

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° 498

TOME XVII

JUIN 1906

LE BLEU DE PRUSSE

Historique

Le bleu de Prusse constitue une importante couleur minérale, tant comme couleur pure que comme base principale d'une série de couleurs vertes.

Il n'est pas facile de déterminer exactement la date de la découverte du bleu de Prusse, de même qu'il est assez difficile de trancher la question de savoir à qui en revient l'honneur, de Dippel ou de Diesbach. Wattin (1773), Tingry (1803), désignent nettement Dippel; tandis que les auteurs modernes, comme Guignet (1888), indiquent généralement Diesbach.

Et, chose curieuse à constater, les conditions dans lesquelles fut trouvée cette couleur sont loin d'être identiques chez les divers auteurs.

Tingry (1) s'exprime ainsi : « Dippel, chimiste de Berlin, ayant jeté dans sa cour plusieurs liqueurs dont il ne devoit plus faire usage, ou enfin pour débarrasser son laboratoire, vit, avec surprise, que quelques-uns des pavés étoient recouverts d'un bleu très éclatant. Il se rappela d'avoir jetté précédemment à la même place, des résidus de solution de sulfate de fer; et comme les liqueurs dont il venoit

de se débarrasser étoient de nature alcaline, et avoient servi aux rectifications répétées de l'huile de cornes de cerf, il crut trouver la clef d'une découverte qui lui parut précieuse. Il dirigea donc ses recherches vers ce but, et il parvint, après quelques expériences heureuses, à composer le bleu de Prusse par un procédé sûr ».

M. Guignet (1) rapporte que Diesbach, en 1710, saturant une solution d'alun ferrugineux par du carbonate de potasse, obtint un précipité bleu. La potasse qu'il employait lui avait été fournie par Dippel et retirée d'un résidu de fabrication d'huile animale : elle contenait du ferrocyanure de potassium. Dippel et Diesbach, après quelques études, parvinrent à fabriquer régulièrement du bleu et tinrent secret leur procédé jusqu'en 1724. A cette époque, Woodward décrivit en Angleterre le procédé de fabrication.

Le *Manuel Roret* (2) donne comme date de la découverte 1720 et comme auteur Diesbach. On trouve, d'autre part, la date de 1707 (3) et même de 1704 (4).

(1) *Fabrication des couleurs*, p. 80.

(2) *Manuel du fabricant de couleurs*, t. I, p. 237.

(3) *Dictionnaire de chimie industrielle*.

(4) Lemoine et du Manoir, *Manuel pratique de la fabrication des couleurs*, p. 177.

(1) *Traité théorique et pratique sur l'art de faire et d'appliquer les vernis*, t. II, p. 40.

Fabrication

Pendant les premières années de la fabrication industrielle du bleu de Prusse, les fabricants préparaient eux-mêmes la matière première la plus importante, le ferrocyanure de potassium, communément appelé *prussiate jaune*. Pour cela, ils se servaient de matières animales : poils, rognures de peaux, chairs d'animaux, huiles animales, sang desséché, etc. Le sang était la matière la plus fréquemment employée.

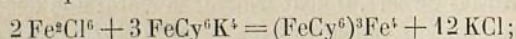
Desséché, mêlé au carbonate de potasse et à une petite quantité de limaille de fer, on obtient, en portant le mélange au rouge, des gâteaux qui, épuisés à l'eau chaude, donnent une liqueur riche en ferrocyanure de potassium.

Maintenant, la fabrication du ferrocyanure de potassium constitue toute une industrie, nettement à part de l'industrie des couleurs.

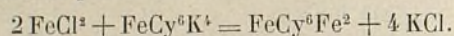
Les fabricants de couleurs ne préparent plus que le protosel de fer et la solution qu'ils adoptent pour oxyder.

Il y a, en effet, deux manières différentes de préparer le bleu de Prusse :

1° en précipitant un persel de fer par le ferrocyanure de potassium :



2° en précipitant un protosel de fer par le ferrocyanure de potassium :



et en traitant par un agent oxydant le précipité blanc obtenu.

La première méthode, qui paraît si facile à réaliser, n'est pas employée industriellement, car elle donne des produits inférieurs.

Nous allons examiner les différentes opérations auxquelles donne lieu la fabrication du bleu de Prusse.

Préparation de la solution de fer. — Dans les principaux ouvrages traitant de la question il est indiqué que l'on doit employer une solution de sulfate ferreux. Nous préférons de beaucoup une solution de chlorure ferreux et nous en donnerons plus loin les raisons.

Pour préparer la solution de chlorure ferreux, on emploie avantageusement une cuve en bois gondronnée, munie d'une grande cheminée en bois pour le dégagement gazeux, et d'un robinet en grès pour soutirer le chlorure ferreux. On remplit à moitié la cuve d'eau bouillante, on jette le fer et on verse de

l'acide chlorhydrique. Avec un excès de fer, on est toujours certain d'avoir une solution d'un sel au minimum, donnant un beau précipité blanc. Pour obtenir économiquement cette solution de chlorure ferreux, on utilise tous les débris de fer provenant de la fabrication des montures de porte monnaie, ou les vieilles lames de scie. Il faut porter un grand soin dans le choix de ces rognures et éviter surtout la présence de petites quantités de cuivre.

Préparation de la solution de ferrocyanure de potassium. — Il suffit de dissoudre ce sel dans l'eau chaude. La quantité à employer varie avec la dimension des cuves dont on dispose. Il ne faut pas oublier qu'en raison des nombreux lavages, il convient d'opérer dans de *grandes* cuves pour une fabrication relativement *faible* de bleu. Les auteurs donnant des indications sur la concentration des solutions de ferrocyanure de potassium (1) sont d'accord pour indiquer qu'il faut dissoudre 100 kgs de ferrocyanure dans 250 litres d'eau. Nous considérons cette solution comme beaucoup trop concentrée et nous engageons les fabricants à employer des liqueurs plus étendues. C'est une condition nécessaire, qui nous a été indiquée par l'expérience.

La solution de fer est placée dans la cuve inférieure et l'on ajoute, en remuant constamment, la solution de ferrocyanure (2).

Quand on emploie le sulfate de fer, il convient, d'après les auteurs qui indiquent ce procédé, de dissoudre 100 kgs de sulfate de fer dans 250 parties d'eau, pour précipiter une solution contenant 100 k. de ferrocyanure de potassium.

Que l'on emploie le chlorure ou le sulfate ferreux, il faut éviter avec soin d'employer un excès de fer. En effet, cette précaution méconnue conduit à la fabrication d'un bleu qu'il sera très difficile de laver complètement et qui, une fois séché, n'aura pas la belle apparence des produits commerciaux renommés.

Oxydation. — Le précipité blanc s'oxyde spontanément sous l'influence de l'oxygène de l'air, mais cette méthode, si économique en apparence, donne un mauvais rendement et des produits inférieurs.

(1) Roret, *Manuel du fabricant de couleurs*, t. I, p. 294. Halphen, *Couleurs et vernis*, p. 145.

(2) M. Guignet, dans son ouvrage *La fabrication des couleurs*, p. 84, dit très justement : « Le précipité blanc doit toujours être obtenu en versant peu à peu le ferrocyanure de potassium dans la solution de fer, additionnée d'acide. Il ne faut jamais faire l'inverse, car le précipité retiendrait une forte proportion de ferrocyanure de potassium ». Nous ajouterons qu'il n'est pas nécessaire d'opérer en solution acide.

On a proposé toute une série de substances oxydantes qui réussissent assez bien.

a. *Perchlorure de fer*. — Cette substance, indiquée comme la meilleure, ne nous a pas paru répondre aux qualités qu'on lui prête. On opère à l'ébullition, en milieu acide.

b. *Chlorate de potasse*. — C'est un excellent produit d'oxydation, donnant un bleu très pur. On l'emploie à l'état de solution bouillante.

c. *Acide chromique*. — On prépare une solution composée de :

	Guignet	Halphen
Bichromate de potasse	1 k.	1 k.
Acide sulfurique	13 k. 5	1 k. 35 (1)
Eau chaude	10 lit.	10 lit.

On opère également à chaud.

d. *Chlorure de chaux*. — C'est le meilleur de tous les oxydants. Il donne de très beaux bleus et son prix d'achat est minime. Il suffit de le dissoudre dans l'eau, quelques jours avant l'usage, pour obtenir par décantation une solution parfaitement claire. On a reproché au chlorure de chaux de donner des points blancs de sulfate de chaux dépréciant le produit final. M. Halphen fait, sur ce reproche, la remarque suivante (2) : « Il nous semble qu'on pourrait aisément faire disparaître cet inconvénient, en substituant au chlorure de chaux, la liqueur de Labarraque; ou, plus économiquement, le chlorure ferreux au sulfate ferreux ». Nous n'avons pas essayé la liqueur de Labarraque, mais une longue pratique industrielle nous a montré tout l'avantage que l'on retire de l'emploi du chlorure ferreux. C'est pourquoi nous avons recommandé ce sel de préférence au sulfate.

De la façon dont se pratique l'oxydation résultent deux produits commerciaux :

1^o le *Bleu de Berlin* ;

2^o le *Bleu d'acier* ;

produits se présentant sous des aspects bien différents.

Bleu de Berlin. — C'est un bleu très foncé, connu encore sous le nom de bleu *rougeâtre*, en raison des reflets cuivrés très marqués que présentent les belles qualités.

Le précipité blanc est oxydé en milieu acide.

D'après les principaux auteurs, on rend le milieu acide en ajoutant, pour 100 kgs de ferrocyanure :

(1) Evidemment la formule est la même, mais une erreur d'impression a dû se glisser dans l'ouvrage du second auteur.

(2) *Couleurs et vernis*, p. 141.

Acide sulfurique 16 kgs 500

Acide chlorhydrique 400 kgs.

Puis on verse, peu à peu, en remuant bien, une solution de chlorure de chaux, dont la quantité doit être parfaitement calculée. Mais sur ce point très important les auteurs sont muets.

D'après Otto Weber (1), on obtiendrait un très beau bleu rougeâtre en oxydant de la façon suivante, toujours en partant de la même quantité de ferrocyanure : ajouter au précipité blanc contenant le moins d'eau possible 25 kgs d'acide sulfurique, porter à l'ébullition et additionner de 150 gr. de sulfate ferrique.

Nous préférons, ainsi que nous l'avons déjà dit, l'oxydation au chlorure ferreux, mais nous recommandons de se tenir bien au-dessous des quantités indiquées plus haut pour acidifier. Elles sont manifestement exagérées. Quant au chlorure de chaux, il est indispensable, pour obtenir un beau produit, de n'en faire usage qu'en très léger excès. On peut aisément déterminer la quantité exacte en titrant la solution de chlorure de chaux à l'aide de l'acide arsénieux. Il est également utile d'amener la solution de chlorure de chaux au sein du liquide, à l'aide d'un tube plongeur, et de bien remuer pendant toute la durée de l'oxydation.

Le lavage du bleu est une opération qu'il faut suivre attentivement. Comme données approximatives, on peut dire que, en opérant dans une cuve de 2.500 litres, sur 100 kgs de ferrocyanure, il faut au moins 5 ou 6 lavages. On arrête quand le liquide surnageant ne donne plus de trouble blanc dans une solution de ferrocyanure.

Le séchage doit être fait à une température ne dépassant pas 100°. En été, on aura avantage à faire sécher au soleil.

Quand toutes ces conditions sont bien observées, on obtient un produit bleu foncé, à cassure présentant de magnifiques reflets cuivrés. C'est à la beauté et à l'intensité de ces reflets que se juge une fabrication supérieure.

Bleu d'acier. — Egalement connu sous le nom de *bleu Flore*, se fait en trois nuances :

Bleu d'acier foncé.

— moyen.

— clair.

Le précipité blanc donne ces nuances de bleu par une oxydation faite dans des conditions essentielle-

(1) *Moniteur scientifique*, janvier 1893.

ment différentes de celles qui viennent d'être développées plus haut.

Dans les traités spéciaux, il est recommandé de préparer le précipité blanc de la même façon que pour l'obtention du bleu foncé. Pourtant, il est préférable, pour obtenir ces nuances claires, d'agir d'une façon opposée, c'est-à-dire de couler la solution de fer dans la solution bouillante de ferrocyanure.

Voici, à titre d'exemple, un procédé indiqué (1) :

Dissoudre 100 kgs de ferrocyanure de potassium dans 1.500 litres d'eau bouillante, ajouter 25 kgs d'acide chlorhydrique, porter 1/2 heure à l'ébullition, précipiter à l'ébullition par 65 kgs de chlorure ferreux en solution dans 500 litres d'eau ; maintenir 1/2 heure à l'ébullition, remplir d'eau froide et abandonner deux jours. Décanter, additionner de 25 kgs d'acide chlorhydrique, porter à l'ébullition et ajouter 12 kgs de chlorate de potasse dissous dans 100 litres d'eau ; 20 minutes d'ébullition et laver.

On arrive beaucoup plus simplement au résultat en oxydant immédiatement avec une solution de chlorure de chaux employée en plus grand excès que dans la préparation du bleu foncé et en faisant précéder l'oxydation d'une ébullition du précipité blanc en présence d'acide chlorhydrique. Plus la quantité d'acide chlorhydrique sera grande et plus le temps d'ébullition sera prolongé, plus pâle sera la nuance obtenue. C'est en faisant varier ces deux facteurs qu'on obtient les trois types : foncé, moyen et clair.

Propriétés

Jusqu'à ces dernières années, on a considéré le bleu de Prusse comme un ferrocyanure ferrique (FeCy^6) $^3\text{Fe}^4 = \text{Fe}^7\text{Cy}^{18}$.

Les travaux plus récents de M. P. Chrétien (2) tendraient à admettre qu'il faut l'envisager comme un sel double $(\text{Fe}^2\text{Cy}^6)^m\text{Fe}^n\text{K}^{m-3n}$.

