

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° 496

TOME XVII

AVRIL 1906

Les résines exotiques ⁽¹⁾

Par M. CH. COFFIGNIER

Résines tendres. — Bien connues depuis longtemps, les caractères de ces résines sont décrits de façon si contradictoires par les différents auteurs, que nous avons cru nécessaire de reprendre entièrement la question. Nous indiquons les caractères que nous avons reconnus (2).

Damar. — Quantité de types ont été décrits par Guibouri. Les variétés commerciales que l'on rencontre sont : le damar de Batavia, le damar Padang et le damar Pontianak.

Résine parfaitement blanche, morceaux mamelonnés, se réduisant facilement en poussière par simple pression entre les doigts. Les plus gros morceaux atteignent la grosseur d'une noix.

Les chiffres suivants s'appliquent à la variété de Batavia.

D ₁₄	1.031
Point de fusion	100°
Chiffre de l'acide	35,5
Indice de Köttstorfer	39,2

Action des dissolvants :

(1) Communication faite au premier Congrès d'agronomie coloniale, Paris, juin 1905. Voir le numéro de mars de la *Revue*.

(2) Ch. Coffignier. Sur la solubilité de quelques résines tendres. *Bull. Soc. Chim.*, t. XXVII, p. 549, 1902.

Insoluble p. 100

Alcool éthylique	28,60
— amylique	12,40
Ether sulfurique	3,80
Acétate d'amylo	2,80

L'essence de térébenthine, le chloroforme, la benzine, le tétrachlorure de carbone, dissolvent entièrement le damar.

Mastic. — Produit du lentisque, obtenu par incisions sur le tronc, le suc se résinifiant à l'air. Larmes arrondies, petites, jaune pâle et brillantes. L'île de Chio produit la qualité la plus appréciée.

D ₁₄	1.057
Point de fusion	95°
Chiffre de l'acide	63,1
Indice de Köttstorfer	70,1

Action des dissolvants :

Insoluble p. 100

Alcool éthylique	36,20
Acétone	9,50

Tous les autres dissolvants indiqués pour le damar donnent une dissolution complète.

Sandaraque. — Produit d'exsudation du *Thuya articulata*, arbre du nord et de l'est de l'Afrique et du nord de l'Amérique. Larmes allongées, jaune pâle, provenant surtout de l'Algérie et du Maroc. Cassée sous la dent, la sandaraque ne change pas ; pour le mastic, au contraire, les morceaux se soudent.

D ₁₄	1.073
Point de fusion	145°
Chiffre de l'acide	139,7
Indice de Köttstorfer	154,3
Action des dissolvants :	
	Insoluble p. 100
Essence de térébenthine	73,00
Chloroforme	56,00
Benzine	67,40
Tétrachlorure de carbone	79,00

soluble dans les autres dissolvants.

Gommes-laques. — On connaît deux gommes-laques : celle des Indes et celle de Madagascar ; mais on ne trouve que la première dans le commerce.

La gomme-laque des Indes, vendue en bâtons, en grains ou en écailles est produite par la femelle d'un insecte (*coccus lacca*). Elle contient de la cire, une résine, une matière colorante et du gluten.

M. Gascard (1) a étudié la cire et la résine de la gomme-laque des Indes. Il a montré que la cire était constituée par les éthers mélistique, cérotique, oléique et palmitique de l'alcool myricique pour 50 p. 100 environ et autant d'alcool myricique libre.

La gomme-laque de Madagascar se présente sous un tout autre aspect. Morceaux ovoïdes, traversés par des morceaux de branches, peu volumineux. De Flacourt avait signalé cette résine comme étant produite « par une espèce de fourmis ». Les colons de Madagascar appellent encore à l'heure actuelle cette gomme laque : *œufs de fourmis de Madagascar*. Comme la gomme-laque des Indes, elle est produite par une cochenille. Voici la composition qu'en donne M. Gascard.

Résines solubles dans l'alcool froid	52,5	p. 100.
Cire soluble dans l'alcool chaud	28,25	—
Produit soluble dans la benzine chaude	13,00	—
Débris d'insectes	4,00	—
Pertes	2,25	—
	100,00	—

Sur un échantillon qui nous a été envoyé de Madagascar, nous avons trouvé, après avoir enlevé les tiges de bois :

Résines solubles dans l'alcool froid	51,60	p. 100.
Cire soluble dans l'alcool chaud	35,70	—
Débris d'insectes	8,00	—
Pertes	4,70	—
	100,00	—

(1) Contribution à l'étude des gommes-laques des Indes et de Madagascar. Thèse Ecole supérieure de Pharmacie, 1893.

Les résines nous ont donné une dissolution alcoolique ayant les propriétés des vernis à la gomme-laque.

D'après M. Gascard, la résine de la gomme-laque de Madagascar renferme des acides azotés et un peu d'acide formique. Dans la cire, il y a de l'alcool cérylique éthérifié par l'acide formique, et surtout par des acides azotés, que l'on rencontre aussi à l'état de liberté.

Nous résumons dans le tableau suivant, l'action des principaux dissolvants sur les résines tendres.

	Insoluble p. 100		
	Damar	Mastic	Sandaraque
Alcool éthylique	28,60	36,20	soluble.
— amylique	12,40	soluble.	soluble.
Ether sulfurique	3,80	soluble.	soluble.
Acétate d'amyle	2,80	soluble.	soluble.
Acétone	soluble.	9,50	soluble.
Essence de térébenthine	soluble.	soluble.	73,60
Chloroforme	soluble.	soluble.	56,00
Benzine	soluble.	soluble.	67,40
Tétrachlorure de carbone	soluble.	soluble.	79,00

Accroïdes. — Les accroïdes, variétés jaune et rouge, proviennent d'Australie. Base de beaucoup de vernis à l'alcool. Morceaux volumineux et caverneux pour l'accroïde jaune ; petits morceaux et poussière pour l'accroïde rouge. Solubles en entier dans l'alcool mais en laissant un résidu d'impuretés assez considérable.

Résines kauri et manille. — *Kauri.* — Résine fossile, provenant de la Nouvelle-Zélande, employée depuis soixante-dix ans à peine. On la trouve à peu de profondeur du sol, en morceaux souvent très volumineux puisque certains d'eux pèsent de 50 à 100 kilogrammes. La couleur varie du brun sombre au jaune pâle, presque blanc. Les vendeurs grattent les morceaux pour faire les belles qualités. Commercialement on offre la *kauri ordinaire*, la *kauri brune* et la *kauri busch*. Cette dernière, à morceaux allongés et mamelonnés, est bien inférieure comme qualité.

On pense que les arbres à pins actuels de la Nouvelle-Zélande donnent une résine qui deviendra, par un long séjour dans le sol, comparable à la kauri vendue actuellement.

	A	B
Densité	?	1,006 à 1,025
Point de fusion	150°	160°
Chiffre de l'acide	51,8 à 63	77,3 à 81,3
Indice de Köttstorfer	77,4 à 128,8	89,6 à 98,1

L'alcool bouillant arrive à dissoudre 65 p. 100 de kauri.

Manille. — Les copals de Manille sont les résines fossiles de l'Asie. Singapour, dans la presqu'île de

Malacca, Bornéo, île de la Malaisie et Macassar, ville des îles Célèbes, dans la Malaisie hollandaise, sont les trois principaux centres de production. On divise les qualités en : *manille dure*, *manille demi-dure*, *manille friable*.

Les manilles dures et demi-dures se rencontreraient à l'état fossile dans des carrières. Les manilles friables seraient récoltées par saignées d'un arbre du genre *Hymenaea*. Bornéo fournit les manilles les plus dures et Macassar les moins estimées. Morceaux volumineux, dont la couleur varie du blanc mat au brun foncé : opaques et laiteux ou à éclat vitreux.

	A		B	
	Dure	Demi-dure	Dure	Demi-dure
Densité	?	?	1,074	1,047
Point de fusion . .	145°	?	135°	110°
Chiffre de l'acide .	141,4		161,3 à 163	152,4 à 154,7
Indice de Kottstorfer	176,7		168,3 à 173,9	151,4

Selon la dureté de la résine, on peut dissoudre, à l'ébullition dans l'alcool, 75 à 90 p. 100. Les variétés friables sont entièrement solubles dans l'alcool.

Pontianak. — Cet état de l'île de Bornéo envoie sur le marché, depuis quelques années, un copal portant son nom, ayant tout à fait l'aspect de la kauri et de la manille. Il paraît supérieur au copal de Manille et inférieur à la kauri. Morceaux volumineux ou chips sont utilisés et les résultats obtenus permettent de prévoir un écoulement facile de cette variété.

Divers. — A côté des résines proprement dites, il convient de citer quelques oléo-résines ou gommes-résines dont on fait encore usage.

Elémis. — Oléo-résines de consistance plus ou moins molle, de couleur variant du blanc au jaune foncé, souillées par des débris végétaux. Durcissant avec le temps. Les principales variétés sont : l'*élémi du Mexique*, l'*élémi de Manille*, l'*élémi du Brésil*.

Composition d'après Bonastre :

Partie soluble dans l'alcool (gomme) . . .	60
— insoluble — (élémine) . . .	24
Essence	12,50
Extrait amer	2
Impuretés	1,50

Thus ou gomme scrape. — C'est le galipot du pin d'Amérique. Blanche ou légèrement teintée en jaune verdâtre. Intéressante car elle donne avec l'essence du vernis ne durcissant pas les couleurs au plomb.

Aramy. — Elémi solidifiée de Madagascar. Morceaux volumineux, tendres, blanc ou jaune peu foncé. Comme la thus, l'aramy, soluble dans l'essence de térébenthine, donne des vernis pouvant étendre les couleurs au plomb.

L'essence de térébenthine, l'alcool éthylique, l'alcool amylique, le chloroforme, la benzine et l'éther, dissolvent complètement les élémis. L'acétone les dissout également à chaud par une ébullition prolongée, mais on constate à froid un léger dépôt.

	Divers auteurs	Déterminés
Densité	1,018 à 1,083	1,021
Chiffre de l'acide . .	22,2	26,2
Indice de Kottstorfer .	24,5	56

Le *benjoin* et le *liquidambar* sont des baumes qu'utilise parfois l'industrie des vernis à l'alcool.

L'*oliban* est une gomme-résine très peu employée.

La *gomme-gutte*, le *sang-dragon* et l'*aloès*, sont utilisés surtout comme colorants.

II. — COMMERCE DES RESINES

L'importance commerciale du marché des résines est indiscutable ; les centres commerciaux les plus importants sont : Londres, Hambourg et Amsterdam. Notre port du Havre reçoit beaucoup de Manille et un peu de Madagascar.

Pour fixer les idées, non pas sur l'importance mondiale de la vente des résines exotiques, mais tout au moins sur le mouvement européen, nous avons réuni en deux tableaux les mouvements sur les marchés de Londres et de Hambourg, pendant ces dernières années. Ces tableaux ont été faits à l'aide de documents fournis par les maisons Watts de Londres et Grossmann de Hambourg que nous sommes heureux de remercier ici pour l'amabilité avec laquelle elles nous ont fourni ces statistiques.

Il ne faut d'ailleurs voir dans ces chiffres que des renseignements généraux où des erreurs ont certainement pu se glisser.

MARCHÉ DE LONDRES

	Manille et copals divers	
	Importations	Ventes
Année 1900.	3.167.280 kilogram.	3.155.310 kilogram.
— 1901.	4.700.070 —	3.644.640 —
— 1902.	4.267.980 —	4.634.730 —
— 1903.	6.113.340 —	5.886.090 —
— 1904.	4.595.580 —	5.816.880 —

	Kauri	
	Importations	Ventes
Année 1900.	4.597.320 kilogram.	4.449.930 kilogram.
— 1901.	4.113.330 —	4.344.870 —
— 1902.	4.103.130 —	4.474.860 —
— 1903.	4.550.910 —	4.353.540 —
— 1904.	4.162.290 —	4.281.120 —

		Damar	
		Importations	Ventes
Année 1900.		457.200 kilogram.	435.300 kilogram.
— 1901.		241.900 —	367.600 —
— 1902.		298.600 —	404.000 —
— 1903.		410.700 —	397.300 —
— 1904.		451.400 —	464.700 —
MARCHÉ DE HAMBOURG (IMPORTATIONS)			
		Copals divers	
Année 1900		1.979.000 kilogram.	
— 1901		1.761.700 —	
— 1902		2.002.900 —	
— 1903		2.255.900 —	
		Damar	
Année 1900		355.900 kilogram.	
— 1901		346.700 —	
— 1902		407.300 —	
— 1903		531.400 —	
		Sandaraque	
Année 1900		466.500 kilogram.	
— 1901		457.100 —	
— 1902		403.900 —	
— 1903		453.200 —	

Il était intéressant de savoir comment se répartit la vente des différentes variétés. Cette question, posée à différentes maisons, n'a reçu de réponse que d'une seule, importante maison anglaise qui estime ainsi son écoulement annuel en France.

Manille dure et demi-dure.	100.000 kilogr. environ.	
— friable	40.000 —	
Pontianak	25.000 —	
Kauri	20.000 —	
Madagascar	6.000 —	
Zanzibar	4.000 —	
Benguela	10.000 —	
Angola	3.000 —	
Sierra-Leone	1.000 —	
Congo	20.000 —	
Brésil	3.000 —	
Damar	5.000 —	

On voit que les copals de Manille sont d'une vente très courante. Le bas prix relatif de ces résines explique l'importance des ventes. Voici, d'ailleurs, l'opinion que nous transmet un important négociant parisien : « Du reste, nos fabricants de vernis tendent à faire surtout du bon marché, ce à quoi ils n'arrivent qu'au détriment des matières premières employées par eux. Le copal de Madagascar étant d'un prix relativement élevé est par suite très délaissé par eux ».

Cette opinion d'un autre négociant parisien, montre pourtant tout l'intérêt du copal de notre colonie africaine : « Nous n'avons malheureusement pas de

relations directes avec des maisons exportant des gommages de nos colonies ; nous en cherchons, car nous pensons qu'il nous serait possible de donner de l'extension aux gommages provenant de Madagascar, ces gommages nous sont demandées de plusieurs côtés ». Les représentants des maisons anglaises estiment également le copal de Madagascar. « La gomme de Madagascar est une gomme très appréciée, mais plutôt rare et d'un emploi restreint... Les colonies françaises produisent donc des gommages, qui, au lieu d'être importés directement en France, s'en vont à l'étranger pour revenir après en France à un prix supérieur pour le fabricant. On pourrait supposer cela de la gomme dite Madagascar que Londres fournit en assez grande quantité. *Mais* ce qu'on offre à Londres comme Madagascar ne vient pas de la colonie française, *mais* de la côte est d'Afrique qu'on appelle Mombassa. »

Enfin, un autre représentant de maisons étrangères nous écrit : « Etant données les qualités reconnues des copals de Madagascar et de Zanzibar, il est incontestable que si le prix en était moins élevé, la vente en serait plus active encore ».

Il nous paraît donc bien démontré qu'il y a intérêt évident, devant des avis si semblables, à faire les efforts nécessaires pour que notre colonie de Madagascar envoie à la métropole tout ce qu'il sera possible de l'excellente résine qu'elle fournit. Ce que le Havre et Bordeaux offrent actuellement n'est rien comparativement à ce qui pourrait être fait.

L'organisation de nos moyens de transport dans nos colonies paraît être également une question de premier ordre ainsi qu'il semble résulter de l'opinion suivante : « Au Congo, les Belges, beaucoup mieux outillés que nous au point de vue transport, empêchent aisément, jusqu'à nouvel ordre, l'importation de la gomme qui se trouve dans notre colonie ».

A l'heure actuelle, la fabrication des vernis étant encore basée sur la pyrogénéation des résines, l'emploi de nouvelles variétés rencontre de nombreuses difficultés. L'ouvrier fondeur, habitué à certaines sortes, est souvent inhabile devant une nouvelle résine, et les insuccès signalés peuvent aussi bien provenir d'un manque de technique que de la valeur intrinsèque de la résine. Quand les travaux entrepris depuis de nombreuses années seront enfin couronnés de succès, quand l'opération de la fusion, qui abîme toujours même les plus belles espèces, sera supprimée, l'essai de toutes les résines entrera dans la pratique courante.

