'application du présent procédé, parce qu'il se dissout moins facilement dans les dissolvants usuels et parce que sa solubilité dans ces dissolvants diminue peu à peu.

1° 100 kilogrammes de chambres à air usées et 500 kilogrammes de benzol (ou de toluol ou de xylol) sont chauffés pendant 10 heures en vase clos à une température de 130 à 150° C.; la dissolution obtenue est ensuite chauffée, avec 50 kilogrammes d'eau, durant 5 heures en vase clos, à une température de 130° C., puis on distille la dissolution de caoutchouc;

2° 100 kilogrammes de chambres à air, 500 kilogrammes de benzol (ou de toluol ou de xylol) et 50 kilogrammes d'eau sont chauffés pendant 10 heures en vase clos à une température de 130 à 150° C. La dissolution obtenue est débarrassée du dissolvant par une opération appropriée.

357.912. — Matière colorante pour encres d'imprimerie et son mode de fabrication.

PAR M. PETER FIREMAN.

On sait que les encres d'imprimerie noires con-

sistent essentiellement en deux constituants; un véhicule huileux et une matière colorante noire.

Le défaut d'uniformité des propriétés physiques du noir de charbon (connu sous divers noms, tels que noir de fumée, noir végétal, etc.) qui constitue la matière colorante universellement employée dans les encres d'imprimerie noires et l'incertitude, qui en résulte, dans la qualité de ces encres constituent un obstacle considérable à la mise sur le marché d'une bonne encre, de prix modéré.

Dans l'encre ci-après décrite, on obvie dans une large mesure, à ces inconvénients en remplaçant le noir de charbon par un produit, ou matière colorante, complexe fait d'oxyde ferro-ferrique magnétique, noir précipité, préparé par un nouveau procédé. La fabrication industrielle régulière de cette matière colorante (qui, si on l'a jamais produite jusqu'ici, était le résultat d'un accident) constitue l'objet principal de l'invention. On commence par prendre un sel ferreux que l'on dissout d'abord dans l'eau, de manière à obtenir une solution plutôt diluée. Les liqueurs ferreuses provenant du décapage de la tôle de fer, etc., conviennent parfaitement à cet usage. La solution, contenue dans un bac, est ensuite précipitée complètement, d'un seul coup, à froid, par du carbonate de soude que l'on y ajoute légèrement en excès. On peut également, si on le préfère, obtenir la précipitation avec de la soude caustique ou quelque autre hydroxyde, ou carbonate soluble. Immédiatement après qu'on a commencé l'adjonction de l'agent précipitant, on chauffe et on introduit dans la masse un rapide courant d'air qui mélange plus énergiquement le liquide et précipité. L'air est injecté au fond du bac et, en sortant du tuyau d'amenée par un nombre considérable de trous, il se divise en de nombreux jets ou courants. On règle la chaleur de façon que la température s'élève entre 80 et 90° C. Dans ces conditions, le carbonate, ou hydroxyde, ferreux précipité s'oxyde très rapidement. On termine l'opération en amenant la liqueur, après avoir interrompu la soufflerie d'air, au point d'ébullition et en la maintenant pendant quelques minutes à cette température.

L'oxydation est accompagnée par certains changements dans l'aspect du mélange que contient le bac ou cuve. Le précipité, qui était tout d'abord vert clair, devient rapidement de plus en plus sombre ce qui fait que le mélange tout entier, après avoir rapidement passé par les différentes teintes du gris et du bleu, devient bientôt d'un noir brun foncé. Des échantillons, prélevés de temps à autre

et étalés sur de la porcelaine, sont, dans les premières phases de l'opération, verts, puis bleus, puis bruns et, dans les phases finales, ils sont d'un noir brun foncé.

La très importante question qui se pose alors est la suivante. Quand l'admission d'air doit-elle être interrompue? Tant que cette question est restée indéterminée, bien des expériences de l'inventeur ont manqué et ce n'est qu'occasionnellement, à de longs intervalles, qu'on obtenait d'une manière inespérée un produit satisfaisant. Finalement, l'inventeur conçut l'idée d'analyser le produit aux diverses phases du procédé, en essayant néanmoins de déterminer non pas les quantités absolues de ses constituant, ce qui était impossible (puisque dans ce but il aurait été nécessaire de commencer avec un échantillon pesé, dont la préparation aurait impliqué son lavage, sa filtration est son séchage, opérations pendant lesquelles il subit de grands changements), mais seulement leurs proportions relatives. Pour cela, on prend un échantillon à une phase déterminée d'oxydation, on le dissout dans l'acide sulfurique dilué et on détermine le fer, ferreux et ferrique, par tirage au moyen de permanganate de potassium, à la manière ordinaire.