Il contient toujours une certaine quantité d'eau. On a indiqué 18 H²O.

M. Wyruboff, qui a particulièrement étudié les ferrocyanures, a montré que la quantité d'eau variait avec le mode de préparation employée (3) : « Du bleu préparé avec du perchlorure de fer et soigneusement séché m'a donné 8 H²O. Le bleu préparé avec du sulfate le peroxyde de fer m'a donné 4 H²O, celui préparé avec le nitrate 9 H²O. Enfin, lorsqu'on analyse le précipité obtenu par le prussiate rouge et un

protosel de fer, et qui est resté pendant quelque temps à l'air, même à l'état humide sur le filtre, on trouve un bleu de Prusse avec 6 H²O ».

Le bleu de Prusse est verdâtre à la lumière du gaz ; la lumière le décompose assez rapidement avec dégagement de cyanogène, d'où le peu de solidité de toutes ces couleurs à base de bleu de Prusse.

Les alcalis le détruisent facilement : il se forme de l'hydrate ferrique et du ferrocyanure de potassium.

Son pouvoir colorant est extraordinairement intense. C'est une couleur non vénéneuse.

Peu de corps ont été étudiés aussi attentivement au point de vue de la solubilité.

Bien que la plupart des traités de chimie signalent le bleu de Prusse comme insoluble dans l'acide chlorhydrique, il est en réalité soluble dans cet acide. M. Wyruboff (1) l'a montré le premier, en 1876 ; il a indiqué qu'une toute petite quantité d'eau précipitait le bleu de cette solution colorée en jaune pâle. Nous avons reconnu que la présence des alcools gras, dans les mêmes conditions, permettait de dissoudre jusqu'à 40 gr. (2) de bleu par litre et, nous basant sur cette intéressante propriété, nous avons établi un procédé de dosage (3).

On trouve dans les brevets allemands (Brevet 110097 de Donath et Ornstein) un procédé basé sur les considérations précédentes, pour extraire le bleu de Prusse de la masse d'épuration du gaz en traitant par l'acide chlorhydrique dilué pour enlever l'oxyde de fer, puis par l'acide chlorhydrique concentré pour dissoudre le bleu ; on précipite de cette solution par addition d'eau.

M. Ch. Guignet (4) a montré que le bleu de Prusse purifié par un acide se change en bleu soluble par digestion dans le cyanure jaune ou rouge. Pour faire un bleu soluble, le même auteur délaye le bleu dans une solution saturée d'acide oxalique, filtre et abandonne la liqueur deux mois ; le dépôt lavé à l'alcool constitue un bleu soluble dans l'eau.

M. Guignet a également constaté que le bleu de Prusse était soluble dans une solution alcoolique d'acide ferrocyanhydrique.

La solution est d'un bleu très foncé. Le tartrate d'ammoniaque donne une solution violette.

Alors que les acides étendus et bouillants ne l'altèrent pas, la potasse, au contraire, le détruit immé-

(1) *Moniteur scientifique*, 1893, p. 27.

(2) « Le bleu de Prusse et le bleu de Turubull », *C. R.*, 1903, t. CXXXVII, p. 491.

(3) « Les ferrocyanures », *Annales de physique et de chimie*, 5^e s., t. VIII, 1876, p. 29.

(1) *Annales de physique et de chimie*, 5^e série, t. VIII, 1879.

(2) *Bull. Soc. chim.*, 3^e s., t. XXVII, p. 696, 1902.

(3) *Bull. Soc. chim.*, 3^e s., t. XXXI, p. 391, 1904.

(4) *Bull. Soc. chim.*, 1899, p. 59.

diatement en donnant du ferrocyanure de potassium et de l'oxyde de fer.

Usages

Comme le bleu de Prusse est une couleur très peu solide, il est assez rarement employé seul, bien qu'il figure sur la liste des couleurs pour artistes. A ce propos, nous ferons remarquer que l'observation assez générale suivante : « le bleu de Prusse *graisse* l'huile, la matière se racornit, devient dure » n'est vraie que dans certains cas et avec des bleus imparfaits.

Nous avons préparé du bleu qui, broyé à l'huile, a pu être conservé des mois sans altération.

Il entre dans la composition de quantité de couleurs d'un débouché considérable : verts de chrome et verts de zinc.

Chargé de 95 à 97 0/0 de sulfate de baryte, il devient le *bleu charron*. Additionné de sulfate de baryte et de kaolin, c'est le *bleu minéral*. Quand il contient de l'alumine, il prend le nom de *bleu de Paris*.

Enfin, l'adjonction d'amidon le transforme en *bleu fécule*.

Il entre comme agent oxydant et colorant dans la cuisson des huiles pour la fabrication des cuirs vernis ; c'est à l'état de bleu de Berlin qu'il convient à ce genre d'industrie où l'on en consomme de sérieuses quantités.

Dans la préparation des encres d'imprimerie, on utilise surtout le bleu acier. La fabrication des papiers peints l'emploie sous ses deux aspects.

Une application assez curieuse du bleu de Prusse est l'usage qu'on en fait pour la coloration des toiles métalliques utilisées dans la fabrication des garde-manger.

CH. COFFIGNIER.

CONGRÈS DE CHIMIE DE LIÈGE

Sur la rancidité des corps gras

Par V. BOULEZ, Ingénieur Chimiste à Lille

Je n'avais pas l'intention de prendre la parole au Congrès, mais ayant vu figurer à l'ordre du jour de la Ve section la communication que M. le Dr Winkel va nous faire, je me suis décidé à publier le travail que j'avais fait antérieurement à ce sujet.

Le rancissement d'un corps gras est révélé par l'odeur ou par le goût particulier que tout le monde

connaît ; mais jusqu'à présent, à ma connaissance, on ignore la cause qui produit cette altération ou les modifications qu'elle apporte à la matière. Ce n'est pas que le phénomène n'ait pas été étudié, mais le croyant très simple et jugeant d'après des apparences basées sur des généralisations, on a attribué le rancissement uniquement à l'action de l'air sur les corps gras, en d'autres termes à une oxydation. Et en effet, on pouvait arriver en cette conclusion, car chaque fois qu'on fait intervenir un agent oxydant, que ce soit l'air ou un produit chimique, l'odeur et le goût de rance se développent indubitablement. Il était donc tout naturel de conclure à une cause oxydante, mais les effets chimiques dans la molécule, on ne les étudiait pas ou on les confondait avec ceux de la siccativation. Tout était donc très simple, on ne s'en préoccupait pas davantage et le problème paraissait résolu. Cependant certains chimistes, que ces explications ne satisfaisaient pas peut-être, firent intervenir les microbes dans cette réaction et prétendirent que le rancissement provenait de leur action sur la molécule grasseuse, puisque par stérilisation on parvenait à éviter la transformation.

Il y a une douzaine d'années cette question m'intéressait énormément au point de vue industriel, j'entrepris de l'éclaircir car, quoique certaines apparences fussent pour elles, je ne trouvais pas ces explications tout au moins suffisantes ; certains phénomènes me paraissaient encore obscurs. On faisait jouer à l'air ou à l'oxygène un rôle actif, mais la lumière pouvait en avoir un également ; car le blanchiment d'un corps gras par la lumière était fréquemment accompagné du rancissement de celui-ci ; les microbes pouvaient être les auteurs du méfait, mais un produit chimique oxydant quelconque arrivait au même résultat ; d'autres raisons enfin, touchant de plus près le point de vue industriel auquel je me plaçais, me faisaient considérer la question comme incomplètement résolue.

La théorie de l'oxydation pure et simple avait, semblait-il, une grande valeur ; elle avait des expériences simples et paraissant probantes pour elle ; elle répondait d'avance à la question de la transformation de la molécule, car de remarquables travaux avaient montré ce que cette molécule devenait par l'oxydation. Il me semblait pourtant que l'on généralisait par trop et que si l'on connaissait bien ce que devenait par exemple la linoléine par l'oxydation spontanée, on ne pouvait encore expliquer le mécanisme de la réaction dans d'autres cas.

J'avais fait la remarque qu'un corps gras conte-

nant de l'eau rancissait très facilement et que sa faculté de rancir était même en rapport avec cet état d'humidité. J'avais aussi observé qu'un corps gras qui rancissait mettait en liberté de la glycérine et qu'il y avait des acides gras libres. J'avais donc cru avoir trouvé la cause et les effets du rancissement en expliquant le mécanisme de cette réaction par l'hydrolise qui dédoublait la molécule en acides gras et glycérine et je me disais que l'odeur ainsi que le goût appartenaient sans doute à un corps formé par l'oxydation de la glycérine. Ainsi se trouvait aussi satisfaite la théorie de l'oxydation, car dans les réactions par oxydant chimique (si je puis dire), il y avait aussi production d'acides gras libres et de glycérine, celle-ci était plus ou moins détruite. Néanmoins ces expériences, toutes concluantes qu'elles semblaient être, ne donnaient pas pour moi l'explication d'autres faits. Comment se faisait-il que des sels d'acides gras comme l'oléate de plomb ou un savon dur quelconque qui est un mélange de sels d'acides gras ne contenant que les homologues supérieurs de la série grasse et dont on avait expurgé la glycérine devinssent rances ? Il ne pouvait plus être question de l'action de l'air sur la glycérine, et le rancissement ne s'effectuait plus que sur le ou les acides gras.

J'étudiai alors plus particulièrement les acides gras ou les savons, forme sous laquelle ils se conservent mieux, supposant trouver plus aisément la solution du problème de cette façon, puisque ce n'était pas les glycérides qui rancissaient, mais les acides gras. C'était déjà un point acquis. C'était aussi une confirmation du résultat de mes premières expériences, qu'il fallait hydroliser la molécule pour faire rancir le corps gras ; je fis alors des analyses systématiques et je constatai aussi l'influence de l'eau sur le rancissement des acides gras.

Mais quels sont les acides gras qui rancissent le plus facilement ou qui subissent cette altération ? Sont-ce les plus saturés ou les moins ou les deux également et quelles sont les transformations chimiques opérées et comment ? Voilà, me semble-t-il, ce qu'il restait à trouver pour éclaircir complètement la question. Il y avait donc un pas énorme fait, puisque l'on pouvait expérimenter sur des corps plus simples que la molécule complexe constituée par le glycéride, les acides gras et l'on pouvait même choisir ses acides gras. Mais la théorie de l'oxydation telle qu'on l'envisageait venait encore jeter une fausse clarté sur le problème. Comment concilier effectivement l'oxydation pure et simple avec les résultats auxquels je suis arrivé ?

J'ai trouvé que pour tous les acides gras qui rancissaient l'indice d'iode diminuait dans des proportions importantes. Il y avait donc fixation d'hydrogène ou saturation. Voici les chiffres des moyennes obtenues : 100 acides gras contenant 52,40 0/0 d'acide oléique ne contiennent plus au bout de quelque temps que 46,50 0/0 d'acide oléique, d'où il résulte que la saturation est bien établie et est due à une véritable hydrolisation, car j'ai observé que la présence de l'eau est nécessaire.

Il ne faut pas oublier que le savon en présence de l'eau même minime, vu la variété des sels qu'il peut former, basiques, acides, etc., s'ionise facilement. Il est décomposé par l'eau et l'acide carbonique de l'air d'où formation de carbonate de soude et d'un sel acide, lequel, dans le cas d'acide oléique, fixe l'eau pour faire un sel saturé d'où le phénomène du rancissement. L'hydrolise n'étant pas elle-même expliquée dans son mécanisme, il y a dans ce cas-ci comme dans tous les autres à chercher sous quelles influences ou quel agent catalysant elle se produit. La tâche est considérable et passionnante et elle a encore un côté mystérieux. Pour moi, ce qui m'importait de savoir, c'était la cause et l'effet, et j'ai établi que quand il y a rancissement il y a diminution de l'indice d'iode et hydrolisation.

Remarque : La réaction qui donne lieu au rancissement produit donc, non pas des traces de matières transformées, comme on le croit encore, mais des quantités importantes qui peuvent grandir, avec le temps, tant qu'il y a de l'acide non saturé et que les conditions ci-dessus sont réalisées.

Sur la composition des scories Thomas

Par Aca. GRÉGOIRE

Directeur ad int. de l'Institut Chimique et Bactériologique de l'Etat à Gembloux.

Les scories de déphosphoration constituent actuellement une des grandes sources d'approvisionnement en acide phosphorique dont dispose l'agriculture. Rien que dans notre petit pays, la statistique accuse, en chiffres ronds, une consommation annuelle de 70 millions de scories Thomas. Ce résidu industriel joue donc un rôle primordial dans l'économie rurale et même dans l'économie industrielle par son action indirecte sur la sidérurgie.

Mais en regard de cette masse d'intérêts qui se concentrent sur les scories Thomas n'est-il pas étonnant de constater combien peu avancée est l'étude chimique de cette substance. Certes, sa composition

élémentaire nous est connue, mais nous ignorons à peu près complètement les combinaisons qu'elle renferme : Hilgenstock y a trouvé quelques cristaux de tétraphosphate calcique, Jensch (1), Wagner (2), Lecocq (3) des silicophosphates complexes et c'est tout.

Nous savons d'un autre côté que la plante peut emprunter son phosphore à la scorie Thomas, mais le mécanisme de cette assimilation est inconnu. Pourquoi cet acide phosphorique, cependant relativement peu soluble, est-il si bien assimilé par la végétation ?

Mais il y a plus encore. Malgré l'énorme capital que représente le mouvement commercial des scories, il n'existe pas de base universellement reconnue comme satisfaisante pour l'appréciation de leur valeur. Cette regrettable lacune est vivement ressentie par les intéressés, si pas toujours d'une façon immédiate, du moins indirectement. C'est ce qui nous a engagé à nous occuper de cette dernière question.