Au point de vue du développement de l'exploita-

tion de notre domaine colonial, il faut demander à nos colons s'occupant des résines de nous envoyer toujours un échantillon de plusieurs kilogrammes des résines nouvelles dont ils peuvent alimenter le marché. Quelques centaines de grammes sont adressées en pure perte, et c'est ainsi, malheureusement, qu'arrivent presque tous les types nouveaux.

Dans le même ordre d'idées, il faut aussi souhaiter à nos compatriotes de s'intéresser davantage aux questions d'ordre général relatives à leur commerce.

Nous avons posé des questions à huit maisons françaises, et trois seulement ont envoyé quelques renseignements sommaires. Les trois maisons étrangères auxquelles nous avons soumis le même questionnaire, nous ont répondu avec un empressement dont nous les remercions ici. Elles nous ont fourni tous les documents demandés, montrant ainsi l'intérêt qu'elles portent à la branche du commerce qu'elles exercent. Nous avons constaté avec regret qu'il n'en est pas de même pour nos compatriotes.

CONGRÈS DE CHIMIE DE LIÈGE

Sur le bleu d'outremer

Par R. LE MAITRE

Etablissement d'une méthode d'analyse

Ce qui frappe tout particulièrement l'attention lorsqu'on étudie les travaux de recherches faits sur le bleu d'outremer, c'est la déféctuosité des méthodes d'analyses.

Je crois avoir établi une méthode suffisamment rapide et qui répond aux desiderata exigés pour doser exactement tous les éléments simples contenus dans les matières d'outremer.

Voici, en principe, cette méthode :

Le bleu brut, tel qu'il sort des fours, est souillé entr'autres, de soufre et de sels de soude (sulfate). Il sera donc nécessaire de le débarrasser de ces corps.

5 gr. de bleu, dont on a déterminé l'humidité à 90 degrés centigrades, sont introduits dans un vase de Bohême avec 50 centimètres cubes d'eau chauffée à 40 degrés. On laisse en contact quelque temps avec le liquide; après avoir agité et délayé le bleu, on décante soigneusement sur un filtre taré préalablement, on lave encore avec 50 centimètres cubes d'eau à 40 degrés, on dessèche à l'étuve à 90 degrés et on pèse. On a ainsi le sulfate de soude libre dans le

bleu. Le filtre et son contenu sont ensuite introduits dans un extracteur Frésenius et épuisés au sulfure de carbone: on a ainsi le soufre libre comme résidu. Dès lors, nous avons l'outremer resté dans le filtre, épuisé successivement par l'eau et le sulfure de carbone, à l'état à peu près pur,

Dans un creuset en nickel on fait fondre un mélange de 4 gr. de soude caustique et d'un gramme de chlorate de sodium. Lorsque la masse est fondue, on y projette avec précaution 1 gramme exactement pesé de l'outremer que nous avons purifié successivement par l'eau et le sulfure de carbone.

Instantanément, la matière est décomposée; en effet, nous savons que le bleu est une combinaison contenant les éléments: silice, alumine, soufre, sodium. Ces éléments se combinent à la soude, le soufre donnant des sulfates, l'alumine des aluminates, la silice, des silicates. Après dix minutes de désagrégation, on laisse refroidir la masse, puis on la reprend par de l'eau bouillante. Tout se dissout, excepté l'hydrate ferrique formé qui constitue une des impuretés du bleu. On filtre à la liqueur alcaline. on lave le précipité d'hydrate de fer à l'eau bouillante en recueillant les eaux de lavage, on calcine et on pèse. On a ainsi le fer contenu dans l'outremer.

La liqueur alcaline et les eaux de lavage sont introduites dans une capsule, acidifiées avec précaution par l'acide chlorhydrique bromé et évaporées à siccité. Le résidu sec est repris par de l'acide chlorhydrique et de l'eau bouillante; la silice est restée insolubilisée, on la filtre, lave, calcine et pèse. On a ainsi la silice totale de l'outremer.

Le filtrat est porté à 500 centimètres cubes dans un ballon jaugé, on prélève de ce liquide :

1° Une prise de 100 centimètres cubes dans laquelle on dose le soufre total par le chlorure de baryum; le précipité de sulfate de baryte obtenu est filtré, desséché, calciné et pesé avec les précautions habituelles; 2° Dans une autre prise de 100 centimètres cubes on précipite l'alumine à l'état d'hydrate par l'ammoniaque en présence de chlorure d'ammonium. On filtre, calcine et pèse. De cette façon, nous avons dosé dans l'outremer: la silice, l'alumine, le soufre et le fer (le fer comme impureté).

Dès lors, il ne reste plus à doser dans l'outremer que le sodium; pour cela, deux grammes et demi du bleu purifié sont attaqués dans une fiole conique d'Iéna par de l'acide chlorhydrique et du brome. On évapore à sec. Le résidu est repris par un peu d'acide chlorhydrique et de l'eau bouillante (200 centimètres cubes). On filtre au-dessus d'un ballon de

500 centimètres cubes, lave soigneusement à l'eau bouillante, ajoute 15 centimètres cubes d'ammoniaque et 15 centimètres cubes de carbonate d'ammoniaque ou d'acétate d'ammoniaque après avoir neutralisé la liqueur par l'ammoniaque (Précipitation basique de l'alumine et du fer). On affleure à 500, filtre et dans le filtrat on prélève 100 centimètres cubes qu'on évapore dans une capsule en platine tarée, en présence d'acide sulfurique. Ainsi on dose la soude à l'état de sulfate de soude. Cette méthode permet de doser exactement dans l'outremer : la silice, l'alumine, le soufre et la soude entrés en réaction dans les fours.

Essai dans le but de démontrer que le bleu d'outremer n'est pas un corps uniforme, mais bien un mélange de corps différents contenant les mêmes éléments Si — Al — S — NaO, mais avec des exposants différents.

Le corps sera d'autant plus bleu (bleu foncé) qu'il sera plus sulfuré et moins oxygéné. L'oxydation graduelle de ce bleu foncé donnera successivement un vert bleuâtre, un vert grisâtre, un gris, un blanc qui, par une oxydation à haute température, deviendra rose, puis rouge-orange, quelquefois brun. Tous ces corps renferment toujours la silice, l'alumine, le soufre, le sodium et l'oxygène à l'état combiné.

Ceci peut être prouvé expérimentalement : en effet, si d'abord on étudie l'action des solutions caustiques sur le bleu d'outremer commercial, nous le voyons passer en dissolution lente dans les réactifs, les combinaisons les plus sulfurées et les moins oxygénées se dissolvant d'abord.

Nous avons pesé 1 gramme de bleu d'outremer, de qualité supérieure et sortant des fours ; nous l'avons placé dans un matras en présence de 50 centimètres cubes d'une solution de potasse caustique à 10 0/0 ; nous l'avons maintenu à une température de 80°. La matière, primitivement d'un beau bleu marin était, au bout de cinq heures, devenue d'un gris bleuâtre. La solution caustique était restée parfaitement limpide et avait pris une teinte verdâtre. Décantée et analysée, elle renfermait en dissolution les éléments : silice, alumine, soufre. Celui-ci en proportions assez considérables, mais non exagérées.

Au bout d'un jour de contact d'un gramme de bleu d'outremer avec 50 centimètres cubes de solution caustique à 10 0/0, j'ai obtenu un résidu de 35 centigrammes d'une poudre blanche, qui, à part la teinte, avait toutes les propriétés, entr'autres la ténuité du bleu d'outremer primitif soumis à l'analyse après

lavage ; cette matière blanche renfermait encore les éléments : silice, alumine, sodium, soufre et oxygène.

— Le soufre en quantité peu considérable, mais encore notable.

Je ferai remarquer que, par cette attaque caustique, je n'ai pas enlevé le soufre uniquement en laissant un reste constitué par de la silice et de l'alumine (kaolin), parce qu'alors il n'y aurait plus eu de traces de soufre dans notre résidu. Or, attaqué par l'acide chlorhydrique, il se dégageait de l'hydrogène sulfuré mélangé d'acide sulfureux.

D'autre part, le bleu étant un composé déterminé aurait donné par décomposition : des silicates de soude, des aluminates de soude et des sulfures, corps parfaitement solubles dans l'eau.

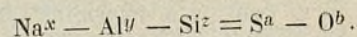
Si notre matière première avait été composée exclusivement de bleu, nous aurions eu une dissolution complète.

Donc, de deux choses l'une : ou bien le résidu est constitué par de la silice ou du kaolin non entrés en réaction dans les fours, ou bien par du blanc d'outremer. Si c'est du kaolin ou de la silice, alors pourquoi contient-il encore du soufre à l'état de combinaison insoluble dans les alcalis (assez rare) et comment admettre que ces corps ne soient pas entrés en réaction durant la fabrication, étant donné l'excès de soufre que l'on emploie ?

Il faut donc admettre que c'est un composé formé en même temps que le bleu dans les fours. D'ailleurs je ne puis concevoir que dans une pareille désagrégation où les corps n'entrent même pas en fusion, il se forme un corps unique en présence d'éléments si dissemblables.

D'autre part, ayant placé 5 gr. de ce blanc d'outremer dans un mortier, et ayant ajouté 1 gr. de bleu très fort, j'ai trituré la masse et obtenu un bleu-de-ciel comme on en obtient souvent dans les fours ; et aucune méthode physique ne permettait de séparer le bleu du blanc.

Donc, je crois pouvoir avancer que l'outremer est un mélange complexe de différents corps de la formule :



Les exposants a et b croissant ou décroissant en sens inverse l'un de l'autre, l'exposant a donnant une teinte plus ou moins foncée en raison directe de son chiffre et une vitesse de solubilité plus grande dans les alcalis.

REMARQUE. — L'action des agents caustiques, tels la soude et la potasse sur le bleu d'outremer, est telle qu'une solution au millième les dissout.

L'analyse du caoutchouc brut

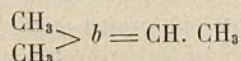
Par Jules JACOBSEN, docteur en sciences et docteur spécial en chimie, assistant de chimie analytique à l'Université de Liège.

Depuis que le caoutchouc atteint une importance toujours plus considérable dans l'industrie et que son usage se développe constamment à tel point que la production du caoutchouc brut ne suffit plus aux exigences industrielles, la partie chimique de ce produit a été prise en considération, malgré les formidables difficultés tant physiques que chimiques qu'on rencontre dans la manipulation de ce corps.

L'étude des produits de la décomposition pyrogénée du caoutchouc a été exposée par moi dans la réunion du mois de juin à la section de Liège de la Société chimique; je me borne ici à énumérer les principaux savants qui ont contribué à cette étude : Bernard, Beate et Enderby, Dumas, Chevallier, Adriani Grégori, Faraday, Himly, Dalton, Bouchardat, Greville Williams, Tilden, Wallach, Ipatier et Wittorf, Wolkor, Mokiewsky, Weber, Emile Fischer et Carl Harries. J'énumérerai ici encore les principaux corps qu'on a isolés par la distillation pyrogénée et obtenus par synthèse :

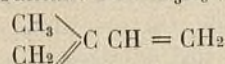
Le *Caoutchène* bouillant à 12° (Bouchardat).

Le *Trimethylethylène* bouillant à 33° C_5H_{10} (Ipatier et Wittorf) :

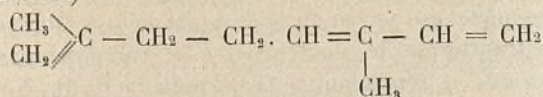


La Faradayine bouillant à 44° (Himly).

L'isoprène bouillant à 38° C_5H_8 (Williams) :

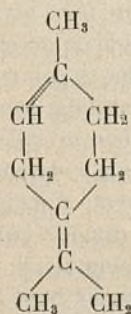


Le myrcène ou diisoprène bouillant à 150° $C_{10}H_{16}$ (Harries) :



Le terpène d'Harries bouillant à 169° $C_{10}H_{16}$.

La Caoutchine bouillant à 171° $C_{10}H_{16}$ à formule cyclique :



L'Hévène $C_{10}H_{16}$ bouillant à 252° (Bouchardat).

Polyterpène au-dessus de 300° (Wallach).

On peut donc se représenter de la manière suivante la décomposition pyrogénée de la grande molécule du caoutchouc qui, d'après les travaux les plus récents, possède sûrement un squelette ouvert (Harries) : le polyprène se décompose d'abord en une série terpénique à longue chaîne (dépolymérisation) ; les longues chaînes se divisent ensuite en chaînes plus courtes, la plus courte est l'isoprène. Celui-ci se polymérise à son tour et de là naissent le dipentène, le sesqui, di et polyterpène avec formation cyclique ; naturellement, la formation des chaînes ouvertes et fermées ne peuvent être imaginées comme séparées l'une de l'autre. Une partie d'un hydrocarbure à longue chaîne ouverte se résout sous l'action de la chaleur en un cycle, une autre en hydrocarbure à faible chaîne. [Il est difficile] de saisir le moment où la décomposition du caoutchouc aboutit aux terpènes aliphatiques (Ditmar).

Quoique tous ces travaux aient été faits sur du caoutchouc brut non privé des résines, albumines, etc., ils n'ont servi en rien la question importante de l'analyse du caoutchouc brut.

Le caoutchouc est en somme le coagulat du latex sécrété par certaines plantes, lianes, arbres ou herbes. Ces latex renferment outre le caoutchouc, des matières albuminoïdes, de l'eau, des sels et des résines ; le caoutchouc qu'on obtient par la coagulation produite soit par l'explosion à l'air, soit par la chaleur, soit par des agents chimiques, soit encore par des moyens mécaniques, renferme plus ou moins des éléments qui constituent le latex. Il y a des lianes qui donnent de bons caoutchoucs qui renferment de 92 à 98 0/0 de caoutchouc pur ; d'autres en renferment moins, mais contiennent alors des quantités notables de résines qui déprécient le caoutchouc. Il arrive aussi que si l'on saigne des lianes trop jeunes, on obtient des caoutchoucs de qualité inférieure renfermant beaucoup de résines. On ne connaît presque rien concernant la nature des impuretés du caoutchouc brut ; quelques essais isolés ont été faits, mais sans succès. Ceci est la conséquence de la façon dont on a déterminé la valeur ou plutôt le prix du caoutchouc brut. Jusqu'à présent, vendeurs et acheteurs sont d'accord pour laisser les soins de cette évaluation à des courtiers qui basent leur estimation sur les propriétés physiques du caoutchouc, c'est-à-dire qu'ils se contentent de regarder les échantillons qui leur sont soumis, quelquefois ils examinent l'élasti-

cité en étirant et comprimant l'échantillon entre le pouce et l'index.

La production du caoutchouc riche en résines, donc de qualité inférieure, devenant de plus en plus grande comparativement à celle du bon caoutchouc, il arrivera un moment où l'estimation de la valeur du caoutchouc par les courtiers deviendra insuffisante pour l'industriel et on s'adressera alors au chimiste. Déjà maintenant, la situation est devenue critique et fréquemment on a recours à un examen chimique approfondi.

J'ai été amené à étudier cette question sur divers échantillons, de caoutchouc brut, et à première vue, j'ai été étonné de constater l'habileté des courtiers dont l'estimation était généralement intermédiaire entre celle du chimiste et celle de l'industriel, concordance provenant de ce qu'une partie des résines prend du soufre dans le traitement industriel de la vulcanisation.

Décrivons maintenant les méthodes employées pour l'analyse des caoutchoucs.

On détermine la quantité d'eau en plaçant l'échantillon finement découpé dans un exsiccateur à H_2SO_4 dans le vide.

Si cependant le caoutchouc est \pm poisseux ce découpage devient très difficile, quelquefois même impossible. Ensuite il faut souvent un temps très long avant d'obtenir la dessiccation complète du caoutchouc.

Voici quelques exemples :

6 gr. d'un bon caoutchouc découpé en très petits morceaux ont perdu :

Au bout de 32 h.	0,082 gr.
48	0,094
96	0,103
120	0,107

et il faut encore un temps beaucoup plus long si on a affaire à un caoutchouc de qualité inférieure.

Pour déterminer la quantité du caoutchouc pur, on peut avoir recours à plusieurs méthodes.