A l'aide de cette méthode analytique, l'inventeur trouva bientôt que, peu importe la phase d'oxydation à laquelle la soufflerie ou injection d'air est arrêtée, le produit continue à subir l'oxydation, dans une très large mesure, pendant la filtration le lavage et le séchage subséquents, surtout pendant le séchage, même s'il est porté à des températures n'excédant pas 60° C. Ceci expliquait pourquoi un produit, d'un noir fin immédiatement après l'oxydation dans le bac ou cuve de précipitation, devenait brun rougeâtre en séchant. C'est que l'oxydation par le courant d'air dans le bac ou cuve avait été poussée trop loin. D'un autre côté, en cas d'oxydation insuffisante, c'est-à-dire dans le cas où on arrêta trop tôt l'oxydation par le courant d'air, le produit tournait au brun rouilleux pendant le lavage et plus encore pendant le séchage, l'oxydation tendant dans ce cas à la formation d'un composé ferrique plutôt que d'un composé ferro-ferrique. La méthode analytique expliquait également pourquoi un produit n'ayant pas une bonne couleur noire dans le bac de précipitation pouvait donner une bonne matière colorante à la fin cela signifiait que l'oxydation, dans ce cas, était suffisamment avancée pour éviter la tendance à former le composé ferrique brun rouilleux et n'était cependant pas trop avancée

pour dépasser la phase de la matière colorante ferro-ferrique noire, en absorbant à nouveau de l'oxygène en séchant; cela impliquait que le produit subissait pendant le séchage une sorte de maturation.

En somme, il devenait évident que ce n'était que lorsqu'on ne laissait pas l'oxydation, par le courant d'air dans le bac ou cuve de précipitation, tomber au-dessous de, ou dépasser, certaines limites plus ou moins étroites qu'il était possible, mais alors avec certitude, d'obtenir l'oxyde ferro-ferrique noir voulu. Ces limites sont ainsi définies : le rapport du fer ferreux au fer ferrique dans le précipité oxydé dans la cuve ou bac doit être de : 1 : 0,8 à 1 : 1. Alors, la matière colorante, après séchage, sera parfaite et contiendra le fer ferreux et le fer ferrique dans le rapport de 1 : 2,3 à 1 : 3.

Bien que ces valeurs indiquent les conditions exactes pour la production de la matière colorante en question, elles ne doivent pas être considérées trop strictement, et on peut s'en écarter un peu sans hasarder le résultat. Toutefois, il convient d'assister sur ce fait que les valeurs susindiquées sont bonnes dans la pratique, à la condition que le séchage s'effectue à une température d'environ 60° C., à l'air libre.

On a vu que l'oxyde ferro-ferrique subit considérablement plus d'oxydation pendant le séchage que dans son traitement, dans la cuve de précipitation, par le courant d'air. Il est néanmoins évident que si l'on peut modérer, ou empêcher entièrement, l'oxydation pendant le séchage, on peut permettre à une partie plus considérable de cette oxydation d'être accomplie par le courant d'air dans la cuve de précipitation. De plus, puisque ce dernier mode d'oxydation est beaucoup plus facile à contrôler que l'oxydation dans l'air pendant le séchage, il semblait avantageux d'effectuer le séchage à l'abri plus ou moins complet de l'air. Guidé par ces considérations, l'inventeur a adopté un certain nombre de modes différents de séchage dans lesquels la dessiccation se fait soit pratiquement tout à fait à l'abri de l'air-soit en présence d'une quantité très limitée d'air.

Le meilleur mode de séchage à adopter est le suivant : on place le précipité, lavé et pressé, dans un cylindre en fer clos, pourvu d'un tube auquel est attaché une valve permettant à la vapeur d'eau de s'échapper, mais empêchant l'air d'entrer. On enferme ce cylindre dans un autre cylindre plus grand, et on effectue le chauffage en faisant passer de la vapeur entre les deux cylindres. En faisant

usage de vapeur surchauffée, on peut maintenir facilement une température de 150° C., ou même davantage. Dans ces conditions, la matière colorante sèche rapidement, et pratiquement sans oxydation. On obtient facilement, de cette façon, une belle matière colorante noire dont la composition ne s'écarte pas beaucoup de celle de l'oxyde magnétique minéral. Pour arriver à ce résultat, on laisse le produit soumis à l'oxydation par le courant d'air dans la cuve de précipitation jusqu'à ce que le rapport du fer ferreux au fer ferrique approche très près de 1 : 2.

On obtient également de très bons résultats en séchant dans une chambre d'où l'air a été évacué par une pompe à vide. Le degré de vide n'a pas besoin d'être poussé très loin pour empêcher efficacement l'oxydation. Là aussi, l'oxydation par le courant d'air dans la cuve de précipitation peut être prolongée jusqu'à ce que le rapport du fer ferreux au fer ferrique ne soit pas éloigné de 1 : 2.

L'inventeur a fait usage d'autres modes de séchage qui peuvent être parfois avantageux ; mais, dans tous les cas, le degré d'oxydation permise (dans la cuve de précipitation, par le courant d'air) avant le séchage doit être déterminé par le degré d'oxydation inévitable dans le procédé de séchage adopté.

On peut dire, en outre, que dans l'oxydation du précipité solide dans la cuve, on insuffle de l'air jusqu'à ce qu'on juge, d'après la couleur et l'aspect général, que l'oxydation a été poussée suffisamment loin (et avec quelques expériences concurremment avec l'analyse, ce point peut être fixé avec une certitude suffisante), après quoi on interrompt l'opération et on analyse un échantillon final. Cette analyse n'a pas besoin de prendre en tout plus de dix minutes et, suivant les valeurs obtenues, on continue l'oxydation ou on l'arrête. On procède à la filtration et au lavage d'une manière quelconque.

L'oxyde ferro-ferrique magnétique, précipité, préparé par le procédé décrit ci-dessus, possède une bonne couleur noire très permanente et il présente, à cet égard, la meilleure qualité quand il a été préparé de façon à contenir du fer ferreux et du fer ferrique dans le rapport de 1 : 2 à 1 : 2,5.

Le directeur gérant : Bernard TIGNOL.

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