On sait qu'à l'origine de l'emploi agricole des scories Thomas, on évaluait la valeur de cette marchandise d'après sa teneur en acide phosphorique total et d'après la finesse de mouture. Ce mode d'appréciation est resté en vigueur dans nombre de pays : Belgique, France, Autriche, etc. C'est là une façon d'opérer très simple mais qui présente dans la pratique de très graves inconvénients.

D'abord la méthode de vente des scories Thomas, d'après leur teneur en acide phosphorique soluble dans les acides minéraux ne tient pas compte des variations de composition, ni de la diversité que peut présenter le groupement des divers corps simples intervenant dans la composition des scories.

Cependant on sait que certaines scories sont très riches en chaux libre, que d'autres renferment peu de cet élément, et, par contre, beaucoup de silice ; on sait aussi qu'il existe des scories qui se délitent facilement et rapidement à l'air, tandis que d'autres résistent pendant des années. Il est logique de supposer, *à priori*, que l'acide phosphorique contenu dans des substances si différentes ne doit pas posséder la même valeur fertilisante. En réalité, P. Wagner et M. Maercker ont constaté dans leurs nombreuses recherches que certaines scories possèdent une valeur fertilisante se rapprochant de celle de l'acide phosphorique soluble dans l'eau, alors

que d'autres ne peuvent fournir que peu de phosphore à la plante. En représentant les rendements donnés par les premières par 100, ceux correspondant aux mauvaises scories descendent jusqu'à 30 dans les essais de Wagner (1) et à 16 dans ceux de Maercker (2).

Et cependant, avec la vente à l'unité d'acide phosphorique total, le cultivateur paye ces mauvaises scories aussi cher que les bonnes. Ce système est donc contraire à la justice.

Mais il n'y a pas que ce tort isolé et immédiat occasionné par la vente à haut prix d'un engrais de peu de valeur. En effet, il est possible que l'industriel puisse, par certain tour de main, améliorer les phosphates basiques qu'il produit. Il est bien évident qu'il ne s'occupera de cette amélioration que si l'opération est avantageuse pour lui-même, c'est-à-dire que si la scorie très active est vendue plus cher que la scorie à acide phosphorique peu assimilable.

Ce n'est malheureusement pas tout. Il existe, en effet, un grand nombre de phosphates à teneur variable en acide phosphorique soluble dans les acides minéraux mais ne possédant aucune valeur fertilisante.

La valeur commerciale de ces produits est par conséquent très faible, ce dont d'habiles commerçants profitent en les employant pour falsifier les scories Thomas. La méthode d'analyse employée ne trahit nullement la fraude et le chimiste chargé du contrôle doit employer des méthodes spéciales pour la déceler. Elle passe donc assez facilement inaperçue. Aussi se plaint-on assez vivement de la fraude dans les pays qui ont conservé l'ancienne méthode d'appréciation. Grandeau la signale grandissant en France (3) ; Charles, secrétaire de la Commission provinciale d'agriculture du Luxembourg la déclare très fréquente dans les Ardennes.

Cette fraude que l'on doit donc admettre assez répandue et la vente des scories peu actives doivent forcément nuire d'une façon considérable à la réputation des scories Thomas comme engrais phosphatés et par conséquent tendre à restreindre la consommation. Nous voyons que l'industriel qui semble à première vue n'avoir rien à perdre avec le système actuel, est cependant menacé par celui-ci dans ses propres intérêts.

En résumé, l'appréciation des scories d'après leur

(1) *Zeitschrift für angewandte Chemie*, 1889, p. 299.

(2) *Die Thomasschlacke, ihre Bedeutung und Anwendung als Düngemittel*, 1884.

(3) *Bulletin de l'Association belge des chimistes*, 1900.

(1) *Deutsche Landwirtschaftliche Presse*, 1894, n° 12, 13 et 14.

(2) *Landwirtschaftliche Versuchsstation*, XLV, 379.

(3) *Journal d'agriculture pratique*, 1904, n° 6, p. 182.

teneur en acide phosphorique total, donne le même prix à des produits de valeur différente, elle ne stimule pas le progrès industriel et elle favorise la fraude. Elle nuit donc aux intérêts bien entendus de la culture et de l'industrie.

Il s'agit nécessairement de distinguer l'acide phosphorique actif, assimilable des scories et celui de certains phosphates naturels. Un grand nombre d'auteurs se sont occupés de cette question, mais la première place appartient incontestablement à P. Wagner, Directeur de la Station agronomique de Darmstadt.

Dès 1887, il avait reconnu la solubilité de l'acide phosphorique des scories, dans les acides très dilués, même dans l'acide citrique à 1 0/0 (1). En 1888, il écrivait : « La question de savoir comment se présente la solubilisation ou la valeur fertilisante de plusieurs phosphates, lorsque ceux-ci sont incorporés au sol, ne peut être résolue en traitant ces phosphates par des solvants plus ou moins concentrés, à des températures plus ou moins élevées ou par un contact plus ou moins prolongé. Cette valeur fertilisante relative ne peut s'obtenir que par des essais de culture directs. Après, il pourra être recherché s'il existe un réactif chimique, acide dilué ou solution saline, qui, dans certaines conditions bien déterminées, agisse sur les phosphates dans le même rapport que les agents qui entrent en jeu dans le sol » (2). Partant de ce principe, Wagner a établi successivement trois méthodes : dans les deux premières, il employait comme solvant un citrate d'ammoniaque acide de concentration bien déterminée, dans la troisième et la dernière, une solution d'acide citrique à 2 0/0. Il y a donc eu un long travail d'élaboration.

Le but poursuivi qui vient d'être indiqué est très difficile à atteindre, car la méthode doit encore répondre à une autre condition. Elle doit, en effet, fournir les mêmes résultats, quel que soit le chimiste qui l'emploie et dans n'importe quel lieu. Dans l'élaboration de la méthode définitive, on a dû tenir note de cette nécessité et les conditions d'applications ont été stipulées dans leurs moindres détails (3).

En 1895, la seconde méthode a été admise comme base des transactions en Allemagne ; elle a été ensuite remplacée par la troisième.

(1) *Die Thomasschlacke, ihre Bedeutung und Anwendung als Düngemittel.*

(2) *Der Düngewert und die rationnelle Verwendung der Thomasschlacke.*

(3) Wagner. *Bestimmung der zitronensäureloslichen Phosphorsäure in Thomasmehlen.* Parey-Berlin.

Cette méthode reconnue comme satisfaisante par la plupart des expérimentateurs agricoles allemands, a été vivement critiquée.

D'abord, au point de vue analytique, les conditions requises pour faire un bon dosage ne sont pas sans paraître arbitraires à beaucoup de chimistes. Cependant ce reproche est facile à écarter si l'on se rappelle bien les conditions auxquelles doit répondre la méthode.

Les critiques élevées par Peterman et Graftiau (1) en Belgique, Liebermann, Meissl et Reitmar en Autriche (2), Grandeau en France sont plus importantes. Les essais faits à Gembloux n'ont pas montré une concordance fort satisfaisante entre les résultats culturaux et les chiffres fournis par le dosage. Ces essais ont été faits en pots. Grandeau, Meissl et Reitmar ont opéré en plein champ et sont arrivés à la même conclusion que Petermann. De plus, il y a lieu de remarquer qu'au point de vue du contrôle seulement la pratique de la méthode Wagner n'a pas été sans occasionner en Allemagne beaucoup de récriminations de toute espèce et parfois très violentes (3). Si nous examinons la méthode Wagner dans son principe même, nous voyons qu'il s'agit d'une méthode absolument empirique. En l'absence de données certaines sur la composition immédiate des scories, il ne pouvait pas être question d'opérer autrement.

Peu de temps après la publication des premières méthodes Wagner, un industriel bohémien, Hoyer-mann (4) constata que la fusion des scories avec du sable avait pour résultat d'augmenter notablement la solubilité citrique de l'acide phosphorique de ces scories. Des essais de Wagner montrèrent peu après que ces scories étaient en réalité plus actives que les scories non traitées et dans la suite le même expérimentateur trouva qu'il existait une relation intime et directe entre la solubilité citrique des scories et leur teneur en silice. De là à conclure que l'acide phosphorique actif des scories se trouve sous forme de silicophosphate de chaux, il n'y a qu'un pas. C'est la conclusion de Wagner.

S'il en est bien ainsi, il doit être possible de rem-

(1) *Bulletin de la Station agronomique de l'Etat*, n° 64.

(2) *Zeitschrift für das landw.-Versuchswesen in Oesterreich*, 1898, 1900.

(3) Wagner. *Die Bestimmung der zitronensäureloslichen Phosphorsäure in Thomasmehlen* et procès-verbaux des réunions des Stations agronomiques allemandes dans *Landwirtschaftliche Versuchstationen*.

(4) *Beitrag zur Frage der Citratlöslichkeit.* Gohmann-Hannover.

placer le réactif empirique de Wagner par un réactif spécifique. L'analyse aurait alors une base scientifique et il est à prévoir que la méthode pourrait être moins sensible aux perturbations étrangères.

La molécule qui se désagrège dans le sol et que nous devons détruire rapidement dans l'analyse, serait donc constituée par deux acides, l'acide silicique et l'acide phosphorique, et par des bases, la chaux principalement. Ne serait-il pas possible d'enlever l'acide silicique par un fluorure et de recueillir le reste de la molécule en solution dans le citrate d'ammoniaque ?

Après des essais assez laborieux, nous sommes arrivés à un réactif attaquant fortement la scorie qui est sans action, pour ainsi dire, sur les phosphates naturels et d'un emploi relativement commode.

Ce réactif renferme par litre :

261 grs de citrate d'ammonium tribasique.
33 grs de fluorure d'ammonium.
20 grs de nitrate de calcium.
1 gr. d'ammoniaque libre.

Le nitrate de calcium est nécessaire pour l'obtention de solutions limpides, l'ammoniaque libre pour la facilité de la préparation et de la conservation du réactif. On emploie 100 cc. de ce réactif + 100 cc. d'eau pour l'attaque de 1 gr. de scories. La digestion se fait à 40°C pendant une heure. Les premiers essais faits avec cette mixture en 1903 avaient montré que les solubilités dans le citrate fluoré et l'acide citrique, suivant Wagner, ne marchaient pas toujours parallèlement. Par exemple :

	Acide phosphorique, citrate fluoré.	Acide phos. sol. Acide citr. dilué.
Une scorie Thomas renfermait	8.02 0/0	15.58 0/0
Une seconde Thomas renfermait	15.30 0/0	15.20 0/0

Un essai de culture, en 1903, où ces deux scories ont été employées, n'a donné qu'un résultat incertain, que l'on ne peut guère porter en compte en raison de l'attaque des plantes par la rouille.

Nous arrivons maintenant à la constatation la plus importante de tout notre travail, au rapport entre la chaux combinée et l'acide silicique. En moyenne, ce rapport est de 6.14 avec un minimum de 3.37 et un maximum de 11.36. L'augmentation de ce rapport est accompagnée d'une diminution proportionnelle de la solubilité de l'acide phosphorique. Le fait est surtout très net pour l'acide citrique dilué et pour les valeurs élevées du rapport en question. Quand ce rapport atteint ou dépasse 7, la

scorie est peu soluble. Il semble donc que l'introduction de chaux dans la scorie, au delà d'une certaine limite, ait pour résultat la production de combinaisons plus saturées, d'une grande résistance à la désagrégation.

Quand le revêtement basique du convertisseur se délite facilement, il passe beaucoup de chaux dans le bain et cette chaux se combine lentement à l'acide silicique de la scorie. Lorsque, au contraire, le revêtement est très résistant, il passe moins de chaux dans la scorie et le mouvement vers la saturation de la silice est moins accentué. D'après ceci, la présence d'une forte proportion de chaux libre dans une scorie serait un indice de la plus ou moins grande saturation de l'acide silicique et de la constitution dans la masse de combinaisons plus saturées et plus stables.

Si les essais de culture auxquels sont employées les scories étudiées ici confirment les résultats obtenus par Wagner et Maercker et montrent une certaine concordance entre l'effet cultural et la solubilité, les constatations précédentes donneraient un moyen simple d'améliorer les scories. Il suffirait d'employer comme revêtement du convertisseur les matériaux les plus résistants possibles à la désagrégation.

Quoique les résultats précédents ne soient pas encore d'une régularité absolue, ce qui doit faire admettre qu'un ou plusieurs facteurs autres que la teneur en silice interviennent pour déterminer la solubilité de l'acide phosphorique, nous croyons pouvoir les résumer dans les propositions suivantes.

1° Il existe une concordance étroite entre la solubilité de l'acide phosphorique des scories dans l'acide citrique dilué et la solubilité dans le fluorocitrate ammoniacal. Cette concordance tend à faire admettre la présence dans les scories de combinaisons silico-phosphatées bien déterminées.

2° La solubilité de l'acide phosphorique des scories dans l'acide citrique dilué dépend avant tout du rapport $\text{CaO} : \text{SiO}_2$. Quand ce rapport s'élève à 7, la scorie est peu soluble.

3° Une teneur élevée des scories en chaux libre ne diminue pas la solubilité citrique de l'acide phosphorique par suite d'une neutralisation plus grande de réactif employé, mais elle est l'indice d'une saturation plus complète de l'acide silicique.

4° En employant comme revêtement dans les convertisseurs des matériaux très résistants, il est à prévoir qu'on produirait des scories plus solubles.

NITRATES DE L'AIR ⁽¹⁾

Pendant le congrès de l'électricité à Saint-Louis en 1904 une méthode d'oxydation de l'air due à Birkeland et Eyde a été décrite. Le procédé électrique d'union de l'azote et l'oxygène de l'air dépend évidemment de la température élevée produite dans l'arc, mais si les produits ayant pris naissance dans cette action demeuraient dans l'arc ils seraient à nouveau dissociés ; c'est pourquoi lorsqu'on veut obtenir un bon rendement (pour une consommation donnée d'énergie électrique) on doit les soustraire à l'action de l'arc dès qu'ils sont formés. De plus une autre condition favorable au rendement est de soumettre un grand volume d'air à l'influence de chaque arc et dans le procédé en question on le fait passer à travers un arc jaillissant entre deux électrodes et placé dans un champ magnétique. On se sert de courants alternatifs de sorte que l'action déviante du champ magnétique sur l'arc s'effectue dans un sens puis de l'autre.