Voici celle de Fendler : On introduit 2 gr. de caoutchouc desséché et en petits morceaux dans un flacon jaugé de 100 cm^3 , on recouvre d'éther de pétrole et on agite fréquemment jusqu'à dissolution complète ; ceci dure 24 heures dans les cas les plus défavorables ; on remplit jusqu'au trait de jauge avec de l'éther de pétrole et on laisse déposer, on filtre alors sur filtre spécial taré muni d'un peu de laine de verre dans une fiole jaugée de 50 cc. qu'on remplit jusqu'au trait et le restant est recueilli dans une autre fiole. On jette le résidu sur le filtre. on lave avec de

l'éther de pétrole, on sèche et on pèse : ceci donne la quantité d'impuretés du caoutchouc brut.

Les 50 premiers cm^3 obtenus sont versés dans un flacon de 200 cm^3 de capacité, préalablement taré ; on lave la première fiole avec de l'éther de pétrole jusqu'à ce que le volume total atteigne 60 cm^3 ; on y verse ensuite tout en agitant vivement 70 cm^3 d'alcool absolu. Le caoutchouc pur se précipite, s'agglomère en une masse blanche qui n'adhère pas aux parois du vase ; on peut alors décanter immédiatement le mélange éther de pétrole et alcool absolu, mélange limpide ou presque limpide ; le caoutchouc est ensuite lavé avec un peu d'alcool et on le triture avec un agitateur. Je tiens à ajouter ici qu'il est de toute importance de triturer convenablement et assez longtemps le caoutchouc pur obtenu, car celui-ci tient occlus des quantités très notables des solvants qui faussent les résultats. On dessèche ce caoutchouc pur obtenu sur H_2SO_4 concentré et dans le vide jusqu'à poids constants.

La détermination quantitative des résines se fait en évaporant dans un vase taré le mélange éther de pétrole et alcool, en desséchant le résidu sur H_2SO_4 .

Le professeur Harries opère différemment. Il commence par débarrasser l'échantillon des résines en le traitant pendant 6 heures par de l'acétone dans un appareil de Soxlet. On débarrasse ensuite l'échantillon de l'acétone en faisant passer un courant de CO_2 , à l'abri de l'air sur le caoutchouc à la température du bain-marie pendant 2 heures et en laissant ensuite pendant 24 heures dans un exsiccateur à H_2SO_4 dans le vide. On pèse alors exactement dans un vase de 200 cm^3 de capacité 1 gr. de ce caoutchouc purifié qu'on recouvre de 75 cm. de benzène déshydraté sur du Na, on agite jusqu'à dissolution complète, qui se fait au bout de 24 heures. Il s'agit de transformer le caoutchouc en un composé appelé *nitrosite* et répondant à la formule de $C_{10}H_{15}N_3O_7$, qu'on obtient en faisant barboter pendant un temps assez long du gaz nitreux dans une solution benzénique de caoutchouc. Voici comment on opère : Le gaz nitreux est obtenu par l'action de l'amidon sur l'acide nitrique, ou bien en décomposant par la chaleur du nitrate plombique comme le faisait Weber. Comme l'action de l'amidon sur l'acide nitrique est des plus vives il est bon de laisser agir le mélange pendant cinq minutes à vide pour éviter les projections et l'entraînement d'acide nitrique ; le gaz nitreux est desséché sur de l'anhydride phosphorique. Quand tout le caoutchouc est transformé en nitrosite, ce qui a lieu au bout de 24 heures seule-

ment (plusieurs jours d'après Weber et Harries), on sépare le benzène du nitrosite par filtration et on lave avec du benzène ou de l'éther de pétrole. Harries filtre sur filtre taré, Fendler conseille de laisser le nitrosite dans le vase qu'on a préalablement taré et de laver dans le vase même avec de l'éther de pétrole de préférence, celui-ci s'évaporant plus rapidement; on dessèche dans le vide jusqu'à poids constant et l'on pèse. Pour vérifier le nitrosite, on peut le redissoudre dans de l'acétone, les impuretés restent indissoutes; on les filtre, lave, dessèche et pèse. On obtient la quantité de caoutchouc pur par l'équation :

$$\left(\frac{C_{20} H_{50} N_6 O_{14}}{2} \right) : C_{10} H_{16} = \text{nitrosite trouvé} : X$$

289 136

Le procédé de Weber diffère un peu de celui de Harries, il obtient le gaz nitreux en décomposant, comme je l'ai dit plus haut, le nitrate plombique par la chaleur. Ce procédé offre de nombreux inconvénients vu que la masse se boursoufle et qu'une explosion est à craindre. Quand Weber obtient le nitrosite, il le dissout dans l'acétone, s'il y a un résidu il filtre; il reprécipite le nitrosite en traitant par une très grande quantité d'eau: 800 cc. pour 100 cc. de la solution acétonique, tout en agitant vivement pendant 10 minutes; on laisse ensuite déposer pendant 24 heures, on filtre, on dessèche et on pèse; cette filtration est fort délicate et d'une lenteur désespérante.

Fendler a comparé son procédé avec ceux de Harries et de Weber et si dans certains cas il arrive à une approximation assez grande (2 0/0), il doit constater que dans de nombreux cas il y a des écarts énormes entre son procédé et ceux de Harries et de Weber, écarts variant entre 5 et 15 0/0. Je dois ajouter que Weber n'avait qu'une foi relative dans son procédé. Il en était de même de Harries.

Alexander en étudiant l'action du gaz nitreux sur le caoutchouc pour l'obtention du nitrosite d'après la méthode de Weber est arrivé à constater que les formules de Weber ne sont pas exactes et qu'il n'était pas possible d'obtenir les mêmes composés par nitrification en opérant sur le même caoutchouc.

Quoiqu'il en soit la détermination des constituants du caoutchouc brut offre de nombreuses difficultés. Les méthodes de Harries et de Weber n'offrent pas des garanties suffisantes; en outre, elles sont très compliquées. Celle de Fendler est d'une exécution plus facile et donne des résultats très satisfaisants.

Je me permettrai de vous soumettre une autre

méthode, qui a l'avantage sur les précédentes d'être beaucoup plus rapide et de donner des résultats très satisfaisants.

2 grammes de caoutchouc brut coupé en très petits morceaux sont traités par l'alcool absolu dans un appareil Soxlet jusqu'à ce que toutes les résines soient dissoutes; 4 à 5 heures suffisent. La solution alcoolique est évaporée dans un vase taré, desséchée sur H_2SO_4 conc. dans le vide jusqu'à poids constant, puis pesée. On obtient ainsi la teneur en résines.

Le résidu qui se compose du caoutchouc pur, des matières albuminoïdiques et des impuretés minérales et organiques se dessèche très rapidement et complètement sur H_2SO_4 conc. dans le vide; soit p' ce poids, nous aurons :

$$2 \text{ gr.} - p' = p''$$

p'' représente la quantité d'eau et les résines; on connaît la teneur en résines; par différence on a la teneur en eau.

La méthode que je propose tout en déterminant d'une façon exacte la teneur en eau, m'évite de devoir dessécher pendant 120 heures l'échantillon dans le vide avant d'entreprendre l'analyse. Un second avantage est celui-ci: il est de toute importance de couper l'échantillon en très petits morceaux. Or, si le caoutchouc est poisseux, cette opération est des plus pénibles et des plus difficiles; mais si on laisse pendant 10 minutes un bloc d'un ou de deux grammes de caoutchouc poisseux dans l'alcool, il se laisse couper en morceaux aussi petits qu'on veut.

L'alcool absolu déshydrate en même temps l'échantillon.

Le résidu insoluble dans l'alcool renferme outre le caoutchouc pur toutes les matières albuminoïdiques; en effet, de nombreux essais m'ont démontré que les résines étaient absolument exemptes de matières azotées. Je reviendrai sur ce sujet un peu plus loin.

On détermine les matières albuminoïdiques, sur un gramme de caoutchouc non desséché, par le procédé Kjeldahl.

Les matières minérales sont déterminées par simple calcination de 1 gr. de caoutchouc brut.

Le résidu insoluble dans l'alcool absolu est pour ainsi dire déterminé vu qu'on connaît son poids total ainsi que les teneurs en matières albuminoïdiques et minérales. Néanmoins, il peut renfermer aussi un résidu organique insoluble dans les solvants du caoutchouc ou encore des brins d'écorce ou de bois et des matières azotées; dans ce cas on le dissout dans l'éther de pétrole, on filtre, on lave à l'éther de pétrole, on dessèche et on pèse: ce nou-

veau résidu renferme les matières minérales ou résidu fixe, une partie des matières azotées et les substances organiques insolubles dans les solvants du caoutchouc.

Cet essai peut aussi servir de contrôle. En précipitant le caoutchouc dans la solution d'éther de pétrole par de l'alcool fort et en évaporant la solution d'éther de pétrole-alcool, on constatera si par le premier traitement à l'alcool absolu toutes les résines ont été éliminées. La masse de caoutchouc pur qu'on obtient est blanche, mais brunit rapidement.

J'ai dit plus haut que les résines extraites du caoutchouc ne renferment point de matières albuminoïdiques. J'ai opéré sur 50 gr. d'un caoutchouc poisseux dont j'ai pu isoler une grande quantité de résines, de couleur jaune d'ambre, ne se solidifiant même pas à $-120,5$; ces résines ne renfermaient pas la moindre trace de matière azotée. Le caoutchouc pur extrait de cet échantillon en renfermait, il en était de même des parties insolubles dans les solvants du caoutchouc.

Le caoutchouc pur isolé d'un échantillon de qualité inférieure ne possède pas les qualités d'un bon caoutchouc, il n'en possède ni l'élasticité ni la résistance.

Le caoutchouc pur isolé d'un caoutchouc poisseux s'oxyde à l'air très facilement; il s'oxyde même s'il est maintenu dans un flacon bouché. Ayant isolé le caoutchouc pur d'un échantillon de caoutchouc poisseux, j'ai remarqué qu'au bout d'un mois ce caoutchouc pur renfermait à nouveau 8 0/0 de résines.

Je dois m'excuser auprès de mes savants auditeurs de présenter un travail aussi incomplet; des circonstances indépendantes de ma volonté et que je ne pouvais certes pas prévoir, m'ont empêché de soumettre ici d'une façon quelque peu convenable les résultats de mes recherches. Le seul mérite que cette communication peut présenter est d'avoir attiré l'attention des chimistes, sur une question qui est appelée à un grand avenir et qui est fort peu connue actuellement.

REVUE DES PÉRIODIQUES FRANÇAIS & ÉTRANGERS

Sur le point d'ébullition des métaux alcalins, par O. RUFF et Q. JOHANNSEN (*Bul. Soc. Chim.*, t. XXXVI, 1906, p. 342).

La température est obtenue à l'aide d'un couple platine, pur platine rhodié, en distillant les métaux dans une cor-

nue en fer forgé, sans soudure. Pour 760 mm. de pression, les points d'ébullition sont les suivants :

Césium.	670°
Rubidium.	696°
Potassium.	757°5
Sodium.	877°5

Le point d'ébullition du lithium n'a pu être déterminé; il est supérieur à 1400°.

Ch. C.

Sur les acides gras de la lécithine du cerveau, par M. H. COUSIN (*Journal de Pharmacie et de Chimie*, 1906, p. 225).

L'auteur a préparé la lécithine en partant de cervelles de bœuf. 2 kg. desséchés à basse température ont été pulvérisés et traités par le chloroforme. La masse distillée donne un résidu pâteux, jaune, qu'on lave plusieurs fois à l'acétone. Le résidu est traité par l'éther; la solution concentrée est précipitée par l'alcool; la lécithine reste en solution. On précipite la solution par du chlorure de cadmium à 4 0/0. Le précipité est lavé à l'alcool puis à l'éther. On le chauffe ensuite au réfrigérant à reflux avec de la benzine. Des impuretés se précipitent; la solution est agitée pendant 48 heures, de temps à autre, avec de l'oxyde d'argent précipité, la lécithine passe en solution dans la benzine. On agite avec du sulfate de sodium anhydre, filtre la liqueur et distille. Le résidu est desséché dans le vide. C'est de la lécithine contenant :

Phosphore.	3,80 0/0
Azote.	1,90 0/0

La solution alcoolique est saponifiée par la soude. On étend d'eau et précipite les acides gras par l'acide chlorhydrique.

L'auteur a reconnu la présence : 1° d'acides moins saturés que l'acide oléique, sans pouvoir caractériser avec précision l'acide linoléique; 2° un acide huileux ayant tous les caractères de l'acide oléique; 3° des acides saturés composés de 36 parties d'acide stéarique et de 64 parties d'acide palmitique.

Ch. C.

Les hydrocarbures et la loi des proportions multiples, par M. J. GIRARD (*Le Journal du pétrole*, mars 1906, p. 105).

L'auteur attaque la loi de Dalton. Il prend la série suivante de carbures :

Propane.	C ³ H ⁸
Pentane.	C ⁵ H ¹²
Benzène.	C ⁶ H ⁶
Toluène.	C ⁷ H ⁸
Naphtaline.	C ¹⁰ H ⁸
Anthracène.	C ¹⁴ H ¹⁰

donnant entre les masses d'hydrogène les rapports suivants : 1,411; 2,4; 0,875; 1,4285; 1,42, etc.

Ch. C.

Sur l'outremer, par M. J. WINDER (*Bull. Soc. Chim.*, t. XXXVI, p. 427, 1906).

L'auteur indique d'éviter l'accès d'air au moment de la

cuite, d'élever la température très lentement, d'ajouter du soufre en quantité d'autant plus grande que l'argile renferme plus d'eau, d'employer, ensemble, environ 65,5 0/0 de silice et de kaolin.

Les différentes nuances contiennent en sodium :

Nuance bleue. . . .	6 Na
Nuance violette. . .	5 Na
Nuance rouge. . . .	3 Na

Ch. C.

La consommation des engrais chimiques en Autriche-Hongrie (L'Engrais, mars 1906).

L'augmentation de la consommation a été très sensible pendant ces dernières années.

On relève les importations suivantes en nitrate :

1903	12.400.000 couronnes
1904	14.000.000 »
1902	17.000.000 »

Les sels pour engrais ont donné les chiffres suivants :

1903	2.100.000 couronnes
1904	2.700.000 »
1905	3.100.000 »

Ch. C.

Sur un nouveau composé : le fluorure de bore, par M. P. LEBEAU (Bul. Soc. Chim., t. XXXV, p. 148, 1906).

L'auteur opère dans un récipient cylindrique en verre de 4 à 5 cm. de diamètre et de 7 cm. de profondeur. Le brome est contenu dans un petit creuset de platine placé dans le tube de verre. Un couvercle creux rodé ferme le tube et le couvercle, porte lui-même un tube vertical et un tube latéral. Par le premier tube arrive le fluor ; le second est relié à des sécheurs destinés à maintenir sec l'intérieur de l'appareil. La réaction se fait immédiatement, il faut refroidir à 0°.

La composition du corps obtenu a été déterminée par son action sur l'eau et les solutions alcalines.

Le nouveau composé a pour formule BrF_3 , liquide incolore, fumant à l'air ; sa vapeur attaque énergiquement l'épiderme, il fond entre +4 et +5°. Action chimique très énergique.

Ch. C.

De l'influence de la composition des eaux sur la saccharification, par M. A. FERNBACH (Annales de la Brasserie et de la Distillerie, p. 97, mars 1906).

C'est la reproduction de la conférence faite par M. Fernbach à l'assemblée générale du syndicat des brasseurs des départements limitrophes de Paris, le 6 mars 1906.

Ch. C.

Régulateur de température, par M. A. VILLIERS (Annales de chimie analytique, mars 1906, p. 90).

Régulateur à mercure, où l'obturation est obtenue à l'aide d'un disque mince en verre rodé, au lieu d'une sou-

pape ou d'une membrane en caoutchouc, comme dans les modèles connus. Construit par M. Régnier à Paris.

Ch. C.

Conserve de truffe teinte artificiellement, par M. FREHSE (Annales de chimie analytique, p. 98, mars 1906).

La masse charnue présentait un toucher mou-gluant, l'acide chlorhydrique étendu éclaircissait la couleur. Analyses comparatives :

	Conserve	Truffe noire
Eau	83,04 0/0	77,56 0/0
Cendres	1,19 »	1,58 »
Cendres insolubles . . .	0,50 »	0,62 »
Cendres insolubles dans HCl	0,057 »	0,01 »
Alcalinité des cendres (en SO^4H^2)	0,16 »	0,41 »
Chlore en (NaCl)	0,29 »	traces
Oxyde de fer	0,05 »	néant

Cette conserve, de conservation défectueuse, était teinte au moyen du tannin et d'un sel de fer.