Dans la description faite à Saint-Louis du four électrique il n'avait pas été donné de chiffres sur son fonctionnement bien que un peu plus tard on ait fait état de sa haute efficacité.

Récemment le professeur Silvanus, P. Thompson, discutant la production de nitrates de l'atmosphère devant l'institut royal de Londres a décrit en particulier les résultats obtenus avec le four Birkeland et Eyde, malheureusement les informations que l'on peut se procurer ne sont pas aussi précises que ce serait à désirer.

Le four a été employé un certain temps dans un laboratoire de recherches près d'Arendal (Norvège) et son fonctionnement a été si satisfaisant qu'une usine fut installée à Notodden où une chute d'eau était disponible et le transport de force commode. Trois fours de 500 kilowatts chaque ont été construits. L'air y est envoyé à travers à raison de 50 litres par minute par kilowatt et la chaleur des gaz utilisée sous des chaudières pour la production de vapeur. Les gaz refroidis vont dans des tours où l'acide nitrique est absorbé et sert à la préparation de nitrate de chaux.

Le professeur Thompson n'avait pas la permission de communiquer les résultats exacts constatés par lui, mais M. Otto Witt, expert ayant visité a rendu compte que le rendement était de 500 à 600 grammes d'acide nitrique anhydre par kilowatt-heure et que fréquemment un rendement plus élevé a été

(1) D'après l'*Electrical Review*.

obtenu. Tablant sur le chiffre minimum ci-dessus et estimant le coût de la force électrique à 0,2 cent. par kilowatt-heure, le coût de la dépense électrique seule pour une tonne d'acide nitrique pure ressortirait à 36,50 dollars. Le nitrate de chaux contenant 13 0/0 d'azote coûterait de force électrique 22,50 dollars par tonne. Il est dit du reste que la force obtenue en Norvège par chutes d'eau ne doit pas revenir à 0,2 cent. par kilowatt-heure étant donné qu'un moulin à pâte de papier arrive à rendre avec profit le surplus de sa force à 0,094 cent. environ.

C'est le rapport le plus encourageant qui ait été publié à l'heure actuelle sur la production synthétique des engrais. Les inconvénients jusqu'à présent avaient été dus au faible rendement par arc, diminuant non seulement l'efficacité des procédés mais réduisant à peu de chose le rendement par pied cube d'espace occupé. Ces chiffres plus précis concernant le fonctionnement du procédé, une fois marchant sur des bases commerciales et non expérimentalement, sont attendus avec beaucoup d'intérêt. L. P.

L'ÉTAT ACTUEL DE L'INDUSTRIE DES TEXTILES EN ITALIE

MM. Caberti et Tagliani viennent de publier, sous la forme d'un rapport présenté au VI^e congrès international de chimie appliquée, une intéressante étude sur l'état actuel des industries de la teinture et de l'impression en Italie. Nos lecteurs trouveront certainement quelque intérêt à connaître les faits qu'ils exposent, les statistiques qu'ils ont recueillies, et les conclusions qu'il convient de tirer de leur travail.

Obligée de recourir à l'importation étrangère pour se procurer le charbon dont elle a besoin, l'industrie italienne n'a pas à sa disposition le goudron à bon marché : on conçoit dès lors qu'il lui aurait été impossible, sans s'exposer à un insuccès certain, de s'attacher à la fabrication des matières colorantes dérivées de la houille : elle a dû se limiter à apporter des perfectionnements scientifiques et pratiques à la production des extraits tannants et à l'utilisation des bois de teinture, ainsi qu'à mettre en œuvre surtout les colorants artificiels qui lui sont fournis par les pays plus favorisés qu'elle sous le rapport des combustibles extractifs.

Dans le domaine spécial du traitement des textiles, elle a réalisé au cours des dernières années écoulées, des progrès importants.

En ce qui concerne l'industrie de la soie, 1.576 fa-

briques s'occupent du dévidage des cocons, de la filature, du tissage et de la teinture. Dans leur ensemble, elles occupent 175.000 ouvriers avec 60.390 bassins à dévider, 754.312 broches, 17.162 métiers à tisser. Pour 1905, l'importation de la soie, tant écrue que travaillée, a été de 1.500.000 kilogs, représentant une valeur de 235 millions de francs et l'exportation de 1.600.000 kilogs, pour une valeur de 645 millions.

Le travail de la schappe y est encore peu répandu, et les chiffres précis manquent au sujet de la production des quelques usines qui s'en occupent.

La fabrication de la soie artificielle est encore peu développée, et en 1905, pour une exportation nulle, il a été importé 2.600 kilogs, valant ensemble 62.500 fr. : mais plusieurs usines sont sur le point d'être créées et, déjà, il en existe une à Pavie qui, outillée de la façon la plus moderne, travaille d'après les procédés de la *Vereinigte Kuntseide Fabrik* de Francfort.

Le coton se place aussitôt après la soie, par rang d'importance économique l'industrie qui s'occupe de le manufacturer s'est développée d'une façon dont les chiffres suivants rendent compte :

Années	Nombre de broches	Nombre de métiers à la main	Nombre de métiers mécaniques
1866	450.000	86.000	»
1876	745.000	60.000	14.300
1898	2.092.000	40.000	70.000
1900	2.250.000	?	100.000
1905	3.000.000	15.000	130.000

Il faut ajouter qu'il y a actuellement *en construction* plus de 500.000 broches, et noter l'existence des 15.000 métiers à main, répandus dans les campagnes et dans les petits ateliers.

Il existe en Italie 825 manufactures qui traitent le coton, et, si l'on ajoute à ce nombre le nombre de celles qui s'occupent du chanvre et du lin, on arrive à un chiffre total de 1.000, qui donnent du travail à 175.000 ouvriers.

Le coton est teint dans 100 usines et l'impression est faite dans 25. En 1890, on comptait 40 machines à rouleaux, en 1905, il y en avait en service 106, et il faut en ajouter 7 qui sont actuellement en cours de montage. Les *perrotines* (30 en 1900) n'ont pas disparu devant les machines à rouleaux, puisque, au contraire, il en existe maintenant 45.

L'importation totale de coton brut a été en 1905 de 1.666.240 quintaux, pour une valeur de 191 millions 430.592 fr., et l'on exporta 411.727 quintaux de

tissus manufacturés, pour une valeur de 98 millions 145.875 fr.

L'industrie de la laine, autrefois florissante et prospère en Italie, est aujourd'hui d'une importance relativement faible. Mais elle paraît en voie de relèvement, et à l'heure actuelle, elle occupe 25.000 ouvriers dans 458 manufactures, comprenant ensemble 210.000 broches.

Enfin, l'activité commerciale, pour ce qui touche aux colorants, se caractérise par une production valant 1.850.000 fr. pour les laques et les extraits végétaux, et 5.000.000 pour les extraits tannants et dont il est consommé dans le pays pour 1.650.000 fr., tandis que le reste est exporté. L'importation des colorants dérivés de la houille est de 530.000 quintaux pour une valeur de 28 millions de lire : l'Allemagne seule entre dans ce chiffre pour 17.000 lire.

Il faut réfléchir aux chiffres donnés par MM Caberti et Tagliani, et qui doivent être considérés comme exacts, parce qu'ils sont tirés des documents officiels que leur ont communiqués les ministères des Finances, de l'Agriculture, de l'Industrie et du Commerce, ainsi que les principales associations industrielles. Ils montrent de façon évidente deux choses, d'abord que l'Italie est en progrès constant pour tout ce qui touche à l'usinage de la teinture des textiles, ensuite, que ses manufactures constituent un débouché important pour les matières colorantes.

Le devoir de nos compatriotes est donc double. Ils ont à se préoccuper de la concurrence des Italiens, et notre marché des textiles doit s'émouvoir de l'activité croissante qui se manifeste de l'autre côté des Alpes : il faut que nos compatriotes étudient sans retard les moyens de diminuer leurs frais de revient pour pouvoir abaisser leurs prix de vente s'il en est temps encore et garder sur le marché mondial les positions qu'ils ont actuellement.

Il faut d'autre part que nos fabricants de colorants minéraux s'efforcent de devenir les fournisseurs de l'Italie. Au cours d'un voyage d'études que je viens de faire, et où je me suis trouvé en relations avec bon nombre d'industriels de la Péninsule, je me suis persuadé qu'il serait possible de prendre partiellement la place de l'Allemagne en ce qui a trait aux importations de colorants. Les produits de nos grandes usines sont estimés comme ils méritent de l'être ; mais il faudrait visiter plus assidûment la clientèle italienne, comme le font les fabriques allemandes, connaître exactement ses demandes et les points spé-

ciaux sur lesquels elle veut qu'on la satisfasse, puis arriver à abaisser les prix marchands, ce qui *a priori* paraît faisable. On créerait ainsi un débouché important pour les colorants français, débouché qui n'est pas actuellement ce qu'il devrait être, et qui ne ferait que grandir en même temps que se développe l'industrie italienne des textiles.

FRANCIS MARRE.

REVUE DES PÉRIODIQUES FRANÇAIS & ÉTRANGERS

L'oxydation des huiles, par H. R. PROCTER et W. E. HOLMES (*J. Soc. Chem. Ind.*, 24.1287, 1905, Leeds, Yorkshire).

Les auteurs ont fait des essais en vue d'élucider les réactions chimiques qui s'effectuent lorsqu'on fait passer un courant d'air dans de l'huile chauffée. Ils ont essayé d'en tirer une méthode de caractérisation des huiles et ont réuni les résultats obtenus sur 20 espèces d'huile dans un tableau où ils indiquent les indices de réfraction, de dispersion et l'indice d'iode.

J. D.

L'entente des producteurs de nitrate de soude
(*The Oil and Colourman's Journal*)

Les producteurs de nitrate représentant 95 0/0 de la totalité, dans une assemblée tenue le 31 mars à Santiago du Chili s'étaient prononcés en faveur du renouvellement de l'Entente nitrate. La discussion a été reprise le 3 avril et a eu pour résultat le renouvellement pour trois ans de cette entente par suite d'un accord entre les membres représentant 99 1/2 0/0 des producteurs.

Le seul dissident a une petite fabrique sur la côte et on suppose qu'il se joindra avant peu à ses collègues. Le total du contingent est stipulé à 76 millions de quintaux — comme le chiffre autorisé dans l'ancienne entente était seulement de 30 millions, les nouveaux producteurs représenteraient donc 46 millions. Le chiffre total exporté l'année dernière ayant été environ de 36 millions de quintaux il est probable que malgré l'augmentation possible de consommation on devra faire subir une réduction proportionnelle du pourcentage initial à chacun des participants durant les trois années de la combinaison.

L. P.

Les sels de cuivre dans l'eau, par W. W. SKINNER
(*The Journal of the American Chemical Society*, mars 1906)

Les conclusions de ce travail sont les suivantes :

1° Il a été démontré par Coupin, Nageli, Löw, Harter, etc., que pour la plupart des plantes, le cuivre est une des substances les plus toxiques connues ;

2° 1 partie de cuivre dans 700.000.000 parties d'eau a occasionné un retard dans la croissance du blé semé et 1 partie de cuivre dans 800.000 d'eau a été funeste pour la récolte du grain ;

3° 1 partie de cuivre pour 1 million de parties d'eau rendrait l'eau non employable pour l'arrosage ;

4° Les sels de cuivre ne sont pas complètement insolubilisés quand ils se trouvent en contact avec des solutions contenant des carbonates et bicarbonates et il peut rester en solution suffisamment de cuivre pour être toxique aux plantes ;

5° La solubilité du cuivre dans les solutions de bicarbonates explique probablement le préjudice observé dans les arrosages effectués avec les eaux charriant du cuivre, même quand elles sont appliquées à des sols contenant de notables proportions de carbonates et bicarbonates.

L. P.

Impérialisme et Individualisme en chimie
(*Osterreichische Chemiker Zeitung*, 1er avril 1906).

Dans un discours qu'il a prononcé à Boston, G. R. Wilhelm Ostwald a envisagé le développement de la chimie en France, Angleterre, Allemagne et l'Amérique du Nord.

Selon lui, en France l'impérialisme, conséquence des méthodes de centralisation de Napoléon Ier, subsiste encore, et après les rois de la chimie : Lavoisier, Fourcroy, Berthollet, Gay Lussac, Dumas, sont venus Berthelot et l'« héritier du trône » Moissan.

Par contre, en Angleterre existe l'individualisme comme l'ont prouvé : Boyle, Priestley, Cavendish, Davy, Faraday, etc.

En Allemagne, où le développement des recherches chimiques a été amené par Liebig, il y a de nombreux centres scientifiques indépendantes, et, à l'heure actuelle, les trois quarts des recherches chimiques proviennent de ce pays.

L'Amérique, jusque maintenant, a été dépendante du développement des autres pays, mais, dans ces derniers temps, il y a eu un brusque revirement et une tendance nette à progresser par ses propres moyens.

L. P.

Graisses consistantes à base de suint, A. P. LIDOW
(*Westnik shirow. Weschtsch.*, 1905, 6, 159; *d. Chem. Rep.*, 1904, n° 6).

L'emploi de la combinaison calcaire obtenue en traitant le suint brut par la chaux en vue de préparer des graisses consistantes a été décrit par Rosengrin mais des recherches ultérieures ont été faites à l'Institut technologique de Karkhow.