Ch. C.

Sur une nouvelle méthode photographique, par MM. A. et L. LUMIÈRE (Moniteur scientifique, p. 174, mars 1906).

Examen des inconvénients résultant de la présence d'excès de sels d'argent solubles dans les papiers photographiques à noircissement direct. Les auteurs indiquent qu'ils ont préparé un papier, sans sels d'argent solubles, en ajoutant des phénols, en particulier de la résorcine, favorisant le noircissement direct du chlorure d'argent. Ils ont donné à leur papier le nom d'Actinos.

Ch. C.

Propriétés du tantale (Frankfurter Zeitung, 1906).

Ce journal passe en revue les remarquables propriétés du « tantale » notamment sa dureté, sa résistance à la traction. Un fort diamant agissant 72 heures sur une feuille de tantale d'un millimètre d'épaisseur avec une vitesse de 3.000 tours à la minute ne réussit qu'à pratiquer un trou insignifiant de 1/4 de mm. de profondeur. Bien que plus flexible que l'acier, sa résistance au déchirement est de 95 kgr. par millimètre carré (contre 75 kgr. pour l'acier) et son point de fusion de 2.275° (contre 1.375 pour la fonte d'acier et 1.775 pour le platine). Il n'est pas attaqué par ébullition avec les acides forts, même avec addition d'acide fluorhydrique et enfin est très peu sensible aux variations de température car une différence de température de 60° (soit de +30° à -30°) n'occasionne qu'une variation de longueur de 1 millionième de millimètre — qualités présentant un grand intérêt pour les voies ferrées. Le Tantale est actuellement utilisé dans l'industrie de l'éclairage — il en faut 4 kgr. pour 4.500 lampes — son défaut le plus grave est qu'il est encore très cher.

L. P.

Formules de graisses (*Oils colours et Drysalteries*, décembre 1905).

Les compositions suivantes de graisses provenant d'un fabricant expérimenté.

I. — Graisse jaune « Loco »

Fondre ensemble dans une bassine :

- 80 livres colophane blonde,
- 80 » suif d'os,
- 40 » huile cylindrine extra filtrée,
- 40 » gomme.

Mélanger en remuant constamment avec 4 orange de chrome.

II. — Graisse « Loco »

Une graisse meilleur marché et de bonne qualité est faite de :

- 80 livres colophane blonde,
- 40 » paraffine,
- 20 » cérésine,
- 120 » huile de résine brute,
- 40 » huile de coton épaisse.

L'huile de résine brute doit être de la qualité la plus dense.

Le tout est fondu à 150° F. et après mélange mis à refroidir.

III. — Huile pour automobiles

Dans une bassine chauffée par la vapeur à 150°, on mélange :

- 20 livres huile cylindrine extra-filtrée,
- 60 » huile valvoline pâle pour cylindres,
- 120 » huile américaine pour machines.

C'est un excellent mélange donnant satisfaction pour la majeure partie des emplois ; on fait varier la fluidité du mélange en variant la proportion de l'huile américaine pour machines.

IV. — Graisse pour câbles de transmission en coton

Dans les usines modernes, la force est souvent transmise depuis les machines aux arbres de transmission par des câbles en coton. Ces câbles doivent être imprégnés de graisse dont voici une bonne composition :

- 40 livres colophane,
- 10 » cire de cérésine,
- 50 » suif,
- 40 » huile américaine pour machines,

que l'on fond ensemble. La fluidité est modifiable avec la proportion du dernier produit.

VII. — Graisse « Loco »

- 50 livres colophane,
- 100 » huile cylindrine brune,
- 50 » graisse de Yorkshire,
- 40 » mine de plomb.

Fondre à 150° et laisser refroidir.

Si après un certain temps la graisse devenait trop épaisse

on peut l'éclaircir par addition d'huile cylindrine ou d'huile de résine.

VIII. — Huile pour essieux de wagons

Fondre ensemble :

- 190 livres huile de colza,
- 100 » huile cylindrine raffinée extra,
- 25 » suif,
- 50 » huile de résine.

V. — Huile pour vis

Fondre ensemble :

- 100 livres huile de résine brute blonde,
- 60 » huile russe pour machines,
- 50 » oléine,

sans dépasser 150° F. Additionner ensuite :

13 livres ammoniacque à 0,925.

Bien agiter et après mélange complet, ajouter :

18 livres alcool méthylique.

Cette préparation formera une émulsion crémeuse blanche quand on le mélange avec de l'eau. Dans le cas où un échantillon prélevé ne donnerait pas cet effet on y remédierait par une addition supplémentaire d'ammoniacque et d'alcool.

VI. — Huile pour roues et essieux

Fondre ensemble à 150° F. :

- 50 livres colophane,
- 35 » suif d'os,
- 100 » graisse de Yorkshire,
- 50 » plombagine,
- 50 » huile américaine pour machines.

Bien mélanger et mettre à refroidir.

L. P.

Mouvement commercial de l'Italie (*Le phosphate*, décembre, 1905).

	Engrais				
	Tonnes				
	1900	1901	1902	1903	1904
Importation .	44.080	55.430	80.782	127.785	138.084
Exportation .	14.175	14.568	14.906	18.592	17.932
Les importations se décomposent en :					
Super			38.911 tonnes		
Guano			30 »		
Scories Thomas . .			75.721 »		
Autres engrais . .			23.422 »		

L. P.

Le suif de poisson dans la fabrication du savon (*The Oil and Colourman Journal*, 20 janvier 1906).

Dans les réservoirs qui contiennent l'huile de poisson on trouve après décantation des dépôts solides qui, après traitement convenable, sont lancés sur le marché et se pré-

sentent sous forme de suifs plus ou moins foncés ayant des points de fusion variant de 32 à 38° C.

Ces suifs de poisson s'emploient assez fréquemment en savonnerie en mélange avec l'huile de coton pour la production de savons jaunes. Leur odeur est masquée avec de la térébenthine ou préférablement avec un mélange de safrol et d'essence de mirbane.

On les emploie également pour des savons durs et pour les savons de résine et dans ces derniers la colophane couvre leur odeur. Voici deux formules de mélange des matières saponifiables :

Suif de poisson.	800 parties	1.000 parties
Suif d'os.	1.200 »	500 »
Huile de palme.	1.000 »	1.000 »
Colophane.	500 »	800 »
Huile de coton.		500 »

La saponification est conduite d'après les méthodes usuelles. En travaillant avec ce genre de graisse il faut faire attention que dans ces derniers temps on y a constaté la présence de notable quantité de matières insaponifiables pouvant faire des taches sur les produits nettoyés avec ce savon. Il est donc important de faire une analyse préalable et si l'insaponifiable est trop grand on réduirait la proportion de cette graisse.

L. P.

Sur le mélange du tétrachlorure de carbone à la benzine pour la rendre ininflammable (lettre de la la Chemische Fabrik « Griesheim Electron » de Francfort insérée dans la *Chemische Revue über die Fett und Harz-Industrie*, mars 1906).

Dans différents périodiques on trouve assez fréquemment l'assertion que les corps facilement inflammables à bas point d'ébullition, tels que l'éther, l'alcool, les benzols, la benzine, etc., deviennent incombustibles par mélange au tétrachlorure de carbone. En ce qui se rapporte à la benzine de pétrole, si importante mais si dangereuse en technique, il est dit textuellement (Voir notamment *Deutsche Fürberzeitung*, 1905, page 1114) : « Pour rendre la benzine ininflammable une addition de 25-30 0/0 tétrachlorure de carbone est nécessaire ».

Etant donné que cela pourrait donner lieu à des accidents nous considérons comme notre devoir d'exposer que cette assertion est absolument inexacte (consulter également *Le Tétrachlorure de carbone*, Dr Margosches, Stuttgart, 1903, page 97).

Certainement l'action ignifuge du tétrachlorure de carbone est indéniable. Malgré cela et ainsi que le font prévoir certaines considérations physiques, un mélange de benzine de pétrole avec 25 0/0 CCl_4 constitue un liquide parfaitement combustible. Une recherche expérimentale sur l'inflammabilité des mélanges de benzine commerciale ordinaire (densité à 15° 0,705, température de distillation 60° C. à 120° C.) avec le tétrachlorure de carbone a donné les résultats suivants : un mélange de 20 volumes benzine avec 80 volumes tétrachlorure de carbone peut être

enflammé à une température de 20-25° C., mais la flamme disparaît momentanément par suite de l'action des vapeurs de CCl_4 .

Avec une proportion de 30 benzine et 70 CCl_4 la flamme persiste 10 secondes.

Avec 40 benzine et 60 CCl_4 le liquide une fois allumé brûle plus longtemps.

Si on augmente davantage la proportion de benzine, la combustibilité du mélange est encore plus grande, de telle façon que le mélange mentionné plus haut, de 100 parties benzine et 25 à 30 parties tétrachlorure de carbone, constitue un liquide bien combustible.

Quoique les chiffres soient naturellement un peu différents quand on opère avec des benzines ayant d'autres points d'ébullition, les résultats montrent d'une façon certaine que, pour réaliser un mélange de benzine et de tétrachlorure ne présentant pas de danger d'incendie, il est nécessaire d'ajouter 910 gr. tétrachlorure de carbone à 100 gr. benzine.

Les proportions les plus favorables se rencontrent dans l'emploi du benzol pur (point d'ébullition 80° C) auquel il suffit d'ajouter un volume égal de tétrachlorure de carbone pour supprimer sa combustibilité.

Evidemment chaque addition de tétrachlorure de benzine élève le point d'inflammabilité des corps facilement combustibles. Pour une meilleure compréhension citons un exemple pris dans l'industrie des vernis. Une benzine du commerce ayant un point d'inflammabilité de + 12° C. et une densité de 0,775 doit avant son emploi être amenée à un point d'inflammabilité de + 21° C. Dans ce but il suffit d'y ajouter 20 0/0 en volume de tétrachlorure de carbone, c'est-à-dire qu'à 1 kg. benzine il y aura lieu d'ajouter environ 410 gr. tétrachlorure de carbone.

Ainsi, dans des cas semblables où il s'agit de diminuer le danger d'incendie par élévation du point d'inflammabilité on aura avantage à employer le tétrachlorure de carbone.

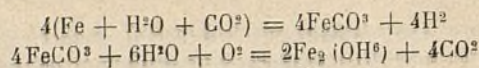
L. P.

La formation de la rouille (*The Oil and colourmans Journal*, 2 décembre 1905).

Le Dr Dunstan qui depuis de longues années étudie les causes de la corrosion de divers métaux, a publié les résultats de ses recherches dans les « Transactions of the Chemical Society » (*Dunstan, Jowett and Goulding Trans. J. C. S.* 1548, 1905) et il est complètement opposé à la théorie généralement admise attribuant la corrosion du fer à l'air, à la présence d'acide carbonique.

Il y a en présence actuellement trois théories pour expliquer la formation de la rouille.

1° La théorie de l'attaque du fer par l'acide carbonique suppose que l'oxydation est due à l'action combinée de l'oxygène et l'acide carbonique de l'air en présence de l'eau. Il se formerait du carbonate ou du bicarbonate de fer qui par oxydation ultérieure se convertirait graduellement en hydrate ferrique. Brown a exposé ainsi cette réaction :



La régénération supposée de l'acide carbonique rendrait compte du considérable effet occasionné par une petite quantité de CO_2 .

L'action protectrice des alcalis qui a été observée s'expliquerait parce qu'ils absorbent l'acide carbonique. Ces idées (présentées par Grace Calvert) ne sont plus jugées soutenables étant donné que des expériences conduites méthodiquement ont montré que l'oxydation peut et doit être effectuée en l'absence de CO_2 .

2° La théorie électrolytique proposée par W. itney (*J. American C. S.* 33, 394, 1903). La répétition des expériences de l'auteur a montré qu'il est impossible d'admettre ses conclusions.

3° La théorie du peroxyde d'hydrogène, dont M. Dupcan est l'un des partisans explique la formation de la rouille dans toutes les circonstances d'oxydation aérienne.

Une des principales observations en faveur de cette théorie est que le fer ne s'oxyde pas dans des gaz secs. Dans le cas de gaz humide il n'y a pas oxydation en présence d'oxygène ou d'acide carbonique aussi longtemps que la température est maintenue constante, mais, dès qu'elle varie et permet la condensation d'eau à la surface du fer, l'oxydation a lieu. La présence d'eau à l'état liquide est donc indispensable pour l'oxydation du fer.

Le mémoire démontre que l'oxydation ne peut avoir lieu en présence de substances qui décomposent H_2O_2 , tandis qu'elle augmente rapidement en présence de matières favorisant la formation d' H_2O_2 .

La formule assignée à l'oxyde de fer ordinaire est $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{OH})_2$ qui correspond exactement avec les chiffres d'analyse d'une vieille balustrade entièrement oxydée par un séjour de 30 ans à l'air de la mer.

Les études de M. Dupcan et ses collaborateurs sont basées sur des faits solides, les expériences sont vérifiées de façon précise et les déductions présentées d'une façon logique et exempte de prévention. Seule la production de H_2O_2 n'a pas été encore établie comme preuve irréfutable.

L. P.

L'huile de fève chinoise (*The oil and Colourman's Journal*, n° 354, 1905).

D'après le « Manchester Guardian » cette huile est fabriquée en énormes quantités en Chine où on l'emploie principalement pour les usages culinaires et aussi pour l'éclairage. Il y a environ 20 sortes d'huile de fèves. Le procédé d'extraction qui a un caractère assez primitif consiste tout d'abord à broyer les fèves entre des meules en pierre accouplées. La force motrice est ordinairement fournie par des mules. Les fèves écrasées sont étalées sur des toiles et chauffées sur des pierres plates jusqu'à ce que la vapeur commence à se dégager, puis soumises à une forte pression. Le produit de l'expression est mis à déposer et se présente ensuite sous forme d'une huile brun clair ayant une saveur analogue à celle des autres huiles comestibles.

Elle a très peu d'odeur pendant les temps froids, et quand elle est chauffée prend une odeur semblable à celle de l'huile d'olive avec laquelle elle présente certaines similitudes de composition chimique. Pendant la guerre russo-japonaise les soldats russes s'étaient habitués à cette huile et s'en servaient abondamment dans leur alimentation. De grandes quantités sont exportées au Japon et en Corée. Le prix de cette huile est établie environ à 1 penny la livre anglaise.

L. P.

Huile et cuir de crocodile (*The oil and colourman's Journal*, 3 mars 1906).

C'est un fait positif que la plupart des prétendus « cuirs de crocodile » est obtenue avec de simples dermes de moutons, affirme le correspondant du commerce des cuirs de ce journal. Ce genre d'imitation a acquis une telle perfection que peu d'experts peuvent garantir être à même de distinguer le vrai crocodile de la peau de mouton une fois qu'elle a été transformée en objets de fantaisie. En même temps un très grand commerce est fait avec le cuir de crocodile et d'importantes quantités viennent sur le marché de Londres, principalement de Floride. Les chasseurs mettent un tel acharnement à se procurer cette peau qu'il y a un sérieux danger de voir les crocodiles complètement détruits de certains territoires, et il n'est pas invraisemblable que le gouvernement américain prenne des mesures pour leur préservation. Le cuir de crocodile était devenu un article tellement important qu'il a été sérieusement proposé d'en faire l'élevage dans les contrées convenables de France, mais autant que sache l'auteur, il n'y a pas eu de suite réelle donnée à ce projet. En outre le crocodile ne présente pas seulement de l'intérêt pour sa peau, mais aussi pour sa graisse. Si l'on s'en rapporte à une autorité française son suif est vendu sous le nom de graisse « jacaré », et vaut 9 à 13 centimes la livre anglaise sur le marché. Il est employé principalement dans les manufactures de cuir de chamois, probablement en mélange avec d'autres huiles de poissons comme l'huile de morue brute. L'action tannante dépend de l'oxydation de l'huile pendant le foulage et le passage à l'étuve.