Le suint brut est traité par 1/10 d'acide sulfurique à 10 0/0 pendant un jour à 45° C. en vue de le purifier et de décomposer partiellement les éthers contenus. Après deux lavages à l'eau le suint est traité par un excès de lait de chaux bien homogène. La saponification est lente puis le savon calcaire se sépare à l'état grumeleux.

On le sèche avec l'air ou avec addition de chaleur mais on peut obtenir une décoloration complète par l'action du soleil ce qui permet son emploi pour des variétés supérieures de graisses consistantes.

Le savon calcaire séché et pulvérisé est dissout à 120°C. environ dans l'huile solaire, le mazout ou des mélanges de Ligroïne et mazout en l'additionnant par petites quantités au dissolvant.

Pour obtenir une dissolution complète on laisse la liqueur reposer 24 heures à 100° et on filtre à travers une toile ou une lame fine 40 à 60 0/0 savon calcaire donnent une graisse dure, 20 à 40 0/0 une graisse demi consistante et 10 à 20 0/0 une huile épaisse.

Voici quelques formules :

Graisse blanche consistante à température ordinaire

300 gr. savon calcaire blanchi au soleil,
600 gr. huile de vaseline ou paraffine liquide,
12 gr. colophane sont ajoutés pour neutraliser la chaux.

Graisse consistante molle sombre

400 gr. savon calcaire,
800 gr. huile solaire,
13 gr. colophane.

Graisse consistante très épaisse et visqueuse foncée

300 gr. savon calcaire,
400 gr. mazout.

Graisse claire très consistante et très visqueuse

300 gr. savon calcaire,
300 gr. huile de vaseline,
14 gr. colophane.

Huile épaisse opaline

100 gr. savon calcaire,
600 gr. huile de vaseline,
chauffer deux jours.

Huile très épaisse, opaline

200 gr. savon calcaire,
400 gr. huile solaire.

Au microscope et sous un grossissement de 250 fois, on ne peut distinguer aucune partie insoluble et l'aspect en est analogue à celui du beurre et de la stéarine.

L. P.

Nouveaux médicaments (*Journal de Pharmacie et de chimie* p. 386, avril 1906).

Saïoïdine. — Sels insolubles dans l'eau, mélange de sels de calcium, de strontium ou de magnésium d'acides monoiodés. Le meilleur sel est celui de calcium. On retire de l'huile de navette l'acide érucique ; on traite par l'acide iodhydrique et forme le sel de calcium $(C^{22}H^{42}O^2I)^2Ca$. Le commerce l'appelle *saïoïdine*. Il remplace l'iodure de potassium à la dose de 1 à 3 gr. par jour.

Vésipyrrine. — Antirhumatismal et désinfectant de la vessie. C'est l'acétylsalol. Corps stable, insoluble dans l'eau, ne se décomposant que dans l'intestin ; dose 2 à 5 gr. par jour.

Pittylène. — Produit de condensation de l'aldéhyde formique et du goudron de bois. Contre l'eczéma chronique, en solution dans l'alcool, ou le collodion, solutions contenant de 5 à 10 0/0.

Benzosaline. — Ether méthylique de l'acide benzoylacétique $OCH^3-CO-C^6H^4O-CO-C^6H^5$. Insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool. 1 gr. quatre fois par jour contre le rhumatisme et les névralgies.

Sur le dosage des matières fermentescibles, contenues dans les grains, par MM. BOIDIN et LAVALLU (*Annales de la brasserie et de la distillerie*, p. 193, mai 1906).

Le grain est cuit en présence d'acide organique ou minéral, pendant un temps très court. Après refroidissement, on sature l'acide par CO^2Ca stérile, ensemence le moult avec une mucédinée saccharifiante et de la levure pure.

CH. C.

Analyse du bromure de potassium pharmaceutique, par M. H. CORMINBEUF (*Annales de chimie analytique*, p. 131, avril 1906).

La principale impureté est KCl. On fond 3 gr. de bromure dans un creuset de platine. Le produit anhydre est pulvérisé. On en dissout 2 gr. dans 100 cc. d'eau, on précipite par le nitrate d'argent en présence de AzO^3H . On lave, filtre, sèche et fond le bromure d'argent. Un tableau permet de déterminer les teneurs KCl et KBr d'après le poids obtenu :

		KCl	KBr
KCl pur	3.8323	100	0
KCl + KBr	3.5059	50	50
» »	3.3327	25	75
» »	3.2288	10	90
KBr pur	3.1596	0	100

Le tableau donne toutes les teneurs de 50 à 100 0/0 de KBr, unité par unité.

CH. C.

Le nitrate de soude dans les conserves de viande, par A. ANDOUARD (*Journal de pharmacie et de chimie*, p. 417 mai 1907)

Le mélange de nitrate de soude au sel marin, dans le but de donner une coloration rose à la viande, est pratiqué depuis fort longtemps. A la suite de cas d'empoisonnement l'auteur a analysé le sel employé. Trois échantillons lui ont donné les compositions suivantes :

	1	2	3
Nitrate de sodium . . .	2,20	1,47	13,28
Arséniate de sodium . . .	96,76	98,03	84,65
Sulfate, etc	1,44	0,50	2,07
	100,00	100,00	100,00

Nous signalons, d'autre part, une observation analogue.
CH. C.

Sur le dosage du cadmium, par M. H. BAUBIGNY
(*C. R.* mars 1906, p. 577)

L'auteur indique comme procédé très exact, la précipitation du sulfate, en liqueur acide, par H²S. Le filtre et le précipité sont calcinés, car il n'y a pas de réduction par le charbon. On transforme en sulfate et pèse.

CH. C.

Notes sur l'exposition universelle de Saint-Louis
par M. CL. CHOMIENNE (*Bulletin technologique de la société des anciens élèves des Ecoles nationales d'arts et métiers*, mars 1906).

Longue description des sections suivantes :

- 1^o Mines et métallurgie.
- 2^o Moteurs divers et chaudières.
- 3^o Machines-outils.
- 4^o Electricité.
- 5^o Appareils de transport.

Ce sont du moins les chapitres que l'auteur doit développer, car le présent article est à suivre.

CH. C.

L'odeur des pétroles, par M. J. GIRARD (*Le Journal du pétrole*, p. 199, mai 1906)

L'auteur indique, cette fois, ce qu'il appelle les méthodes directes qu'il divise ainsi :

- 1^o Action des métaux à l'état métallique.
- 2^o Usage des composés du plomb et du manganèse (plombites, manganites et permanganates).
- 3^o Formules diverses avec corps minéraux ou organiques.

Les métaux, à l'état divisé, sont placés dans une colonne où arrivent les vapeurs de pétrole.

CH. C.

Sur une méthode de réduction, par les métaux en poudre, par M. V. BOULEZ (*Bulletin de la Société industrielle du Nord de la France*, p. 401 3^e trimestre 1905).

Procédé consistant à faire réagir à une température variant avec le corps considéré, de la poudre de zinc en présence de vapeur d'eau surchauffée. L'auteur pense que l'emploi de la poudre de nickel, dans les mêmes conditions, pourrait donner une réduction plus efficace encore.

CH. C.

Gomme dammar noir d'Assam (*Mercure scientifique*, p. 70, mai 1906).

Provient de l'Inde. Matière brune, à cassure vitreuse, larges morceaux. Facilement soluble dans la benzine, le chloroforme, l'essence de térébenthine. Partiellement soluble dans l'alcool et dans l'éther. Elle fond à 125° et donne à la calcination 0,78 0/0 de cendres. Paraît convenir à la

fabrication des vernis noirs durs. Les fabricants de vernis anglais en ont offert 22 fr. 50 les 100 kilogs.

Falsification du minium, par M. FRESSE (*Annales de chimie analytique*, p. 176, mai 1906)

L'auteur signale la falsification connue du minium à l'aide de sulfate de baryte teinté par une laque d'orangé II. Il a rencontré des miniums falsifiés à l'ocre. Une peinture analysée a donné les résultats suivants :

Soluble à la benzine . . .	32,58 0/0
Insoluble	57,63 »
Matières volatiles, essence	9,79 »
Plomb	11,52 »
Baryte	3,02 »
Acide sulfurique	1,75 »
Silice	18,40 »
Alumine et oxyde de fer .	15,25 »

Soit pour le minium la composition suivante :

Minium	25 0/0
Ocre	66,67 »
Sulfate de baryte	8,33 »

CH. C.

Dénaturation de l'alcool

Un prix de 20.000 francs est institué pour récompenser la personne ayant trouvé le meilleur dénaturant de l'alcool. Les conditions sont les suivantes :

- 1^o Odeur et saveur rendant impropre à la consommation de bouche ;
- 2^o L'odeur ne doit pas être telle que l'alcool dénaturé soit impropre aux usages domestiques ou industriels (acétylène asa fetida, essence d'ail, à rejeter) ;
- 3^o Le produit ne doit pas donner de dépôt solide sur les mèches entravant la combustion ;
- 4^o Il ne faut pas qu'il soit sensiblement plus ou moins volatil que l'alcool ;
- 5^o Il ne doit pas attaquer les organes métalliques ;
- 6^o Il ne doit pas être toxique ;
- 7^o Il doit être économique ;
- 8^o Il ne doit pas exister normalement dans les alcools du commerce ;
- 9^o Il faut que l'on puisse caractériser facilement et sûrement sa présence dans l'alcool ;
- 10^o Il doit être plus avantageux que le dénaturant actuel.

CH. C.



DEUXIÈME PARTIE

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

359.944. — Appareil mobile pour la distillation du bois.

M. LOUIS-MARIE-THOMAS-HENRY DE VALLANDE.

La présente invention a pour objet un appareil mobile servant à produire sur place la distillation du bois, en particulier celle du bois de pin, et permettant d'obtenir, par une cuisson progressive et méthodique, du goudron clair, dit goudron de Suède, de l'acide pyroligneux, de l'alcool méthylique et de l'huile de pin, extraite au moyen d'un récipient florentin placé à la sortie des produits condensés. Cet appareil présente par suite un avantage considérable sur le procédé de carbonisation en meule, de rendement moitié moindre, et sur les divers appareils ne donnant qu'une partie des produits énumérés, en outre des avantages résultant de sa mobilité, permettant l'exploitation sur place, les produits à transporter étant plus maniables et de 30 0/0 moins lourds que le bois employé, et de la simplification de la main-d'œuvre.

Ces résultats sont obtenus dans le présent appareil par la disposition, sur un train de roues, d'une ou, de préférence, de deux cornues inclinées, entourées d'une enveloppe à l'intérieur de laquelle circulent les gaz chauds produits par un foyer à grille spéciale pour la combustion des brindilles, et sortant du foyer par des carneaux réglables qui permettent, par une distillation méthodique du bois introduit dans les cornues au moyen de paniers métalliques, l'obtention de produits lourds par écoulement à la base des cornues et de produits volatils condensés dans des serpentins portés par l'appareil, une chaudière placée au contact du foyer servant à porter rapidement le bois à cent degrés au début de l'opération et à produire à la fin son extinction rapide.

Aux dessins annexés et à titre d'exemple :

(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.

Figure 1 représente une coupe longitudinale de l'appareil;

Figure 2 une vue en bout avec demi-coupe du côté du foyer ou côté arrière.

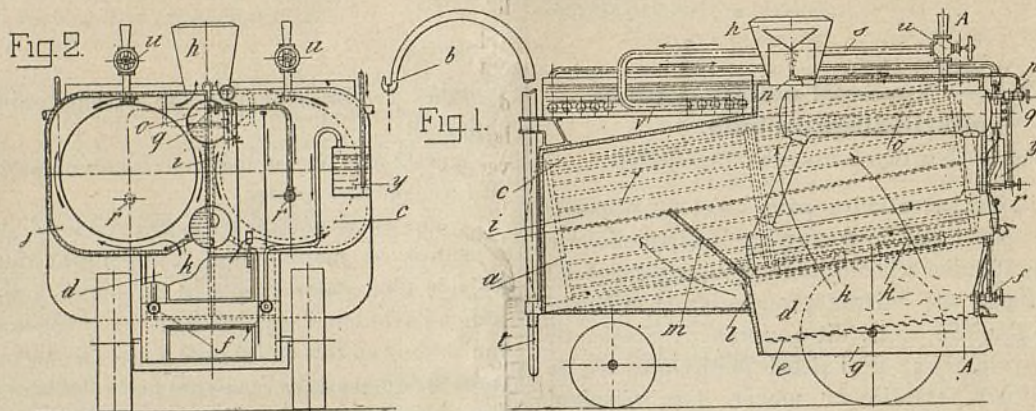
Le bois est placé dans les paniers en fer *a*, destinés à faciliter sa manutention. Ceux-ci sont introduits à l'aide d'un palan suspendu au porte-manteau *b*, situé à l'avant de l'appareil dans les cornues de carbonisation *c* en tôle de fer ou d'acier. Ces cornues, au nombre de deux dans l'appareil pris comme exemple, sont chauffées par un foyer central *d*, dont la grille *e*, formée d'une tôle munie des fentes transversales dont la lèvre antérieure est relevée pour le passage de l'air permet de brûler toutes sortes de combustibles divisés et notamment les brindilles provenant du bois à carboniser. Un brûleur à gaz *f*, alimenté comme il sera expliqué plus bas, sert à compléter le chauffage. Un cendrier clos *g* et une cheminée *h*, munie d'un pare-étincelles, suppriment tout risque d'incendie en forêt. Le chauffage des deux cornues devant pouvoir s'effectuer d'une manière indépendante, ce qui permet de charger l'une pendant la marche de l'autre et de réaliser en quelque sorte un fonctionnement continu, une cloison longitudinale *i* sépare le fourneau *j* en deux parties symétriques renfermant chacune une cornue. Cette cloison, ainsi que l'enveloppe du fourneau, sont formées de deux tôles contenant dans leur intervalle un calorifuge incombustible quelconque, tel que de l'amiante.

Afin de pouvoir chauffer les cornues inclinées, comme le montre la figure 1, sur telle ou telle partie de leur longueur, le foyer proprement dit est clos de toutes parts, la voûte supérieure le reliant au bouilleur de la chaudière étant percée, de chaque côté de la cloison *i*, de deux carneaux *k, k'* et l'autre d'un autre carneau *l*, tous ces carneaux pouvant être découverts de l'extérieur au moyen de registres manœuvrés par des tringles. Pour forcer les gaz sortant par les carneaux *l* à lécher toute la partie antérieure des cornues, un déflecteur *m* est disposé en prolongement de l'autel.

Tous ces dispositifs, en dehors de leur but spécial, ont l'avantage de supprimer le chauffage direct par la flamme, préjudiciable à la bonne conservation des cornues. Les produits de la combustion suivent le parcours indiqué par les flèches dans la figure 2 et sont évacués par la cheminée *h* dont le tirage est activé par le souffleur *n*. La vapeur nécessaire à ce

dernier et celle destinée au chauffage et au refroidissement du contenu des cornues, ainsi que celle pouvant être consommée par les brûleurs *f*, est produite dans une chaudière *o* à bouilleur incliné.

En dehors des appareils de sûreté et d'alimentation prescrits par le règlement, cette chaudière porte une prise de vapeur *p*, sur laquelle sont branchés le souf-



fleur commandé par le robinet *q* et les tuyaux amenant la vapeur aux injecteurs *r* des cornues. La tuyauterie de vapeur des brûleurs *f* peut être branchée sur celle des injecteurs comme le représente la figure 2. La tuyauterie des cornues comprend les tuyaux *s* de dégagement des produits volatils et les tuyaux siphonnés *t* de sortie du goudron. Les premiers, situés au sommet des cornues, sont munis d'un robinet à trois voies *u*, permettant le dégagement dans l'atmosphère par les tubes verticaux évasés, ou le dégagement au condenseur *v*, formé d'un serpentín en spirale placé dans un bac réfrigérant et terminé par un siphon *x* par où s'écoulent les produits condensés. Les gaz combustibles composés d'hydrogène, d'oxyde de carbone et de carbures d'hydrogène divers sont dirigés vers les brûleurs *f* par le tuyau branché à la sortie du serpentín. Un laveur barboteur *y* les débarrasse de toute trace huileuse ou goudronneuse susceptible d'encrasser les brûleurs.

Le fractionnement des liquides condensés comprenant, en dehors de l'huile de pin et des traces de goudron entraînées, de l'esprit de bois brut (alcool méthylique souillé d'acétone et d'acide acétique) et l'acide pyroligneux brut (acide acétique souillé de phénol), s'effectue dans un récipient florentin *z*, qui évacue l'huile de pin et les traces goudronneuses moins denses par sa tubulure supérieure, et l'alcool et l'acide brut par sa tubulure siphonnée. L'ensemble de l'appareil est porté, comme le représentent les figures, par deux trains de roues à jante large permettant son passage sur les sols peu résistants.

Le fonctionnement de l'appareil est le suivant :

Les panier de bois étant introduits dans un cornue, on ouvre le robinet placé sur le tuyau *t* de sortie du goudron et on met le dégagement des gaz à l'atmosphère au moyen du robinet à trois voies *u*, après quoi on fait par *r* une injection de vapeur qui chasse l'air et porte rapidement le bois à 100°. On ferme l'injecteur et on chauffe d'abord le sommet de la cornue en ouvrant le carneau le plus proche de l'arrière. Quand les vapeurs qui s'échappent par le robinet *u* noircissent, on les envoie au condenseur. La combustion est conduite de haut en bas, en ouvrant successivement le deuxième carneau *k* et le carneau *l* que l'on n'ouvre qu'à la fin, une fois la distillation achevée, pour donner un coup de feu et terminer la cuisson.

Dans ces conditions, et avec ce mode de chauffage progressif en cornue inclinée, on obtient au siphon *t* du goudron clair dit de Suède, et au siphon *x* les divers produits énumérés plus haut, fractionnés par le récipient florentin *z* et dont aucun n'est perdu.

Le chauffage des deux cornues étant indépendant, on croise leur fonctionnement pour régulariser le feu et d'autre part la main-d'œuvre, une cornue étant déchargée après refroidissement à 100° du charbon par injection de vapeur, le robinet *u* étant ouvert, pendant que l'autre est en pleine marche. De la sorte le chauffage se fait presque exclusivement au gaz, le chauffage aux brindilles n'ayant lieu qu'au début pour la mise en pression de la chaudière et l'amorçage de la première cuisson.

359.075. — **Perfectionnements dans la fabrication des oxydes d'antimoine et autres oxydes métalliques.**

Par M. GUILLAUME-CÉLESTIN GENTON.

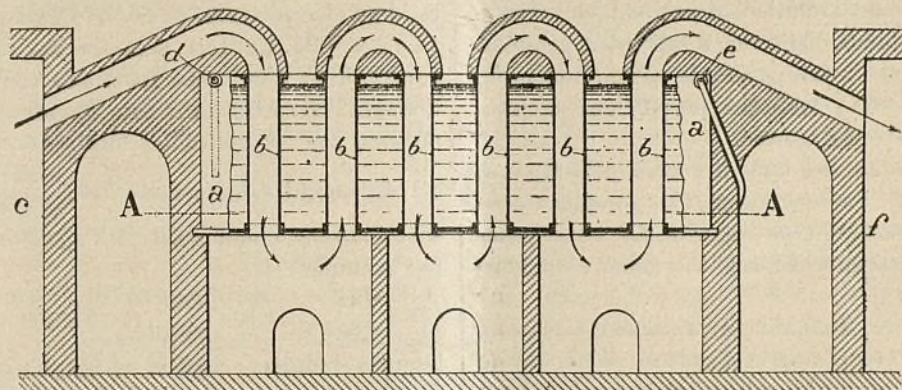
La présente invention est relative à un procédé de fabrication qui a pour but d'empêcher la suroxydation des fumées métalliques dans le traitement par grillage ou sublimation des minerais métalliques et spécialement des minerais d'antimoine ; dans ce dernier cas, la production de l'oxyde soluble Sb^2O^3 , dit oxyde marchand, est augmentée dans des proportions considérables.

Ce procédé de fabrication est caractérisé par l'emploi d'un appareil destiné à refroidir très rapidement les fumées métalliques ; cet appareil est placé à la suite du four de grillage, que ce dernier soit un cubilot ou un four à réverbère d'un système quelconque.

Ledit appareil est représenté, à titre d'exemple, par le dessin annexé dans lequel :

La figure 1 est une élévation d'ensemble en coupe.

L'appareil se compose d'un caisson *a* en tôle de fer de 4 à 6 millimètres d'épaisseur, de forme rectangulaire ; ce caisson *a* est traversé par une série de gaines verticales *b* également en tôle, ouvertes aux deux



extrémités et de section rectangulaire, lesquelles sont en contact par toute la surface de leurs parois avec l'eau froide contenue dans le caisson *a*. La forme rectangulaire de ces gaines a été choisie de préférence pour donner une plus grande surface de refroidissement.

Ce caisson est installé dans une construction en maçonnerie appropriée, disposée pour faire communiquer alternativement en haut et en bas les extrémités ouvertes de deux gaines voisines.

C'est dans ces gaines que les fumées aspirées par un ventilateur et venant du four à grillage *c*, circulent alternativement de haut en bas et de bas en haut suivant le parcours indiqué par les flèches. Le nombre de ces gaines de même que les dimensions du caisson sont nécessairement en rapport avec les dimensions du four et l'importance de la production.

L'eau du caisson est constamment maintenue à une température aussi basse que possible, laquelle, en tous cas, ne doit pas dépasser 40 à 45° centigrades, par une adduction d'eau froide en quantité proportionnée à la puissance de l'appareil et amenée au moyen du tuyau *d*. Un autre tuyau *e*, placé, à l'autre extrémité du caisson *a*, au niveau de la surface

de l'eau, sert à l'évacuation du trop-plein d'eau chaude.

À la sortie de l'appareil, les fumées, suffisamment refroidies passent dans les chambres *f*, dites de condensation où elles se déposent sous forme d'oxyde pur Sb^2O^3 et sans mélange d'oxyde insoluble non marchand.

Il est bien entendu que la forme, les dimensions et les détails accessoires de l'appareil peuvent varier tout en conservant les dispositions caractéristiques qui constituent l'invention.

360.324. — **Procédé de traitement des laits ou sucs laticifères de caoutchouc, de gutta-percha, de balata, etc., en vue de permettre leur transport à l'état liquide.**

Par M. LUCIEN MORISSE.

Les sucs laticifères donnant les gommes élastiques (caoutchoucs), les gommes plastiques (gutta-perchas) et les gommes mixtes (balatas) sont évaporés dès leur récolte et au lieu même de production, pour être transformés, à l'état solide, sous forme de pains, de

blocs, de plaques, etc. C'est sous cette forme solide que les caouthous, gutta-perchas et balatas arrivent sur les marchés.

Au point de vue de l'utilisation ultérieure de ces produits, il y aurait grand intérêt à pouvoir transporter les sucs laticifères à l'état liquide ; ce résultat est obtenu par le procédé faisant l'objet de la présente invention.

On opère de la façon suivante :

On racle l'écorce des arbres sur laquelle doit couler le lait et on l'enduit sur les points que parcourt le latex d'une solution aqueuse légèrement alcalinisée. On reçoit le lait au-dessous des saignées, après le plus court trajet possible, dans des godets quelconques contenant une solution alcalinisée ou décalcifiante ; dix volumes de cette solution au centième pour 60 grammes de lait paraissent devoir donner les meilleurs résultats, mais ces proportions ne sont données qu'à titre d'exemple.

Pour le transport des laits, il y a lieu d'établir une distinction entre les laits donnant les gommés élastiques (caoutchoucs) et ceux donnant soit les gommés plastiques (gutta-percha) soit les gommés mixtes (balatas).

Pour les laits donnant les gommés élastiques (caoutchoucs), on réunit, à l'endroit même de la récolte, dans les récipients qui doivent servir à les transporter, tous les laits, et on ajoute de l'alcali ou un sel alcalin ou décalcifiant, à nouveau, soit au moyen d'une solution un peu plus forte que celle indiquée précédemment, soit en y mélangeant de l'ammoniaque liquide ; on peut employer avantageusement trois grammes d'ammoniaque pour cent grammes de lait.

En outre, pour les laits d'heveoa, on ajoute, dans les récipients destinés à les transporter, de l'eau bouillie additionnée d'un antiseptique tel que le phénol ou le formol. La proportion de vingt-cinq pour cent d'eau bouillie contenant quatre millièmes d'une solution alcoolisée de formol, par exemple, donne de bons résultats.

Une bonne précaution à prendre est de ne jamais laisser en vidange les récipients de caoutchouc.

On ajoute au lait de caoutchouc, dès son arrivée au lieu d'utilisation, une nouvelle dose d'alcali, notamment de l'ammoniaque liquide, mais dans une proportion moitié moindre que celle précédemment indiquée.

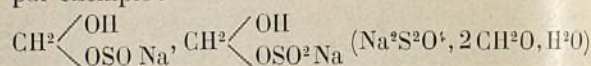
Pour le transport des laits donnant des gommés plastiques ou mixtes, on ajoute au départ un peu d'eau bouillie additionnée de formol dans une pro-

portion variable suivant la saison, car le latex est plus liquide dans la saison pluvieuse que dans la saison sèche. A titre d'indication, on peut employer par litre dix grammes d'une solution de formol, par exemple aux quatre millièmes. On s'assure, en outre, qu'ils sont franchement alcalins, sinon on les alcalinise comme pour les laits de caoutchouc.

360.506. — Préparation des aldéhydes-hydrosulfites

Société dite : CHEMISCHE FABRIK HEYDEN

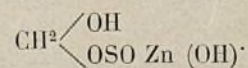
La préparation des formaldéhydes-hydrosulfites est déjà décrite dans le brevet anglais n° 5.867 du 13 mars 1903. Les sels ainsi obtenus sont précipités par addition d'un autre sel et par conséquent contiennent des restes adhérents du sel additionné. Ce ne sont pas les véritables aldéhydes-hydrosulfites, correspondant à la formule $\text{CH}_2 \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OSO M}' \end{matrix}$ mais les combinaisons doubles avec les aldéhydes-bisulfites, par exemple :



lesquels réduisent moitié moins d'indigo que les véritables aldéhydes-hydrosulfites $\text{CH}_2 \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OSO Na}' \end{matrix}$.

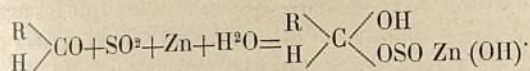
Suivant le présent procédé, on peut arriver directement aux aldéhydes-hydrosulfites véritables de formule $\text{R CH} \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OSOM} \end{matrix}$ (R égal H ou reste monovalent) par exemple $\text{CH}_2 \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OSOM} \end{matrix}$ ne contenant pas de

reste de sels additionnés. Le procédé en question consiste à introduire dans un mélange d'une aldéhyde avec de la poudre de zinc ou de fer, en quantités équimoléculaires, de l'acide sulfureux exactement jusqu'à disparition de la poudre de zinc. On emploie pour cela une quantité équimoléculaire de SO_2 . On obtient, suivant que l'on a ajouté une quantité plus ou moins grande d'eau ou d'un autre liquide indifférent, un produit de réaction de forme pâteuse ou solide, contenant le sel difficilement soluble dans l'eau de la formule du formaldéhyde-hydrosulfite de zinc.



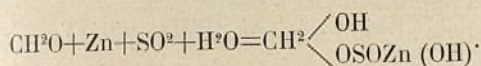
Au lieu de la formaldéhyde, on peut employer une quantité plus ou moins grande d'eau ou d'un autre

aldéhyde comme l'acétaldéhyde ou la benzaldéhyde. La réaction s'exécute d'après l'équation :

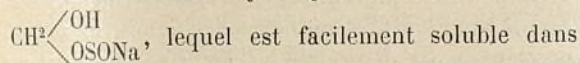


EXEMPLE I.