La préparation du suif d'alligator est simple, la viande de l'animal est coupée en tranches et bouillie. Il paraît que le crocodile de madagascar fournit plus de graisse solide que les autres variétés de caïmans et, sans aller plus loin, plus que d'autres variétés d'huiles de poissons. Une des particularités de l'huile de crocodile est qu'elle se solidifie à son point de congélation alors que la plupart des autres huiles de poisson sont seulement épaissies à cette même température.

Une fois l'huile extraite, la viande est séchée au soleil et forme une excellente farine. Enfin certaines glandes du crocodile contiennent du musc qui, d'après des renseignements particuliers, serait employé dans l'industrie des parfums.

L. P.

DEUXIÈME PARTIE

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

358.798. — **Perfectionnements dans la fabrication électrolytique des chlorates et perchlorates alcalins.**

Par M. MARCEL COULERU.

La présente invention a pour objet des perfectionnements dans la fabrication électrolytique des chlorates et perchlorates alcalins.

Jusqu'ici, il était d'usage d'ajouter au liquide d'électrolyse, dans la fabrication électrolytique des chlorates, de petites quantités de chromate neutre (1 à 2 grammes par litre) dans le but d'augmenter sensiblement le rendement des ampères.

On sait que, dans un liquide alcalin (KOH), le rendement des ampères ne dépasse pas 40 p. 100 environ, tandis que les mêmes liquides, additionnés d'une minime quantité de chromate, donnent 60 p. 100.

Les essais ont encore démontré qu'en neutralisant l'alcali qui se forme continuellement pendant l'électrolyse, c'est-à-dire en maintenant le chromate sous forme de bichromate par l'addition de petites quantités d'acide chlorhydrique, les rendements montent à 90 p. 100.

Mais les procédés au bichromate présentaient les deux inconvénients suivants :

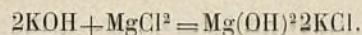
1^o Attaque du platine de l'anode par le chlore en liquide acide.

2^o Gros inconvénient pour le personnel, à cause de l'odeur des gazes délétères.

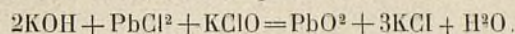
La présente invention a pour objet de supprimer ces deux difficultés. Elle consiste à neutraliser, soit par le chlorure de magnésie, soit par le chlorure de plomb, l'alcali qui se forme continuellement.

On obtient l'une ou l'autre réaction de neutralisation suivante :

I. Avec le chlorure de magnésie :



II. Avec le chlorure de plomb :



On arrive ainsi au même résultat. On neutralisera les liquides après l'électrolyse, et, dans le cas du chlorure de plomb, on obtiendra, comme sous-produit, du peroxyde de plomb.

On obtient ainsi des rendements de 85 à 90 p. 100, sans marche acide et sans odeur désagréable de liquide d'électrolyse.

358.785. — **Procédé de fabrication des oxalates et de l'acide oxalique.**

Par M. FREDERICK ANTONY FELDKAMP.

Cette invention est relative à un procédé pour combiner un mélange d'oxyde de carbone et d'acide carbonique avec un hydrate alcalin en vue de produire un oxalate et un carbonate, et une production intermédiaire de formiate et carbonate ; et finalement de produire de l'acide oxalique et du sulfate de calcium avec un mélange d'oxalate et de carbonate.

Cette invention se rapporte en outre à un procédé pour combiner du gaz d'eau, du gaz pauvre, ou gaz analogue dont les principaux éléments sont de l'oxyde de carbone, et de l'acide carbonique avec un hydrate alcalin en vue de produire principalement de l'acide oxalique, mais aussi un oxalate et un carbonate.

L'invention a pour objet principal de produire les produits ci-dessus mentionnés d'une manière extrêmement simple, efficace et économique sans avoir à séparer l'oxyde de carbone de l'acide carbonique, dans leur composition primitive, et sans avoir à purifier l'oxyde de carbone.

L'invention réside d'abord dans le procédé de production d'acide oxalique, comme résultat final, et dans la production intermédiaire d'autres substances, comme cela sera décrit ci-après.

Le mode de traitement et le procédé peuvent être décrits brièvement de la manière suivante :

(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.

Etant donné que l'acide oxalique est une combinaison de carbone avec de l'hydrogène et de l'oxygène, cette substance de carbone est prise comme base ou substance de départ de ce procédé. Pour que le procédé soit simple et économique, il faut que le carbone soit transformé en un composé qui puisse être produit chimiquement avec la plus grande facilité ; mais en même temps, ce composé doit pouvoir être combiné avec d'autres substances voulues pour arriver aux résultats visés.

Le meilleur composé de carbone et le plus satisfaisant pour l'objet du procédé est l'oxyde de carbone, préférablement en excès, qui présente les qualités voulues parce qu'il peut être fabriqué en grand à un prix très bas, et parce qu'il possède en outre toutes les propriétés chimiques voulues pour obtenir les résultats au moyen du procédé ci-après spécifié.

On comprend cependant qu'il peut y avoir d'autres composés du carbone pouvant convenir au but de l'invention.

Les composés de carbone qu'on doit employer de préférence sont les gaz dénommés, gaz d'eau, gaz pauvre, gaz Siemens contenant comme éléments essentiels de l'oxyde de carbone et de l'acide carbonique, ou, si on le désire, on peut employer un mélange d'oxyde de carbone et d'acide carbonique avec un hydrate alcalin.

Lorsqu'on emploie du gaz d'eau, on peut utiliser 35 à 40 p. 100 environ d'oxyde de carbone, 2 à 10 p. 100 d'acide carbonique et le reste d'hydrogène.

Les principales raisons pour lesquelles on emploie un mélange de ces deux gaz, oxyde de carbone et acide carbonique, en vue de produire avec le formiate un carbonate, sont les suivantes :

On a constaté qu'en chauffant le formiate d'un alcali, cela n'était pas pratique, et ne pouvait pas être pris en considération. La raison en est que sa transformation en un oxalate est incomplète, et que le rendement qui en résulte est très faible. La raison de ce faible rendement est qu'à une température d'environ 360 degrés centigrade, le formiate d'un alcali est transformé directement en un carbonate, mais après avoir passé cette température et surtout à une température de 400 à 440 degrés centigrade, le formiate est transformé en un oxalate. Jusqu'à présent on a chauffé le formiate d'un alcali rapidement et le plus vite possible de manière à passer la température critique dans le temps le plus bref possible et à réduire ainsi les pertes à un minimum. On comprend cependant que ceci est un problème diffi-

cile, et qu'il est à peine possible de chauffer entièrement la matière en masse, pour réussir sur une base commerciale en si peu de temps, et la conséquence sera qu'il y aura une perte considérable.

On sait que l'addition de carbonate de soude au formiate a pour effet d'augmenter immédiatement le rendement de la transformation en un oxalate ; mais du moment que ce carbonate est mélangé mécaniquement avec le formiate, il en résulte une dépense supplémentaire de production et des pertes de chaleur, sans tenir compte que cela dépend des variations d'un produit artificiel tel que du carbonate de soude, dans les valeurs du marché.

Par le procédé ci-après spécifié, ces inconvénients sont surmontés, et on obtient un meilleur rendement et cela sans aucun travail supplémentaire et sans aucune perte de chaleur. Ces résultats sont obtenus en produisant le carbonate voulu en même temps que le formiate, en amenant l'oxyde de carbone mélangé avec une quantité voulue d'acide carbonique, par exemple 90 à 95 p. 100 d'oxyde de carbone, et 5 à 10 p. 100 d'acide carbonique, dans l'hydrate alcalin à la température la plus convenable pour la combinaison de l'oxyde de carbone avec l'hydrate alcalin en vue de produire un formiate alcalin. En même temps, suivant la quantité d'acide carbonique en présence dans les gaz combinés, il se forme du carbonate de soude qui est alors en contact intime avec le formiate.

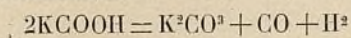
Étant donné que le gaz d'eau ou le gaz pauvre est un mélange d'oxyde de carbone, d'acide carbonique et d'hydrogène ou azote respectivement, l'oxyde de carbone prédominant, il y aura suffisamment d'acide carbonique pour les buts ci-dessus exposés, de sorte que les gaz pourront être employés dans leur composition ou état primitif.

On évite par conséquent l'élimination de l'hydrogène ou de l'azote, car ces gaz passeront par les phases de la transformation sans aucune réaction quelconque, et on évite en outre l'extraction de l'acide carbonique qui est absolument nécessaire pour produire un formiate pur.

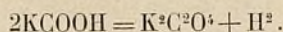
Lorsque cette combinaison d'oxyde de carbone et d'acide carbonique avec de l'hydrate alcalin a été rendue complète, la température du produit qui est encore maintenue dans le même récipient est élevée à environ 400 à 440 degrés centigrades, jusqu'à ce qu'il en résulte une production très régulière d'hydrogène. Lorsque la production d'hydrogène cesse, le produit qui en résulte est un oxalate en combinaison avec un carbonate.

Ce mélange d'un oxalate avec un carbonate, dans cet exemple, de potassium, est bouilli avec de la chaux éteinte, puis est transformé en oxalate de calcium et en carbonate de calcium, dans les proportions respectives dans lesquelles ces éléments se trouvaient dans le mélange, en même temps de l'hydrate alcalin est produit. Après la séparation du mélange d'oxalate de calcium et de carbonate de calcium avec l'hydrate alcalin, on ajoute de l'acide sulfurique au mélange et celui-ci est décomposé en acide oxalique et en sulfate de calcium, l'acide carbonique se dégageant en même temps par ce fait.

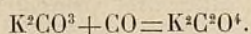
Le formiate se décompose à basse température de la manière suivante :



ce qui prouve que du carbonate a été formé et ensuite, à la température plus élevée, le 2KCOOH se décompose comme suit :



Cette réaction n'a lieu cependant qu'après qu'une certaine quantité de carbonate a été formée, avec laquelle l'oxyde de carbone libéré, à l'état naissant, se combine pour former un oxalate de la manière suivante :



On peut admettre par conséquent que le formiate est décomposé en carbonate et en oxyde de carbone et que ce dernier se combine ensuite à l'état naissant avec le carbonate pour former un oxalate. C'est pourquoi, la réaction est grandement facilitée par la présence du carbonate avec lequel l'oxyde de carbone se combine, et qui autrement se perdrait, ce qui explique les pertes dans les procédés où il n'y a pas de carbonate. On comprend que plus le mélange entre le carbonate et le formiate est fin et intime, moins il y a de chance pour que l'oxyde de carbone s'échappe.

Il est bien évident que le même procédé qui produit le formiate produit aussi le carbonate, et du moment que ceci est obtenu en employant le même sel avec lequel l'oxyde de carbone doit être combiné, et à l'aide d'un gaz qui autrement devrait être éliminé, on comprend que le procédé ci-dessus décrit est extrêmement simple et économique, et d'autant plus que le carbonate est transformé de nouveau plus tard en hydrate alcalin. En outre l'oxyde de carbone n'est pas fabriqué comme avant, mais les gaz sont employés dans leur état primitif, parce qu'une faible proportion de carbonate est nécessaire.

En outre, le mélange d'oxalate et de carbonate n'est pas séparé, et par conséquent on évite des pertes ; et, en laissant le mélange ainsi, l'alcali caustique est récupéré pendant les phases du procédé lui-même, tandis que s'il en était autrement, il faudrait le reproduire séparément.

Le procédé peut être figuré brièvement de la manière suivante :

Un récipient, préférablement de forme tubulaire et disposé horizontalement, est rempli jusqu'au tiers environ de l'espace disponible avec de l'alcali caustique. Les bouts de ce récipient ou tube sont fermés et à la partie inférieure on dispose un malaxeur rotatif approprié. A la partie supérieure de chaque bout on réserve une ouverture d'admission et de sortie des gaz respectivement, et au milieu une ouverture plus grande pour le remplissage et la vidange, cette dernière ouverture pouvant être fermée hermétiquement. Au lieu d'avoir un malaxeur, l'ensemble du récipient pourra recevoir un mouvement de rotation, et dans ce cas les ouvertures d'admission et de sortie du gaz sont réservées au centre des chapeaux extrêmes du récipient, servant en même temps de supports. Le récipient tubulaire est alors rempli de 50 kilogrammes environ de soude caustique. Après que l'ouverture centrale a été fermée, le tuyau d'admission du gaz est mis en communication avec un gazomètre contenant environ 27 mètres cubes d'oxyde de carbone, 1 mètre cube d'acide carbonique, 28 mètres cubes d'hydrogène et un peu d'azote. Ce gaz à l'état humide, généralement dénommé gaz d'eau, est amené doucement sur l'alcali caustique, dont la température a été élevée à environ 220 degrés centigrade, et le malaxeur est mis en mouvement. L'autre bout du récipient est mis en communication avec un autre gazomètre vide.

L'oxyde de carbone et l'acide carbonique sont absorbés graduellement et amenés à ce deuxième gazomètre. Si on remarque qu'après une opération il reste encore un peu d'oxyde de carbone, on fait repasser les gaz qui se trouvent maintenant dans le deuxième gazomètre dans ledit récipient et on les amène doucement sur l'alcali du premier gazomètre. et ainsi de suite, jusqu'à ce que le volume primitif des gaz mélangés ait été réduit de moitié environ, ce qui indique que tout l'alcali a été transformé en 80 kilogrammes de formiate de sodium et environ 4 kilogrammes de carbonate de sodium. L'arrivée du gaz est alors fermée, la température élevée à environ 400 à 440 degrés centigrade, après qu'une communication a été établie soit avec l'air extérieur, soit

avec un autre gazomètre vide pour gagner l'hydrogène, qui se dégage. Lorsque le dégagement d'hydrogène cesse, le produit a été transformé en 79 kilogrammes d'oxalate de sodium mélangé avec environ 4 kilogrammes de carbonate de sodium; ce produit est ensuite enlevé du récipient pour être bouilli avec environ 47 kilogrammes de chaux éteinte, ce qui produit environ 75 kilogrammes d'oxalate de calcium 4 kilogrammes de carbonate de calcium, et 50 kilogrammes d'hydrate de sodium. Le mélange de 75 kilogrammes d'oxalate de calcium et 4 kilogrammes de carbonate de calcium est alors traité avec environ 66 kilogrammes d'acide sulfurique, ce qui donne comme résultat final environ 74 kilogrammes d'acide oxalique avec deux molécules d'eau et environ 80 kilogrammes de sulfate de calcium.

358.806. — Procédé pour la préparation électrolytique du peroxyde d'hydrogène.

Société dite : CONSORTIUM FÜR ELEKTROCHEMISCHE INDUSTRIE G. m. b. H.

On sait qu'il est impossible d'obtenir le peroxyde d'hydrogène en grandes quantités par l'électrolyse, parce qu'il est décomposé à l'anode en dégageant de l'oxygène. D'autre part, on sait que l'acide persulfurique, ainsi que ses sels, pouvant être aisément préparés par électrolyse, sont transformés par des acides forts, d'abord en acide de Caro, puis en peroxyde d'hydrogène. Cette réaction, qui permettrait de préparer indirectement le peroxyde d'hydrogène par électrolyse, n'a pourtant pu jusqu'ici être appliquée à sa préparation industrielle, parce qu'on n'a pas réussi à isoler le peroxyde d'hydrogène de la solution d'acide sulfurique. En effet, la transformation ne s'opère rapidement et convenablement que dans des solutions fortement acides, et comme en outre la réaction elle-même donne naissance à de l'acide sulfurique, on a finalement une solution pouvant contenir, à côté de quantités relativement faibles de peroxyde d'hydrogène, jusqu'à 80 0/0 d'acide sulfurique. La difficulté réside dans ce fait que le peroxyde d'hydrogène, en présence de l'acide sulfurique, produit toujours une certaine quantité d'acide de Caro, qui se trouve avec ces corps dans un équilibre qui dépend de la température et de la teneur de la solution en acide. Or le peroxyde d'hydrogène et l'acide de Caro réagissent très facilement l'un sur l'autre en dégageant de l'oxygène, et la plus faible quantité d'un catalyseur quelconque suffit pour pro-

voquer leur décomposition réciproque. D'après les recherches de Price et Friend (*Journ. Chem. Soc.*, Londres, vol. 85, p. 1526) la sensibilité de solutions de ce genre est bien supérieure à celle de solutions de peroxyde d'hydrogène seul, et quand on les chauffe, il se produit généralement un vif dégagement d'oxygène. C'est pour cette raison que jusqu'à présent la transformation de l'acide persulfurique en peroxyde d'hydrogène a toujours entraîné des pertes considérables d'oxygène, et que la séparation du peroxyde d'hydrogène formé d'avec l'acide sulfurique n'a pas encore pu être réalisée. Il va sans dire qu'il est absolument impossible d'appliquer dans ce cas, vu les grandes quantités d'acide sulfurique dont il s'agit, la méthode généralement adoptée pour épurer le peroxyde d'hydrogène et qui consiste à éliminer l'acide sulfurique au moyen de la baryte.