Dans un mélange bien agité de 65 kilogrammes de poudre de zinc et 80 kilogrammes de solution de formaldéhyde à 40 0/0, on introduit de l'acide sulfureux jusqu'à disparition de la poudre de zinc ; pour cela environ 53 kilogrammes de SO^2 sont nécessaires. La réaction s'accomplit d'après l'équation :



Le fer peut également être employé au lieu du zinc. Le sel de zinc, difficilement soluble, qui prend naissance, est prêt à être employé directement. On peut également le filtrer, le laver et le sécher dans le vide ou, par double décomposition avec un sel alcalin, le transformer en sel alcalin correspondant, comme par exemple au moyen de carbonate de sodium en formaldéhyde-hydrosulfite de sodium,



l'eau. Si la solution de ce sel, obtenue par addition d'une solution de carbonate de sodium, est séparée par filtration du carbonate du zinc et évaporée dans le vide jusqu'à commencement de cristallisation on obtient par refroidissement un produit cristallin, contenant de l'eau de cristallisation et dont 100 grammes réduisent 160 à 180 grammes d'indigo. Pour la même quantité d'indigo plus de 230 grammes du sel $\text{Na}^2\text{S}^2\text{C}^2\text{H}^2\text{O}^6 + \text{Aq}$ obtenu d'après le brevet anglais ci-dessus sont nécessaires.

Si on évapore dans le vide jusqu'à l'obtention d'une poudre sèche ou d'une masse cristalline de laquelle la partie liquide chaude est séparée par un moyen approprié, avec une essoreuse par exemple, on obtient un sel cristallin dont 100 grammes décolorent 180 à 220 grammes d'indigo. Un produit de ce pouvoir décolorant représente le sel $\text{CH}^2 \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{OSONa} \end{array}$ exempt d'eau de cristallisation.

EXEMPLE II

Dans un mélange bien agité de 65 kilogrammes de poudre de zinc, 106 kilogrammes de benzaldéhyde et 150 litres d'alcool à 75 0/0, on introduit 50 à 60 kilogrammes d'acide sulfureux. Par esso-

rage de la pâte obtenue, lavage à l'alcool et à l'eau et dessiccation, on obtient le benzaldéhyde-hydrosulfite de zinc sous forme d'une poudre blanc-jaunâtre qui à l'air sent un peu la benzaldéhyde. Ce produit réduit seulement à chaud l'acide sulfindigotique.

Si, dans l'exemple I, on double la quantité de formaldéhyde en laissant la quantité de poudre de zinc constante et si on introduit de l'acide sulfureux jusqu'à dissolution de la poudre de zinc, il faudra employer deux équivalents d'acide sulfureux, et alors

il se forme le sel $\text{CH}^2 \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{OSO-Zn-O}^2\text{SO} \end{array} \text{CH}^2$ facilement soluble.

Le sel facilement soluble ainsi obtenu a un pouvoir réducteur moitié de celui du composé difficilement soluble obtenu dans l'exemple I.

On peut également obtenir des aldéhydes-hydrosulfites de pouvoir réducteur intermédiaire déterminé quand on fait varier pour une quantité de poudre de zinc constante (un équivalent), la quantité de l'aldéhyde et de l'acide sulfureux entre un et deux équivalents. La quantité d'aldéhyde employée doit toujours être équivalente à la quantité d'acide sulfureux. On obtient par exemple une préparation d'aldéhyde-hydrosulfite, dont la puissance de réduction est la moyenne entre les pouvoirs réducteurs des aldéhydes-hydrosulfites véritables et des sels doubles avec le formaldéhyde-bisulfite, si on emploie, pour un équivalent de poudre de zinc, un équivalent et demi d'aldéhyde et un équivalent et demi d'acide sulfureux.

EXEMPLE III

Dans un mélange bien agité de 65 kilogrammes de poudre de zinc, 120 kilogrammes de formaldéhyde à 40 0/0 et 100 litres d'eau, on introduit 80 kilogrammes d'acide sulfureux. Le produit de la réaction est employé soit directement comme sel de zinc, soit transformé au moyen du carbonate de sodium en sel de sodium, lequel est évaporé dans le vide et amené par refroidissement à l'état de masse cristalline, 1 gramme de ce sel de sodium réduit 1,1 à 1,2 gramme d'indigo.

359.523. — Perfectionnements à la préparation et à la purification des peroxydes.

Société POULENC frères

On s'est proposé de réaliser la fabrication du

peroxyde d'hydrogène pur, à diverses concentrations, par l'action sur le bioxyde de baryum de l'acide azotique, en régénérant dans le cours des opérations la matière première de la fabrication du bioxyde de baryum. On peut opérer de la façon suivante, tout autre mode pouvant d'ailleurs être suivi.

L'acide azotique concentré étant placé dans un récipient muni d'un agitateur mécanique, on y introduit progressivement le bioxyde de baryum, préalablement délayé dans une très petite quantité d'eau. On a soin de refroidir et de maintenir la température au-dessous de 10° C.

La réaction est immédiate; le nitrate de baryum en fins cristaux se sépare. On continue l'addition du bioxyde jusqu'à presque neutralité au tournesol.

La masse est filtrée pour séparer le dépôt qui est lavé méthodiquement.

On obtient donc d'une part de l'azotate de baryum et de l'autre une eau oxygénée impure à 16 volumes environ.

L'emploi d'acide nitrique concentré a permis d'avoir immédiatement une eau d'un titre assez élevé. Il permet en outre de séparer la majeure partie du baryum et de l'acide nitrique à l'état de nitrate de baryte d'où l'on régénérera le bioxyde de baryum et l'acide nitrique.

Purification. — En possession de l'eau oxygénée impure on procède à sa purification.

On achève de la neutraliser presque complètement avec de l'eau de baryte ou du bioxyde de baryum délayé; puis on ajoute peu à peu une solution de phosphate de soude ou un lait de phosphate de baryte. Il y a précipitation des impuretés et en particulier du fer. On continue l'addition du réactif jusqu'à ce que le précipité formé ne soit plus coloré.

On achève alors la neutralisation; on filtre soigneusement l'eau oxygénée qui contient une certaine quantité de nitrate de baryum dissous.

On concentre alors par la chaleur dans le vide jusqu'à obtenir une eau à 60 à 80 volumes.

On opère ensuite la distillation dans le vide des eaux ainsi concentrées, en faisant barboter dans la liqueur un courant modéré de vapeur d'eau, tout en maintenant un vide aussi parfait que possible. On recueille une eau oxygénée parfaitement pure, titrant facilement 50 vol. et plus. L'emploi de la vapeur d'eau évite ou tout au moins diminue considérablement les chances d'explosion. On a pu appliquer le mode de purification également à l'eau oxygénée obtenue par les procédés habituels. On recueille

durant la période de concentration des eaux oxygénées de très faible titrage. On a observé que ces eaux oxygénées diluées, ainsi d'ailleurs que les eaux oxygénées commerciales, courantes, débarrassées du fer au moyen du phosphate comme il vient d'être dit, et contrairement à ce que certains inventeurs ont avancé, pouvaient convenir à la préparation des peroxydes, notamment du peroxyde de zinc, en précipitant par un alcali un sel de zinc dissous dans l'eau oxygénée de faible concentration.

359.493. — Procédé d'imprégnation du bois

Société : ACTIEN GESELLSCHAFT

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 le 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 tous 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 pulvérisable 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 manquent 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 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 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 spores du bois produirait une augmentation de poids d'environ 200 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 commence 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 demanderaient trop de temps et rendraient ainsi le procédé désavantageux.

360.249. — Fabrication de l'acide acétique par l'action des sels mercuriques sur l'acétylène avec oxydation subséquente par voie chimique ou voie catalytique.

PAR MM. MARIE JOUAS, MICHEL DESMONTS, LOUIS DEGLANTIGNY et LOUIS DUBOSC

Cette invention est relative à un procédé de fabrication de l'acide acétique par l'action des sels mercuriques sur l'acétylène avec oxydation subséquente par voie chimique ou voie catalytique.

Le gaz acétylène (C²H²) en présence des sels mercuriques neutres en solution aqueuse, se combine avec eux à la température ordinaire, en donnant un précipité blanc d'acétylure de mercure insoluble dans la liqueur initiale; cette réaction est obtenue

par simple barbotage du gaz acétylène dans la solution de sels mercuriques (par exemple une solution d'azotate de mercure au maximum de concentration).

La réaction s'effectue très rapidement, et en réglant convenablement le passage du gaz par rapport au volume du liquide, la totalité du gaz est absorbée. Si l'on porte à l'ébullition ou à une température voisine, le liquide résultant de l'opération précédente, il se dégage bientôt, sous forme de vapeurs, non pas de l'acétylène, mais de l'aldéhyde éthylique tandis que le sel mercurique est reformé.

En soumettant cette aldéhyde éthylique à une action oxydante, elle se transforme en acide acétique que, par condensation convenable on peut recueillir à l'état de dilution ou à l'état d'acide cristallisable. Cette oxydation peut être obtenue par voie chimique par exemple au moyen du gaz chlore ou par voie catalytique au moyen de la mousse de platine ou d'un corps ayant une action équivalente.

360.357. — Fabrication des phosphates bi-basiques au moyen des phosphates naturels.

M. JEAN SCHLOESING

La présente invention a trait à la fabrication des phosphates bi-basiques au moyen de l'acide chlorhydrique et des phosphates naturels, et a plus particulièrement pour objet, dans cette fabrication, le remplacement partiel ou total du calcium par le magnésium soit dans les produits soit dans les liquides résiduels.

On sait que l'on fabrique du phosphate bi-calcique en dissolvant du phosphate tricalcique naturel dans l'acide chlorhydrique filtrant pour éliminer les résidus insolubles puis neutralisant par un lait de chaux qui précipite l'acide phosphorique à l'état de phosphate bi-calcique. Le résidu final de ces opérations est une solution de chlorure de calcium.

Peu importe l'origine de l'acide chlorhydrique employé. Dans le cas où il proviendrait de la décomposition du chlorure de magnésium en magnésie et acide chlorhydrique, sous la double action de la chaleur et de la vapeur d'eau, il serait avantageux de reconstituer ce chlorure, dont le chlore se trouve en totalité dans la solution résiduelle de chlorure de calcium.

L'inventeur a constaté que, dans l'opération qui consiste à neutraliser par un lait de chaux à l'effet

de précipiter du phosphate bicalcique, la solution d'acide phosphorique (libre ou à l'état de phosphate acide de chaux) et de chlorure de calcium fournie dans l'attaque d'un phosphate naturel par l'acide chlorhydrique, la magnésie peut remplacer la chaux. Le phosphate bi-calcique se forme alors en empruntant tout ou partie de la chaux qui lui est nécessaire à une certaine quantité de chlorure de calcium dont le chlore se combine au magnésium de la magnésie employée; ainsi cette quantité de chlorure de calcium est dès le début convertie dans la solution en une quantité équivalente de chlorure de magnésium.

Après filtration et séparation du phosphate bi-basique, on obtient une dissolution qui renferme, outre le chlorure de magnésium régénéré, le reste de chlorure de calcium non encore transformé. Ce reste, on le transforme à son tour en chlorure de magnésium au moyen d'une quantité de sulfate de magnésium équivalente; l'addition de ce composé détermine la formation de sulfate de calcium, presque insoluble, et le reste de chlorure de calcium se trouve transformé en même temps en chlorure de magnésium.

Il faut remarquer que l'emploi du sulfate de magnésium pour transformer du chlorure de calcium en chlorure de magnésium peut précéder ou suivre, au gré de l'opérateur, l'emploi de la magnésie pour précipiter du phosphate bi-calcique et convertir en même temps, partiellement, le chlorure de calcium en chlorure de magnésium. La dissolution finale de chlorure de magnésium reste la même.

Ce qui précède concerne spécialement le cas particulier de la production du phosphate bi-calcique. Mais il est bien certain que la précipitation du calcium à l'état de sulfate de calcium au moyen d'une dissolution de sulfate de magnésie est indépendante de l'état de combinaison de ce calcium soit avec du chlore soit avec de l'acide phosphorique; par conséquent, si l'on emploie plus de sulfate de magnésium qu'il en faut pour l'obtention du phosphate bi-calcique, l'excès d'ailleurs variable de ce sulfate précipitera un excès correspondant de calcium qui pourra aller jusqu'à la totalité. En tout cas, le calcium précipité est remplacé exactement dans la dissolution par son équivalent de magnésium; d'où résulte qu'en faisant varier convenablement la proportion de dissolution de sulfate de magnésium, on peut obtenir, après neutralisation par la magnésie, tous les mélanges possibles de phosphate bi-calcique et de phosphate bi-magnésien, à l'état de sels doubles ou sim-

ples, depuis le phosphate bi-calciq. seul, jusqu'au phosphate bi-magnésien seul.

Quand on se propose d'introduire de la magnésie en place de chaux dans le phosphate bi-basique obtenu, il faut évidemment que la précipitation du calcium par le sulfate de magnésium précède la neutralisation de la dissolution phosphorique par la magnésie.

Le sulfate de magnésium peut provenir d'une source quelconque et en particulier de l'eau de mer ou des eaux mères des marais salants. Quand son origine est dans les eaux marines la dissolution finale de chlorure de potassium et autres sels, en très petite quantité, existant dans l'eau de mer; elle contient surtout le chlorure de magnésium qui accompagne toujours le sulfate de magnésium dans cette eau. L'emploi d'eau de mer ou d'eaux mères de marais salants procure donc un excès de chlorure de magnésium en sus de celui qui a été régénéré, compensant largement les pertes de sels presque inévitables dans les opérations subséquentes.