Or, suivant la présente invention, on peut empêcher presque entièrement lesdites solutions de se décomposer, en en éloignant toute trace de catalyseur. En se servant de solutions pures, non seulement la transformation de l'acide persulfurique en peroxyde d'hydrogène se fait bien plus favorablement, mais encore il est possible de séparer presque sans perte, par différentes méthodes, le peroxyde d'hydrogène formé, d'avec l'acide sulfurique qui l'accompagne.

En ce qui concerne la transformation, on peut fort bien, en l'absence de catalyseurs, l'opérer à une température plus élevée, ce qui réduit considérablement le temps nécessaire à la transformation. Alors que, par exemple, chez Elbs (*Zeitschrift für Elektrochemie*, I, p. 471), la transformation d'une solution à 15 0/0 d'acide persulfurique dans un acide sulfurique de poids spécifique 1,4 prenait plus de 6 jours et entraînait une perte d'oxygène de 40 0/0, il a été possible, par le présent procédé, d'effectuer une transformation analogue en 45 minutes et avec une perte en oxygène de seulement 3 0/0 en opérant à une température de 50 degrés centigrades, ce qui est impossible si la solution contient un catalyseur quelconque.

La séparation du peroxyde d'hydrogène formé d'avec l'acide sulfurique peut se faire par différentes méthodes. C'est l'extraction par des dissolvants divers et la distillation qui ont donné les meilleurs résultats.

Il est avantageux d'opérer l'extraction au moyen d'éther sulfurique ou d'éther acétique, qui, ainsi que des essais l'ont montré, laissent l'acide sulfurique et l'acide de Caro à peu près complètement indissous

et n'en sont pas non plus attaqués d'une façon sensible. En appliquant des appareils d'extraction à action continue, par exemple d'après le principe de Soxhlet, on peut extraire complètement le peroxyde d'hydrogène avec des quantités relativement faibles d'éther et l'obtenir rinsi sous forme de solutions pures d'une stabilité absolue et de toute concentration voulue.

Quant à la distillation, il faut l'opérer le plus rapidement et à la plus basse température possible. Aussi est-il avantageux d'opérer dans le vide et on peut, le cas échéant, accélérer l'expulsion du peroxyde d'hydrogène par l'introduction d'un courant d'un fluide gazeux indifférent, tel que la vapeur d'eau ou la vapeur d'éther. Les pertes d'oxygène pendant la distillation dépendent du degré de pureté des solutions. Tandis qu'en présence de catalyseurs la plus grande partie du peroxyde d'hydrogène est décomposée pendant la distillation, celle-ci se fait sans la moindre perte si les solutions sont absolument pures.

Quand la distillation est opérée convenablement, le peroxyde d'hydrogène n'entraîne point d'acide sulfurique et on l'obtient ainsi en solutions absolument pures et par conséquent d'une stabilité illimitée. La teneur en peroxyde d'hydrogène des différentes fractions augmente pendant la distillation et, en les captant séparément, on peut obtenir des produits d'une concentration très élevée.

Il est difficile de maintenir la pureté des solutions, condition de bon rendement, parce qu'en préparant l'acide persulfurique par électrolyse de faibles quantités du platine employé comme métal constitutif de l'anode sont toujours dissoutes, lesquelles, en raison de leur grand pouvoir catalytique, influent défavorablement sur le rendement en peroxyde d'hydrogène.

On peut obvier à cet inconvénient en éliminant le platine de la solution par voie électrolytique. La précipitation électrolytique du platine peut être combinée avec l'électrolyse principale, en installant dans la chambre des anodes une cathode auxiliaire que traverse une faible fraction du courant principal. Au lieu de l'électrolyse, on peut aussi éliminer le platine par des opérations chimiques appropriées, ou par distillation de l'acide sulfurique. On obtient ainsi des solutions qui se prêtent éminemment à la préparation du peroxyde d'hydrogène et permettent de la réaliser presque sans aucune perte.

Il a été constaté, en outre, que, pour opérer la distillation, il n'est pas nécessaire d'attendre que l'acide persulfurique soit transformé en peroxyde d'hydrogène. On peut simplement soumettre immédiatement

à la distillation la solution d'acide persulfurique obtenue par l'électrolyse ou par l'action de l'acide sulfurique sur des persulfates ou de n'importe quelle autre manière. Comme, à une température de distillation de 60 degrés par exemple, et par suite de l'élimination continuelle du peroxyde d'hydrogène formé, la vitesse de transformation est très élevée, on peut de cette manière faire passer dans un temps très court tout l'acide persulfurique sous forme de peroxyde d'hydrogène dans le barillet.

De la même manière, on peut combiner la transformation de l'acide persulfurique en peroxyde d'hydrogène avec l'extraction de ce dernier par les dissolvants précités.

Les solutions ayant été débarrassées du peroxyde d'hydrogène d'après les méthodes indiquées ci-dessus ou par d'autres méthodes appropriées, peuvent être soumises de nouveau à l'oxydation électrolytique, de sorte que l'acide persulfurique ne sert en quelque sorte que de transporteur d'oxygène et du'on obtient le peroxyde d'hydrogène suivant un cycle continu par l'oxydation indirecte de l'eau.

Au lieu de l'acide persulfurique, on peut aussi utiliser comme transporteurs d'oxygène, d'une façon analogue, d'autres combinaisons pouvant être préparées par électrolyse. On sait, par exemple, que les percarbonates et les perborates, qui peuvent être préparés par électrolyse, se décomposent partiellement au contact de l'eau en formant du peroxyde d'hydrogène. Si par des méthodes appropriées, par exemple par l'extraction au moyen d'éther, on élimine le peroxyde d'hydrogène de la solution, la transformation s'opère jusqu'à la fin et les solutions débarrassées du peroxyde d'hydrogène peuvent servir de nouveau à l'électrolyse. Cette manière d'opérer permet également de préparer le peroxyde d'hydrogène par oxydation électrolytique indirecte de l'eau.

358.948. — Procédé pour la fabrication de l'éther menthylsalicylique,

Par MM. RUDOLF SCHEUBLE et BERTRAND BIBUS

L'objet de la présente invention est un nouveau procédé servant à la fabrication de l'éther menthylsalicylique. Cet éther est un nouveau corps, non encore obtenu jusqu'à présent, et qui peut servir à différents usages techniques (comme produit de départ), à la fabrication des couleurs, etc. Le procédé s'exécute essentiellement de telle manière que du menthol et un excès d'acide salicylique sont por-

tés, pendant un laps de temps suffisamment long, à une température dépassant le point de fusion du mélange, mais toutefois, inférieure à 220° C., en faisant passer de préférence dans le mélange un courant gazeux (par exemple, hydrogène, acide carbonique, acide chlorhydrique) favorisant l'entraînement des vapeurs d'eau développées; après quoi on isole, d'une manière appropriée, l'éther menthylsalicylique qui s'est formé et que l'on épure ensuite par distillation fractionnée. L'éther menthylsalicylique est un liquide épais, presque incolore et inodore, insoluble dans l'eau, très soluble dans la plupart des dissolvants organiques. Il peut être distillé seulement sous pression réduite et bout en dessous de 10 millimètres à 175° C. La saponification fournit du menthol compétement pur et de l'acide salicylique. Le procédé peut s'exécuter par exemple de la manière suivante.

30 parties de menthol et 140 parties d'acide salicylique sont portées durant plusieurs heures, au bain d'huile, à une température de 140 à 220° C., pendant que l'on fait passer dans le mélange un courant gazeux (acide carbonique, hydrogène, acide chlorhydrique). Le mélange des produits de réaction, après avoir été dilué éventuellement avec de l'éther, de l'éther de pétrole ou un autre dissolvant volatil et différent, est débarrassé de l'acide non transformé, par un traitement avec une solution aqueuse de carbonate ou de bicarbonate alcalins. Il est ensuite soumis (après l'expulsion de l'agent de dilution) à la distillation fractionnée sous pression réduite (éventuellement au moyen de vapeur sous tension).

La fraction ayant le point d'ébullition le plus élevé, qui, par exemple, sous une pression 12 de millimètres, distille à environ 180° C., constitue l'éther salicylique du menthol, et ce, avec un rendement d'environ 75 à 80 0/0 du rendement théorique.

L'avant-coulant obtenu par la distillation fractionnée d'après le procédé décrit ci-dessus, se compose essentiellement de phénol, de menthol, de menthène et de chlorure de menthyle, dans le cas où l'on aurait fait passer dans le mélange un courant de chlorure d'hydrogène. Après avoir séparé le phénol au moyen de substances à réaction alcaline ou de la distillation fractionnée, on soumet le résidu de menthol, de menthène (de chlorure de menthyle), au traitement subséquent suivant :

Le menthol et le menthène sont transformés, par un traitement à l'acide chlorhydrique (sous pression), en chlorure de menthyle (lorsqu'il existe déjà du chlorure de menthyle, ainsi qu'il a été dit ci-des-

sus, cette transformation n'est évidemment pas nécessaire) et le chlorure de menthyle formé est converti en éther avec un salicylate métallique. Il est évident que, pour cette conversion, on peut aussi employer, au lieu du chlorure de menthyle, une autre combinaison analogue (halogène de menthyle). De cette manière, on obtient un rendement presque théorique. On peut évidemment, pour exécuter le procédé décrit ci-dessus, prendre directement comme produit de départ, le menthol (le menthène).

359.084. — Fabrication de sels doubles de lactate d'antimoine,

Société dite : CHEMISCHE FABRIK von HEYDEN
AKTIEN-GESELLSCHAFT

Les sels doubles de lactate d'antimoine ont été fabriqués jusqu'à présent par l'action d'un mélange d'acide lactique libre avec les lactates des alcalis, alcalis terreux et métaux terreux (ces mélanges étant aussi désignés comme lactates acides), sur l'oxyde d'antimoine. On peut fabriquer les sels doubles de lactate d'antimoine par l'application de lactates neutres, en traitant du sulfate d'antimoine avec du lactate d'alcali. Il s'opère une transformation double en lactate d'antimoine et sulfate d'alcali. En concentrant par évaporation, ce sulfate d'alcali se cristallise en premier lieu et la plus grande partie peut en être séparée.

Outre les lactates d'alcalis, les lactates neutres, solubles dans l'eau, de tous métaux dont les sulfates sont facilement solubles dans l'eau, par exemple le lactate de magnésie et le lactate d'alumine, donnent les sels doubles par traitement avec du sulfate d'antimoine. Par contre, les lactates neutres des alcalis terreux ne réagissent que peu avec du sulfate d'antimoine, vraisemblablement par suite de formation superficielle des sulfates d'alcalis terreux insolubles. Mais la réaction avec du sulfate d'antimoine est aussi très facilement produite avec du lactate d'alcali terreux en présence de solutions neutres des lactates des métaux alcalins et d'autres métaux formant des sulfates solubles.

Exemple I

LACTATE D'ANTIMOINE. — LACTATE DE SODIUM

500 parties de sulfure d'antimoine (antimon-crudum) sont transformées en sulfate d'antimoine par le procédé connu du traitement avec de l'acide sulfurique. Le produit de réaction refroidi est mis dans de l'eau froide et la dréipitation grise séparée est lavée

avec de l'eau pour écarter les restes d'acide sulfurique libre. Le sulfate d'antimoine ainsi obtenu, ou d'une manière quelconque, est mis dans une solution légèrement chauffée de lactate de sodium neutre. On mélange jusqu'à ce que le sulfate d'antimoine soit entré en solution. Alors, en cas de sortie du sulfure d'antimoine, comme mentionné ci-dessus, il reste du soufre non dissous. En cas de sortie de 300 parties de sulfure d'antimoine, on aura besoin d'environ 1.900 parties d'acide lactique à 50 0/0 neutralisé avec de la soude.

La solution est filtrée, puis concentrée jusqu'à la séparation du sulfate de sodium. Ce sulfate est séparé et le reste est séché par évaporation. De cette manière on obtient un lactate double d'antimoine et de sodium cristallin, soluble dans l'eau sans décomposition et contenant encore de petites quantités de sulfate de sodium.

Exemple II

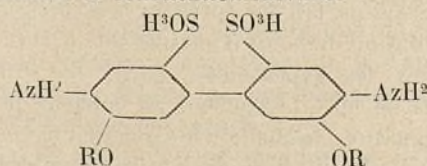
LACTATE D'ANTIMOINE. — CALCIUM-SODIUM

Le sulfate d'antimoine fabriqué comme indiqué dans l'exemple 1, au moyen de 300 parties de sulfure d'antimoine ou d'une autre matière est mélangé avec la solution résultant de 850 parties d'acide lactique à 50 0/0 neutralisé par addition de soude. Ensuite, on ajoute 740 parties de lactate de calcium neutre dissous dans l'eau. Le sulfure de calcium se précipite et est séparé par filtration. La solution obtenue est séchée par évaporation et se congèle lors du refroidissement pour devenir un sel cristallin peu hygroscopique et facilement soluble dans l'eau.

359.214. — Procédé de préparation d'acides disulfoniques de la dianisidine et de la diphénétidine.

Société dite : ACTIEN-GESELLSCHAFT FÜR ANILIN-FABRIKATION.

La présente invention est basée sur cette constatation que l'ortho-dianisidine et l'ortho-diphénétidine sont transformées très nettement en acides disulfoniques, par l'action de l'acide sulfurique fumant, quand on a soin de maintenir la température dans certaines limites. Les acides ainsi obtenus possèdent probablement la constitution suivante :



R représentant le groupe : CH^3 ou C^2H^5 .

L'exemple suivant fera clairement comprendre l'invention.

Dans 100 parties d'acide sulfurique fumant (d'une teneur de 10 p. 100 de SO^3), on introduit 25 parties d'ortho-dianisidine (teneur 97, 3 p. 100) en agitant soigneusement et en empêchant, par un refroidissement avec de la glace, la température de dépasser $+4^\circ\text{C}$. La base étant dissoute, on laisse la température s'élever graduellement jusqu'à 20 à 25°C . Dès que la sulfonation est terminée, on verse la masse sur une quantité de glace représentant environ cinq fois la quantité de la masse de sulfonation. On y ajoute ensuite un excès de chaux pour former le sel de chaux, et on sépare la solution du sel de chaux formé par la filtration du sulfate de chaux. Le sel de chaux est ensuite transformé, de la manière usuelle, dans le sel de sodium, qui se sépare presque totalement de sa solution concentrée, sous la forme de petites feuilles cristallines d'un brillant argentin. Le sel neutre de sodium de l'acide ortho-dianisidine disulfonique (pour la constitution, voir aussi la formule ci-dessus), est dissous dans l'eau chaude à raison d'une partie du sel pour 10 parties d'eau ; en cristallisant d'une telle solution, il se sépare, contenant de l'eau de cristallisation. L'acide disulfonique libre se dissout très facilement dans de l'eau ; pour cette cause, l'acide libre ne peut être séparé, par précipitation, d'une solution du sel de sodium, que par l'addition d'un grand excès d'un sel minéral ou par l'addition du sel marin en combinaison avec un acide minéral ; il se présente alors sous une forme blanche et cristalline.

D'après la méthode indiquée dans l'exemple précédent, on peut aussi sulfoner l'ortho-diphénétidine. On obtient alors un acide disulfonique (pour la constitution, voir la formule ci-dessus) dont le sel de sodium est difficilement soluble dans l'eau et se sépare de la solution sous la forme de petites feuilles brillantes ; l'acide libre est facilement soluble dans l'eau.

359.493. — Procédé d'imprégnation du bois.

Société : ACTIEN GESELLSCHAFT FÜR MECHANISCHE HOLZBEARBEITUNG A. M. LUTHER.

La résistance du bois aux influences chimiques et aux intempéries est, comme on le sait, très faible si on la compare à sa résistance mécanique relativement grande.

On a cherché par une foule de moyens à remédier

à cet inconvénient, et les procédés employés dans ce but se divisent en deux catégories :

1. Recouvrir les bois d'une couche protectrice, d'un « vernis ». Ce procédé devient insuffisant dans le cas où, par suite d'actions mécaniques, la couche protectrice est détériorée ou enlevée; en outre, on n'obtient par ce procédé, la plupart du temps, qu'une protection du bois contre l'eau et non contre les actions chimiques en général, par exemple en ce sens que tous les vernis ne résistent pas aux alcalis ou aux acides.

2. L'imprégnation du bois. Ce procédé est plus efficace que le premier, puisqu'ici il consiste en principe à combler les pores du bois et d'empêcher ainsi toute pénétration de l'eau ou d'autres liquides. Les moyens d'imprégnation connus ne remplissent que plus ou moins imparfaitement cette condition, parce qu'ils impliquent tout l'emploi de solutions. Par suite de l'évaporation du dissolvant une fois le bois complètement imprégné, il se forme des espaces vides, correspondant au volume du dissolvant, et dans lesquels l'eau, etc., peut pénétrer.

Suivant la présente invention l'imprégnation se fait au moyen d'une matière non volatile qui, une fois dans les pores, devient solide : cette matière est le soufre. Celui-ci présente les avantages d'avoir son point de fusion à une température de 111-120 degrés, c'est-à-dire à une température à laquelle le bois ne se modifie pas encore d'une façon appréciable; le soufre pénétrant dans les pores à l'état fondu, comble ceux-ci complètement après le refroidissement, et cela jusque dans les plus petites cavités lorsqu'il se solidifie.

Bien que facilement oxydable à haute température, le soufre est, à une température ordinaire, un corps très indifférent, résistant non seulement à l'eau mais aussi aux acides minéraux concentrés ou étendus; de même, à froid, les lessives alcalines concentrées l'attaquent à peine. Si l'utilisation industrielle des propriétés remarquables du soufre n'a pu être réalisée jusqu'à présent, c'est à cause de sa faible résistance mécanique, étant donné qu'à l'état pur le soufre est d'une nature cassante et pulvérulente qui le rend impropre à la constitution de récipients, etc. La résistance mécanique du soufre n'est pas en harmonie avec sa résistance chimique pour des emplois industriels. Cependant le bois est approprié, à ce point de vue, comme corps intermédiaire; il a précisément les propriétés de résistance qui manque au soufre, et inversement.

Une plaque de bois imprégnée de soufre présente

à peu près toutes les propriétés qui caractérisent le caoutchouc durci : grande résistance mécanique et chimique, grande dureté; le bois ainsi préparé s'électrise par le frottement, il est donc mauvais conducteur de l'électricité, etc.

L'imprégnation du bois avec du soufre peut être obtenue de la façon suivante :

On fond du soufre dans un récipient approprié chauffé à la vapeur afin d'éviter tout surchauffage du soufre, ce qui aurait pour effet de faire prendre à ce dernier une forme consistante, et de carboniser le bois. Dans le bain de soufre fondu à une température de 140° environ, on plonge les plaques de bois à imprégner en ayant soin de faire en sorte qu'elles soient complètement submergées par le liquide. La mousse qui se produit au début par suite de l'échappement de l'air et de l'humidité que contient le bois, cesse bientôt, c'est-à-dire lorsque la plaque de bois a atteint la température du bain dans toute son épaisseur on refroidit alors le bain de soufre jusqu'à une température de 110 degrés environ, température de solidification du soufre, pendant que l'air encore enfermé dans le bois se contracte et que la pression atmosphérique oblige le soufre fluide de pénétrer dans les espaces capillaires du bois.

Après cela on sort la plaque du bain de soufre, de préférence d'une façon progressive, de sorte que la couche mince du soufre adhérent à la surface se solidifie immédiatement; on évite ainsi que le soufre ne coule sur la surface du bois, et ne forme des sortes de verrues et une surface rugueuse qui ne peuvent être enlevées que difficilement.

Le soufre adhérent à la surface du bois se solidifie en une couche polie et luisante comme du verre en présentant des cristaux fleuris, qui forme une croûte mince mais très résistante qui n'a absolument aucune tendance à se rompre.

Le degré d'imprégnation varie suivant la constitution du bois, la température et la durée du bain : on peut prendre comme indice du degré d'imprégnation l'augmentation de poids du bois; celle-ci est, pour une opération en vase ouvert, d'environ 30-35 p. 0/0; pour une opération dans le vide elle va jusqu'à 100 0/0 (en faisant un vide correspondant à une colonne de mercure de 75 mm.); théoriquement l'emplissage parfait des pores du bois produirait une augmentation de poids d'environ 200 p. 0/0.

D'après les expériences, parmi les différentes essences de bois, le bouleau est surtout propre à l'imprégnation; le chêne et le sapin sont moins appropriés, car pour ces derniers la distillation sèche com-

mence au-dessous de 140° centigrades, ce qu'il est facile de reconnaître par la formation continue de petites bulles lorsque le bois se trouve dans le bain, le bois de sapin renferme en outre de la résine, qui, même en petite quantité, produit le noircissement du soufre.

Le procédé n'est guère applicable qu'à du bois en planches minces, par exemple à du bois de placage collé ou non collé, car, par suite de la mauvaise conductibilité de la chaleur du soufre et du bois, le chauffage puis le refroidissement ultérieur du bois demanderait trop de temps et rendraient ainsi le procédé désavantageux.

359.442. — Procédé de concentration de l'acide sulfurique.

Par M. ANTONIO GAILLARD.

Le procédé qui fait l'objet de ce brevet d'invention consiste essentiellement dans la pulvérisation de l'acide sulfurique dans une chambre traversée par un courant de gaz ou d'air chauffés à la température convenable.

La pulvérisation a pour effet de diviser le liquide de telle manière qu'il soit transformé en une sorte de buée qui remplit la chambre de concentration; les gaz chauds circulent à contre-courant à travers la chambre, ce qui assure le contact intime entre les gaz et l'acide à concentrer, en favorisant ainsi l'évaporation rapide de l'eau contenue dans l'acide, et par conséquent, la concentration de ce dernier.

Pour réaliser pratiquement le procédé qui fait l'objet de la présente invention on peut employer une tour construite avec des matériaux résistant à la chaleur à l'acide sulfurique chaud et revêtue d'une chemise ou enveloppe extérieure en plomb d'une certaine épaisseur.

Au sommet de la tour est disposé un pulvérisateur en platine, de n'importe quel système auquel arrive l'acide sulfurique à concentrer, à la pression nécessaire pour obtenir la pulvérisation complète du liquide: d'où il résulte que la poussière formée par l'acide sulfurique remplit complètement la chambre, dans laquelle elle descend jusqu'en bas. Au pied de la tour se trouve un foyer à coke qui fournit l'air chaud nécessaire pour la concentration de l'acide. Les gaz qui circulent dans la tour de bas en haut, sont évacués au dehors par une cheminée dont le tirage est constamment assuré.

La tour de concentration mentionnée ci-dessus,

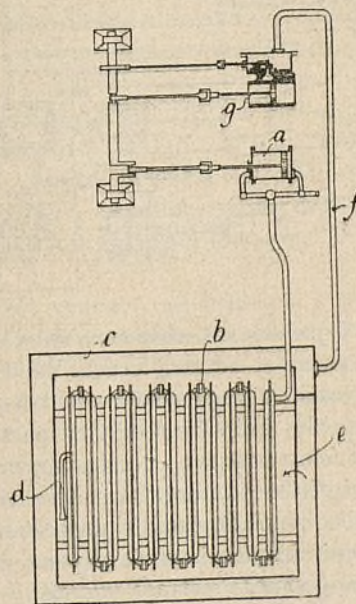
est combinée avec une deuxième tour en plomb, à laquelle arrivent les gaz sortant de la première, afin de permettre la condensation des vapeurs d'acides sulfuriques entraînées par les gaz. A cet effet la tour à condensation est remplie de morceaux de coke.

La tour ou la chambre dans laquelle se produit la concentration peut être de forme quelconque, mais il est toujours recommandable que la pulvérisation de l'acide sulfurique se produise à la partie supérieure, et que les gaz chauds y arrivent par la partie inférieure, donc en suivant une marche à contre-courant.

358.236. — Procédé pour la liquéfaction de l'air et la production d'oxygène avec récupération partielle du travail dépensé.

Par M. RUDOLF MEWES

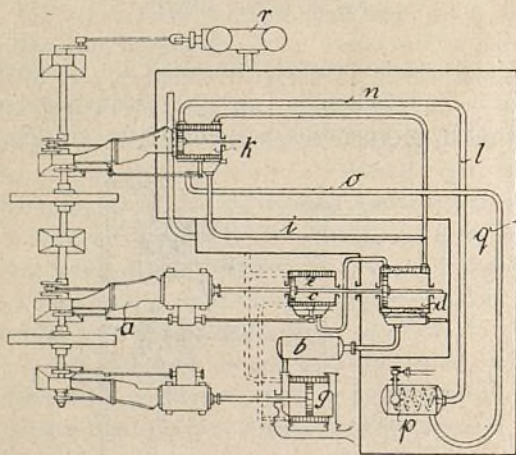
L'objet de la présente invention est un procédé pour la liquéfaction de l'air et la production d'oxygène avec récupération partielle du travail dépensé



pour la compression. Ce procédé se distingue des procédés anciens par le fait que les gaz d'expansion nécessaires à l'augmentation de la chute de pression derrière la chambre d'expansion à l'échappement des machines à expansion (machines à piston, turbines de Laval ou de Parsons) ne sont pas aspirés par le compresseur mais par un dispositif spécial

(pompe aspirante, etc.) qui établit le vide afin de ne pas laisser des gaz d'expansion froids faire retour au compresseur mais de les évacuer au dehors après en avoir tiré tout le parti possible comme réfrigérant pour le procédé lui-même, et afin d'obtenir un mélange liquide riche en oxygène. Pour cela il est de toute utilité que les gaz dilatés ne fassent pas retour au circuit, mais qu'ils en soient expulsés au dehors après émission presque complète de leur chaleur.

Les nouveaux effets techniques obtenus par ce moyen comparativement aux anciens procédés de liquéfaction de l'air dans lesquels les gaz dilatés sont évacués sous la pression atmosphérique consistent premièrement dans le fait que, par suite de la chute de pression plus considérable, l'abaissement de la température est également plus grand; deuxièmement dans le fait que le moteur ne peut pas être



arrêté ainsi que cela est nécessaire dans les dispositifs de Siemens et autres, lorsque la température s'abaisse; mais troisièmement aussi dans le fait que les gaz liquéfiés qui s'évaporent en partie pendant le procédé même sont évaporés au moyen d'un vide approprié inférieur à une atmosphère et au point de vue de la quantité, dans le rapport qui correspond à celui des tensions de vapeur des parties liquides composant le mélange liquide.

Par exemple, d'après des expériences de Dewar, Estreicher, Baile, Olszewski (*Zeitschrift für komprimierte und flüssige Gase*, 11^e année, liv. 12, page 166) l'azote a une tension de vapeur de 740 millimètres à 103° et l'oxygène de 142 millimètres. Mais lorsqu'on fait le vide au-dessus d'un liquide sans produire suffisamment de chaleur pour l'évaporation du liquide aspiré, la température du

liquide s'abaisse immédiatement. Il est clair qu'avec le présent procédé, il doit s'évaporer plus de cinq fois plus d'azote que d'oxygène, puisque l'abaissement de température peut être facilement poussé jusqu'à 200° et plus en faisant le vide au moyen d'une pompe aspirante et qu'à ces températures le rapport des tensions de vapeur des différentes parties de liquides est supérieur à 740/142, donc supérieur à cinq. Ce rapport augmente en raison de l'abaissement de la température et devient, d'après Olszewski, égal à 60/3,6 c'est-à-dire 16 à 214°. En faisant un vide de 60 millimètres, ce qui est techniquement facile, il s'évaporerait donc seize fois plus d'azote que d'oxygène, c'est-à-dire presque uniquement de l'azote.

Il en résulte que le procédé permet d'obtenir directement de l'oxygène liquide, presque pur et par distillation de l'oxygène gazeux également presque pur.

Le dessin représente schématiquement une installation de liquéfaction de l'air travaillant d'après ce procédé.

Dans le cylindre compresseur *f*, on comprime tout le volume de gaz dont on a, au préalable, enlevé toute la vapeur d'eau, par exemple à cinq atmosphères en le refroidissant autant que possible, et on le fait passer dans le réservoir *d*. Le petit cylindre compresseur *c* avec enveloppe refroidissante *e*, dont la grandeur doit être appropriée, aspire une partie du gaz comprimé, le comprime à 25 atmosphères et refoule le gaz à haute tension dans l'enveloppe *f* du cylindre d'expansion *d* alimenté par le réservoir *b* et permet à une partie du gaz comprimé à 5 atmosphères de se dilater. Il en résulte un plus grand abaissement de température ce qui refroidit considérablement les parois du cylindre ainsi que les gaz à haute tension contenus dans l'enveloppe du cylindre *f*. Les gaz d'échappement du cylindre d'expansion *d* arrivent dans une boîte isolée entourant ce dernier et sont évacués à l'extérieur au moyen d'une pompe d'aspiration de telle sorte qu'il se fait le vide derrière l'échappement du cylindre *d* ce qui augmente la dépression et en même temps l'abaissement de la température. Une partie du gaz à haute tension, refroidi dans l'enveloppe *f* est ensuite amenée par la conduite *i* qui passe par la boîte *h* et se trouve encore davantage refroidie par les gaz d'échappement froids du cylindre, et, dans le deuxième cylindre d'expansion *k*, tandis que l'autre partie du gaz à haute tension et fortement refroidi dans *f* est amenée par la conduite *l* dans l'enveloppe *m* du

cylindre *k* et après son refroidissement dans cette enveloppe dans un refroidisseur supplémentaire *o*, qu'il traverse en spirales. Les gaz d'échappement froids produisent par suite de ce dispositif encore un surcroît de refroidissement du gaz à haute tension et sont ensuite amenés dans la boîte *q* qui entoure le refroidisseur *p* ainsi que les conduites *l*, *n* et *o* et le cylindre d'expansion *k* de laquelle ils sont aspirés par la pompe aspirante *r* en même temps que les gaz d'échappement du premier cylindre d'expansion *d* de telle sorte qu'il se produit également le vide derrière l'échappement du cylindre *k*, et que par suite la chute de pression se trouve être encore plus grande que dans le premier cas et du même coup l'abaissement de la température plus considérable.

L'air ou le gaz à haute tension qui se liquéfient dans la spirale *s* sont dirigés à travers un dépotoir dans le refroidisseur supplémentaire ou dans une chambre entourant la partie inférieure de la spirale *s* et dans laquelle le vide est maintenu au moyen d'une pompe aspirante, ceci lorsqu'on veut obtenir séparément un mélange riche en azote, de telle sorte qu'au moyen de l'évaporation d'une partie de ce liquide par suite du vide qui y règne, la température de ce mélange et en fin de compte aussi de l'air liquide qui se trouve dans la spirale se refroidit à la température correspondant à celle du vide. En mesurant ce vide on a en main comme il a été démontré plus haut, le moyen d'obtenir l'évaporation d'azote presque exclusivement et très peu d'oxygène, tandis que la puissance refroidissante de l'azote en évaporation peut être entièrement utilisée pour la production d'air liquide nouveau, de telle sorte qu'on obtient directement de l'oxygène presque pur ou tout au moins un mélange liquide très riche en oxygène, qu'on peut employer tel quel, ou d'après des procédés connus pour l'obtention d'oxygène à l'état gazeux.

338.245. — Mode de fabrication du chlore par électrolyse de l'acide chlorhydrique.

Par MM. EUGÈNE-FRANÇOIS COTE et PAUL-RAMBERT PIERRON

L'électrolyse de la dissolution chlorhydrique, en raison du bas prix de ce sous-produit de la fabrication de la soude et de la faible quantité d'énergie qu'elle consomme, constitue un moyen très économique de produire industriellement le chlore pur. Les usines de produits chimiques, qui ont besoin de

gaz chlore pur, comme par exemple, celles qui fabriquent du tétrachlorure de carbone, ont donc intérêt à employer ce procédé préférablement aux procédés Weldon ou Deacon.

Cette électrolyse se fait au moyen d'appareils essentiellement formés de cuves divisées en deux compartiments par une cloison poreuse ou diaphragme; l'un de ces compartiments contient l'anode où se dégage le chlore, et l'autre la cathode où l'hydrogène est mis en liberté.

Pour obtenir un bon rendement industriel, les conditions à réaliser sont les suivantes: éviter dans l'électrolyse les pertes de vapeurs chlorhydriques qui se dégagent des dissolutions concentrées; ne pas pousser à fond l'électrolyse de la dissolution, afin de ne pas élever le voltage au delà d'une limite économique; ne pas laisser perdre cette dissolution incomplètement électrolysée, ce qui occasionnerait une perte notable d'acide chlorhydrique; enfin, empêcher les pertes de chlore dissous dans l'électrolyte lorsque celui-ci est évacué des cuves électrolytiques.

La présente invention a pour objet un procédé et un appareil qui permettent, tout en réalisant les conditions ci-dessus énoncées de bon rendement industriel, de traiter des dissolutions chlorhydriques sortant de batteries quelconques d'appareils à condensation, de vapeurs chlorhydriques, avec des dispositifs aussi simple que possible et ne nécessitant qu'une main-d'œuvre facile. Ce procédé s'applique donc particulièrement aux usines possédant déjà des batteries de condensation de l'acide chlorhydrique et ayant intérêt à faire du chlore pur par électrolyse.

Ce procédé consiste, en principe, à remplir les électrolyseurs de la dissolution chlorhydrique concentrée qui sort d'une batterie quelconque de condensation; à l'électrolyser jusqu'au moment où le voltage est sur le point de dépasser la limite économique; à récupérer les vapeurs chlorhydriques dégagées au début de l'électrolyse; à récupérer complètement le chlore dissous dans l'électrolyte à évacuer des appareils; enfin, à renvoyer aux batteries de condensation des vapeurs chlorhydriques, cette dissolution sortant appauvrie des électrolyseurs.

Le dessin ci-joint montre, à titre d'exemple, et schématiquement, comment est combiné l'appareil permettant de réaliser le procédé basé sur ce principe.

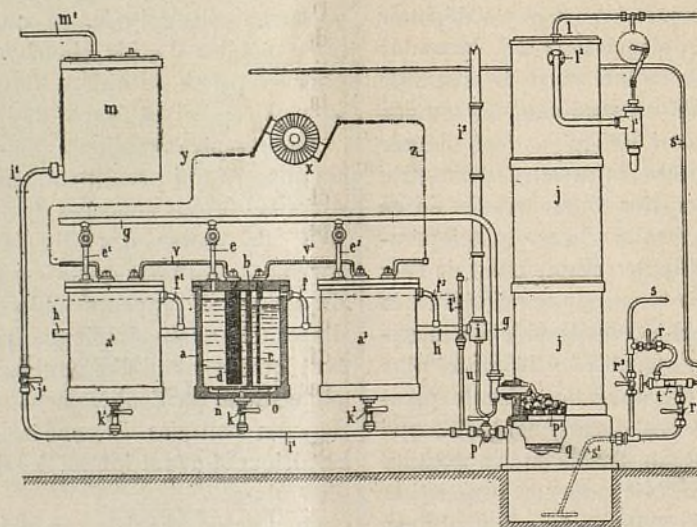
Les électrolyseurs sont essentiellement formés de cuves *a*, *a*¹, *a*², etc., semblables, en grès ou toute autre matière inattaquable à l'acide chlorhydrique.

Dans la coupe verticale de l'électrolyseur *a*, on voit le diaphragme poreux *b*, divisant la cuve en deux compartiments : celui de droite contient la cathode *c* formée d'une pièce métallique, et celui de gauche l'anode *d* en charbon. Le chlore produit se dégage par les tubulures *e* et *e'* munies de robinets-vannes. L'hydrogène sort par les tubulures *f* et *f'*. Une conduite collectrice *g* amène le chlore au bras d'une colonne verticale *j* en grès, remplie de coke, au sommet de laquelle un mince filet d'eau est déversé par la tubulure *l*. Le chlore, aspiré par une pompe *l'*, sort à la partie supérieure de cette colonne par le tube *h*. Les vapeurs d'acide chlorhydrique, entraînées pendant l'électrolyse, se dissolvent donc dans l'eau de lavage du chlore pendant la traversée de la colonne *j*. Cette eau, chargée d'acide et de chlore, est

recueillie au bas de la colonne dans un récipient dont on va voir le rôle plus loin.

L'hydrogène, canalisé par le tuyau collecteur *h*, se rend en passant par une bouteille *i*, dans un conduit *i'* qui va déboucher au bas des tours d'absorption, terminant les batteries d'appareils de condensation des vapeurs chlorhydriques. Les vapeurs d'acide, emportées par l'hydrogène, se condensent en partie pendant leur trajet dans cette canalisation et, tombant dans la bouteille *i*, elles vont, par le siphon *u*, rejoindre les eaux de lavage au bas de la colonne *j*. On pourrait, si on le préférait, les recevoir directement dans des bonbonnes et livrer au commerce cette solution très pure.

La solution chlorhydrique à électrolyser arrive des batteries de condensation dans un récipient *m*



par le tube *m*. Ce récipient a très sensiblement la capacité d'un électrolyseur. Pour remplir l'un de ceux-ci, *a* par exemple, tous les robinets sur la canalisation *i'* étant fermés, on ouvre les robinets *j'* et *k*. La solution passe alors dans l'électrolyseur dont elle remplit les deux compartiments, en pénétrant par les canaux *n* et *o* pratiqués dans le fond de la cuve *a*. On ferme ensuite les robinets *j'* et *k*.

Quand l'électrolyseur est plein, la cuve *m* est vide ; on n'a donc pas à craindre qu'une fausse manœuvre fasse monter trop haut le niveau de l'électrolyte dans la cuve *a*.

Dès que la cuve *m* a été vidée, on la remplit immédiatement de nouveau, de sorte que l'on peut toujours, au moment voulu, remplir un électrolyseur.

Quand, au bout d'un temps qui peut varier, suivant la puissance des électrolyseurs, de un à trois jours, la solution est tombée à une teneur de 5 à 6 p 100, on vide l'électrolyseur. Pour cela, on n'a qu'à rouvrir le robinet *k* et ouvrir le robinet *p*. L'électrolyseur *a* se vide alors dans la cuve *g* située sous la colonne *j* et séparée d'elle par une grille *p'*, à travers laquelle passe l'eau de lavage du chlore. Quand la vidange de l'électrolyseur *a* est terminée, on ferme *p*, et *k* restant ouvert, l'électrolyseur est prêt à être rempli de nouveau.

La solution appauvrie, qui est arrivée dans la cuve *g*, contient du chlore et de l'hydrogène en dissolution, mais fort peu de ce dernier, car cette solution sort chaude des électrolyseurs et emporte, par conséquent, très peu d'hydrogène dissous. Ce gaz se

combine au chlore pour reformer une petite quantité d'acide chlorhydrique; mais la perte de rendement de ce fait est insignifiante. Il s'agit de purger complètement du chlore dissous la solution faible d'acide qui est arrivée en *q*, soit des électrolyseurs, soit de la colonne *j*, afin de pouvoir la renvoyer à la batterie de condensation des vapeurs chlorhydriques pour ne rien perdre.

A cet effet, on envoie en *q*, par les tuyaux *s s'*, les robinets *r r'* étant fermés et *r²* ouvert, un jet de vapeur qui porte au voisinage de 400° le liquide déjà échauffé par son passage dans les précédents appareils. A cette température le chlore dissous se dégage au bout d'un certain temps, il traverse la colonne *j* avec les vapeurs d'eau produites par le chauffage du liquide. Cette purge étant faite, on ferme le robinet *r²* et l'on ouvre *r* et *r'*; la vapeur passe alors dans un injecteur *t* et l'aspiration du liquide contenu en *q* se fait par le tube *s'*; l'injecteur le refoule par le tube *s* dans un réservoir situé en tête de la batterie de condensation de l'acide chlorhydrique, d'où ce liquide, après refroidissement, va s'enrichir à nouveau.

Cette opération pourrait encore se faire de la manière suivante, sans changer en rien le principe du procédé. La cuve *q*, au lieu d'être séparée de la colonne *j* par une grille *p'*, pourrait être fermée et communiquer avec elle par un simple robinet ouvert pendant qu'on chauffe le liquide, fermé quand on veut faire son élévation; dans ce cas, la vapeur, continuant à arriver par un tube plongeur, créerait une pression qui refoulerait le liquide par les tubes *s' s*, sans l'aide d'injecteur. Mais il vaut mieux procéder comme il a été dit précédemment pour ne pas soumettre à une pression intérieure la cuve *q* qui, devant être inattaquable à l'acide chaud, se fait en grès ou matières peu résistantes aux efforts mécaniques.

Un tube de niveau *u'* permet de rétablir le niveau de l'électrolyte, quand on le veut, dans les cuves *a a'* *a²*. Il suffit pour cela d'ouvrir le robinet *k* ou *k'* ou *k²* de la cuve dans laquelle on veut vérifier le niveau, en même temps que le robinet *j'*, ce dernier très légèrement, jusqu'à ce que le niveau ait atteint la hauteur voulue dans la cuve en observation.

La batterie d'électrolyseurs peut comporter autant de cuves qu'on le veut, semblables à *a*; elles sont mises, soit en dérivation, soit en série, comme le représente le dessin, sur le circuit électrique par les câbles *v v'*, fermés sur le dynamo *x* par les conducteurs *y* et *z*.

Une batterie, jusqu'à concurrence de 60 électroly-

seurs par exemple, d'une capacité de 250 litres chacun et pouvant recevoir un courant de 800 ampères, ne nécessite qu'une seule cuve de vidange *q*, car les choses peuvent être facilement réglées pour qu'on n'ait à vider et remplir un élément de cette batterie que toutes les heures au plus, et, dans cette durée d'une heure, on a parfaitement le temps de purger de chlore le liquide en *q* et de le refouler aux batteries de condensation de l'acide chlorhydrique.

Connaissant, d'une part, la capacité de la cuve *m*, le titre de la solution qui y est livrée, et le nombre de fois qu'on la remplit en 24 heures; connaissant, d'autre part, le volume et le titre de la solution appauvrie restituée aux batteries de condensation du gaz chlorhydrique, on en déduit exactement et rapidement la quantité d'acide décomposé par jour. Ce système de comptage a son importance, soit pour se rendre compte du rendement et de la bonne marche de l'installation, soit pour savoir ce qui est acheté à l'usine de produits chimiques, dans le cas où l'installation électrolytique est indépendante commercialement de ladite usine de produits chimiques.

Tous les tuyaux et robinets qui conduisent du chlore et de l'acide chlorhydrique peuvent, vu leur petit nombre et la simplicité des assemblages, être en grès, verre, plomb durci, ébonite ou porcelaine.

Les dispositions ci-dessus sont données à titre d'exemple; les détails du procédé, les formes et dimensions des appareils pourront varier suivant les cas, sans modifier le principe de l'invention.

- 357.633. Société Schimmel et C^o. — Procédé de préparation de l'aldéhyde protocatéchique en partant du piperonal et du chlorure de piperonal.
 357.600. Société Badische Anilin et Soda Fabrik. — Production de colorant allant du bleu au vert bleu.
 357.628. Volpert. — Procédé de fabrication d'explosifs de sûreté à l'abri des coups de grisou.
 357.637. Kicfelder Seifenfabrik Stockausen et traiser. — Procédé et appareil pour le refroidissement des solutions de savon.
 357.591. Schroder et la Société Deutsche Erfinder Genossenschaft zur Verwertung von Erfindungen und Patenten Eingetragene Genossenschaft M. B. H. — Epurateur à marche continue.
 357.679. The Electric Water Purifying and filter company. — Appareils pour la purification de l'eau par l'électricité.
 357.639. Thorne. — Procédé de fabrication de corps réfractaires au moyen du siloxicon.

- 357.655. J.-F. Bottomley et A. Paget. — Application de métal aux objets en silice fondue.
- 557.784. E. F. Cote. — Procédé et appareil pour l'épuration du tétrachlorure de carbone.
- 357.822. A. Jürgensen. — Procédé de fabrication d'une peinture isolante.
- 357.854. Franz Schorg. — Appareil pour purifier l'air et pour le refroidir ou le chauffer, l'humidifier ou le désinfecter éventuellement en même temps.
- 357.922. Magdeburg. — Procédé pour la décoloration de la surface des objets en verre ou en une substance se ramollissant à une température relativement basse.
- 357.925. C. E. Bichel. — Procédé de fabrication d'explosifs de grosseur et de forme quelconque en trinitrotoluène comprimé en employant le trinitrotoluène fondu en qualité de liant.
- 357.765. Ducasble. — Procédé de régénération du caoutchouc.
- 357.770. E. Monti. — Procédé et appareils pour la concentration de solutions au moyen de la congélation et du déplacement des matières solubles d'avec les cristaux de glace.
- 357.968. E. Merk. — Procédé de production des acides dialcoylbarbituriques à l'aide de produits résultant de la condensation de la guanylurée, du biuret, de l'éther allophanique et d'autres dérivés semblables de l'urée et de la guanidine avec les éthers dialcoylmalonyliques les haloïque dialcoylmalonyliques ou les malonitriles dialcoyliques.
- 358.085. Actien Gesellschaft. — Procédé de fabrication du dérivé diamidé des acides dialcoylmaloniques.
- 358.146. Alby Carbidefabriks. — Procédé de production de composés ou combinaisons entre l'acétylène et le chlore et produits ainsi obtenus.
- 358.161. — Hendrikszoon. — Procédé de fabrication d'une solution d'oxyhémo-globine.
- 358.172. Schwarzberg. — Procédé pour la fabrication d'une masse ressemblant à la corne.
- 358.212. Dreymann. — Procédé pour transformer les combinaisons désaturées en combinaisons saturées.
- 358.271. Société Farbenfabriken. — Procédé pour la préparation de nouveaux colorants de la série anthracénique.
- 358.373. Chemische Fabrik. — Procédé de concentration de l'acide nitrique étendu.
- 358.398. La Norgine. — Procédé pour obtenir la norgine soluble à l'état sec et neutre.
- 358.514. Dynamite Company. — Perfectionnements dans la fabrication de la nitroglycérine.
- 358.648. Staynes. — Machine pour l'effleurage des cuirs.
- 358.825. Ekert. — Composition propre à servir de garniture de revêtement, etc., ou à être employée comme matière isolante.
- 358.697. Robinson. — Procédé et appareil pour souder ensemble les extrémités des tubes de caoutchouc et les vulcaniser.
- 358.727. Barker. — Appareil de filtration d'eau.
- 358.820. Desrumeaux. — Dispositif d'alimentation pour appareils épurateurs d'eau.
- 358.783. Jury. — Extracteur automatique de matières tannantes et colorantes.
- 358.723. Gschwind. — Procédé permettant d'écrire sur les cartes en aluminium.
- 358.736. Resisting Corporation. — Solution propre à rendre les matières combustibles de résister au feu.
- 358.908. Desgorges. — Clarificateur mécanique et industriel des eaux.
- 358.991. Vixford. — Procédé et appareil pour la purification de l'eau.
- 358.998. Vial. — Appareil concentrateur.
- 359.054. Todeschini. — Système de filtration destiné à protéger les machines servant à aspirer l'air chargé de matières terreuses ou purulentes.
- 358.859. Sardikoff. — Procédé de fabrication de colle.
- 358.894. Flöring. — Procédé pour rendre le cuir au chrome imperméable et durable.
- 359.018. Martini. — Procédé pour produire et recueillir des gaz protecteurs non oxydants destinés à refouler des liquides dégagant des gaz spontanément inflammables.
- 359.044. Börner. — Procédé destiné à rendre inflammables les carbures d'hydrogène à volatilisation facile tels que la benzine.
- 358.917. Herrenschmit. — Séparation de l'arsenic dans l'antimoine.
- 359.028. Howles. — Mode d'utilisation des sulfures bruts d'arsenic.
- 359.064. Sachs. — Procédé de production d'aminonaphtols.

Le directeur gérant : Bernard TIGNOL.

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