La dissolution finale est mise à évaporer sur de vastes surfaces planes, telles que celles d'un marais salant. Sa concentration par évaporation spontanée n'est point troublée, comme celle des eaux-mères normales de marais salants, par des formations de sulfates divers, de magnésium, sodium, potassium. Elle se dépouille de la majeure partie du sel marin qu'elle contient, mais conserve la totalité de son chlorure de potassium.

On obtient ainsi une dissolution de chlorure de magnésium aussi concentrée qu'il est possible de l'obtenir par évaporation spontanée, parfaitement propre, après concentration achevée par le feu, à la fabrication de l'acide chlorhydrique et des sels de potasse extraits des eaux marines.

Il y a diverses manières de relier les opérations susindiquées pour en constituer une industrie. On peut notamment procéder comme suit :

On fait arriver en même temps, dans une cuve en bois munie d'un agitateur, l'acide chlorhydrique, l'eau mère de marais salant et le phosphate naturel en poudre, dans les proportions convenables, déterminées par l'analyse préalable des matières, telles que le phosphate soit entièrement attaqué et que tout le calcium, sauf celui qu'on veut laisser dans les phosphates bi-basiques à obtenir ensuite, soit précipité à l'état de sulfate de calcium.

On soumet les matières à une agitation soutenue pendant un temps convenable, afin que les réactions s'achèvent; le liquide contient alors, d'une part des

matières insolubles, sulfate de chaux et résidus de l'attaque du phosphate naturel et, d'autre part, des matières solubles, chlorures de magnésium, de sodium, de potassium et autres substances en très petites quantités, apportées par les eaux mères de marais salants.

On conduit le tout sur des filtres appropriés tels par exemple que le suivant : cet appareil est formé par une aire circulaire limitée par une murette et dont le fond est incliné de façon que toutes les eaux se réunissent en un point de la circonférence d'où elles s'écoulent dans un caniveau. Toute la surface intérieure est revêtue de plomb, métal que la solution acide n'attaque pas. Sur le fond est répandue une couche de gravier à surface horizontale sur laquelle ont été étalées les toiles filtrantes. Les matières insolubles sont nivelées sur une épaisseur de 60 à 80 centimètres et quand elles sont ressuyées, elles sont lavées à l'aide d'un tube mobile coudé à angle droit, dont une branche verticale occupant l'axe du filtre reçoit l'eau, et dont l'autre branche, horizontale, tournant autour de la première, distribue l'eau par des trous de telles dimensions et en nombres tels que toutes les parties de la surface du dépôt reçoivent d'égales quantités de liquide.

La dissolution filtrée et les eaux de lavage sont ensuite traitées en vue de la précipitation des phosphates bi-basiques. Les opérations exécutées dans ce but sont connues; il faut remarquer seulement en ce qui le concerne que, d'après la présente invention, on remplace le lait de chaux usuel par un lait de magnésie titré.

361.203. — Procédé de durcissement des bois.

Par M. ANDRÉ COUDERC

La présente invention est relative à un procédé de traitement des bois, dans le but d'obtenir leur durcissement, leur imperméabilisation, leur polissage et leur vernissage.

Ce procédé est caractérisé essentiellement par le cylindrage et la compression à chaud de la surface du bois à traiter, préalablement enduite d'un apprêt à base de gomme laque et de résine.

Le présent procédé peut être réalisé pratiquement de la façon suivante :

Le bois étant complètement sec, la surface à durcir et à polir est préalablement rabotée et poncée, puis enduite d'un apprêt, composé, par exemple, de 60 grammes de gomme-laque et 70 grammes de

colophane, dissoutes au bain-marie dans un litre d'alcool méthylique; pour les bois blancs, on emploiera de la gomme-laque blanche, et pour les autres, de la gomme-laque blonde.

On laisse sécher, puis on soumet le bois ainsi traité à l'action d'un rouleau compresseur chauffé: la température de ce rouleau et sa vitesse de rotation seront déterminées de manière que le bois ne change pas de couleur sous l'action de la chaleur.

Sous l'action de la chaleur et de la compression ainsi transmises à la pièce de bois, l'apprêt devient fluide et pénètre dans les pores du bois, les remplit et réunit toutes les fibres en une surface unie n'ayant plus de porosité.

La chaleur a également pour effet de donner au bois la malléabilité nécessaire pour qu'il puisse supporter l'effort de la compression et que les fibres puissent, sans se rompre, se plier et s'allonger sous l'action du cylindre.

Le cylindrage et la compression ont donc pour effet de rapprocher les molécules du bois et de réduire les pores.

Le cylindre compresseur peut être uni s'il s'agit de préparer des surfaces planes, mouluré ou gravé si l'on désire donner au bois les empreintes d'un dessin ou d'un ornement quelconque.

Le travail s'exécute ainsi de proche en proche, suivant le sens des fibres du bois; celles-ci se plient à la forme du rouleau, uni ou gravé, par l'effet mécanique de la pression et par l'effet physique de la chaleur.

Les molécules, reliées et collées entre elles par l'apprêt ou enduit qui les enveloppe et les fixe, ne peuvent plus subir de déplacement et forment, par leur continuité, une surface compacte et polie.

La surface des bois ainsi traités, quelle que soit leur nature, prend, par le simple frottement d'un chiffon de laine ou d'une brosse, un brillant résistant et d'une grande finesse.

Ce procédé rend inutile le vernissage au tampon et le remplace avantageusement dans l'ébénisterie, une ou deux couches de vernis gras au pinceau suffisent pour recouvrir la surface d'une façon uniforme et complète.

Lorsque le cylindre compresseur est gravé et a imprimé un dessin quelconque sur la surface du bois, une très légère couche de vernis siccatif communique à celle-ci un brillant qui fait ressortir les détails les plus fins, sans que le bois ne perde rien de sa couleur ni de son aspect.

Les bois ainsi durcis et polis trouvent leur emploi

partout où l'on cherche à éviter l'adhérence des poussières, véhicules des microbes dans les endroits très fréquentés, hôpitaux, salles de spectacles ou d'écoles, chemins de fer, etc.

L'ornementation, produite par un cylindre gravé, n'enlève rien à ces qualités, les poussières n'adhérant pas davantage sur les portions en relief durcies et polies que sur les surfaces planes. Un simple nettoyage, au moyen d'un chiffon ou d'une brosse, suffit à les enlever facilement, tout en conservant au bois son lustre et son poli.

360.325. Morisse. — Procédé pour l'utilisation directe en vue de la fabrication d'objets manufacturés des sucs laticifères de caoutchouc, de gutta-percha et de balata.

360.387. Frost. — Appareil à vulcaniser.

360.341. Elsenhans. — Procédé et dispositif pour l'épuration des gaz.

360.435. Guc. — Procédé méthodique de fonctionnement d'un groupe de cellules électrolytiques à diaphragmes dit « marche à cascade ».

360.513. Darzens. — Procédé de synthèse d'éthers glycidiques A. B. substitués et des cétones.

360.437. Fabwerke. — Procédé de fabrication de matières colorantes soufrées rouges à violettes.

360.447. Société Badische anilin. — Production de sels alcalins de l'indigo blanc secs et stables.

360.477. Société Fabwerke. — Procédé de fabrication de matières colorantes d'indigo chloré.

360.500. Saponia. — Produit pour le nettoyage des canons de fusil et autres objets métalliques.

360.397. Overhoff. — Procédé et appareil pour l'introduction des réactifs dans l'épuration des eaux.

360.427. Mewes. — Procédé pour la liquéfaction de l'air et l'obtention de l'oxygène avec ou sans récupération de travail.

360.486. Fiedlez. — Filtre pour le lait et matières analogues.

360.533 The Clayton. — Dispositif et appareil pour filtrer ou séparer les liquides des solides ou les matières des impuretés ou pour opérations analogues.

360.503. Klugmann. — Procédé de traitement des peaux et fourrures.

360.620. Fabwerke. — Procédé de fabrication d'hydrosulfites.

360.634. Cellarius. — Procédé et dispositif pour la fabrication et l'épuration de l'acide sulfurique.

360.665. Fabwerke. — Procédé de fabrication d'une

- matière colorante azoïque appropriée à la préparation des laques.
- 360.668. Société Fabwerke. — Procédé pour obtenir des préparations d'indigo blanc appropriée aux cuves et surtout aux cuves à fermentation.
- 360.618. Grove. — Dispositif pour produire l'évaporation des liquides et en particulier des liquides très mousseux.
- 360.701. Bellant. — Pince pour la tension des peaux.
- 360.864. Actien Gesellschaft. — Procédé de fabrication des dérivés dialcoyles de la malonyl-p-phénétidine.
- 360.875. Potter. — Production du monoxyde de silicium.
- 360.904. Actien Gesellschaft. — Procédé de fabrication d'un sel double de la théobromine-barium facilement soluble.
- 360.909. Actien Gesellschaft. — Procédés de fabrication de sels doubles et dyméthyl et de tryméthylxantine aisément solubles.
- 360.980. Lumière. — Stabilisation des solutions aqueuses d'hydrosulfites.
- 360.960. Kléver. — Procédé de fabrication servant à combattre la rouille et à graisser.
- 360.912. Lagneau. — Celluloïd ininflammable et son procédé de fabrication.
- 360.970. Griffith. — Appareil pour la purification de l'eau et autres liquides.
- 360.978. Prat-Dumas. — Pâte à papier stérilisée en boîte pour le filtrage des liquides.
- 360.991 Beck. — Distributeur automatique d'eau pour appareils clarificateurs, etc.
- 360.895. Hofmeir. — Procédé de traitement de kératine.
- 360.915. Hermann. — Procédé pour moudre des substances animales dures et tendres.
- 361.071. Turk. — Procédé de préparation de lessives de sulfite à haute teneur et appareil pour l'exécution de ce procédé.
- 361.119. Pawlikowski. — Procédé et appareil pour produire des composés endothermiques.
- 361.121. Donard. — Production de nouvelles matières colorantes dérivées des matières protéiques végétales et spécialement de la maïsine renfermant simultanément la couleur et le fixatif.
- 361.281. Prmiborgne. — Composition ayant pour objet le vernissage des meubles, boiseries et parquets.
- 361.154. Douxami. — Procédé de fabrication d'un savon sec à base de colophane et de soude.
- 361.032. Long. — Vaporisateur à pompe.
- 361.190. Frager. — Filtre à sable.
- 361.248. Kestner. — Appareil servant à bouillir des liquides impurs principalement ceux qui durant l'ébullition déposent des boues ou matières solides quelconques et en particulier des préparations cellulosées.
- 361.291. Forichon. — Appareil électrique pour stériliser les eaux.
- 361.203. Couderc. — Procédé de durcissement des bois.
- 361.274. Gauthier fils. — Bitume.
- 362.140. Farbenfabriken. — Production de dérivés de l'anthraquinone.
- 362.264. Guignard. — Emploi de la vapeur surchauffée à la préparation et à la distillation des matières résineuses et de leurs dérivés.
- 362.155. Capron. — Procédé pour séparer les gaz composant un mélange gazeux industriel.
- 362.170. Guillot. — Cuir artificiel et son procédé de fabrication.
- 362.237. Leveau. — Bitume synthétique.
- 362.342. Conedera. — Procédé pour la dépuración du sulfate cuivrique souillé par des sels de fer et l'extraction directe du sulfate de cuivre des minéraux qui en est la conséquence.
- 362.417. Werke. — Mode de préparation des formiates.
- 362.447. Badische Anilin. — Production d'hydrosulfites-formaldéhydes.
- 362.465. Usines du Rhône — Procédé d'alcoylation de la f phényl, 2-3 diméthyl, 4 amido, 5 pyrazolone.
- 362.524. Winand. — Préparation d'oxygène pour alimentation de moteurs à combustion.
- 362.370. Farbenfabriken. — Production de produits de substitution monoïdes d'acides gras supérieurs.
- 362.387. Guépin. — Appareil servant aussi bien à pasteuriser qu'à distiller le vin et d'autres produits de la fermentation.
- 362.434. Nordyke. — Appareils catalytiques.
- 362.571. Acker. — Procédé de préparation de combinaisons du chlore et de l'étain.
- 362.574. Aktien Gesellschaft. — Procédé pour séparer les acides isomères résultant de la nitration de l'acide 1-2 bichlorobenzène-sulfonique.
- 362.757. Solvay-Herke. — Perfectionnements apportés à la production électrolytique des sels à acides oxygénés halogènes.
- 362.876. Industrie chimique. — Procédé de produc-

- tion d'un colorant rouge dérivé de l'acide salicylthioacétique et se teignant à la cuve à la manière de l'indigo.
- 362.886. Werke. — Procédé pour produire une couche protectrice sur les faces internes des tubes.
- 362.765. Grillon. — Enduit pour meubles, linoléums, mosaïques, parquets, carrelages et autres applications.
- 362.611. Douge. — Procédé de régénération des dissolvants volatils répandus en vapeurs dans les usines.
- 362.646. Koran. — Appareil pour épurer les liquides difficilement filtrables tels que le lait de chaux et les jus de diffusion.
- 362.654. Rivière. — Appareil et procédé pour le traitement des sous-produits de distillerie par voie humide.
- 362.663. Glasel. — Procédé et moyen pour le tannage et l'épilage des cuirs et peaux.
- 362.780. Badische Anilin. — Procédé de décoloration des extraits tannants.
- 362.263. Poulsen. — Procédé d'imprégnation du bois.
- 363.095. Barbé. — Produit pour nettoyer l'argenterie.
- 363.157. Elektrokemik. — Procédé pour l'obtention d'acide nitrique et d'acide sulfurique concentrés au moyen de l'acide nitro-sulfurique ou de l'acide sulfurique nitreux.
- 363.352. Franconi. — Application et utilisation d'un ventilateur à la pulvérisation des soufres.
- 363.151. Jacobs. — Procédé pour l'obtention d'un agent de conservation pour les bois les métaux, etc.
- 363.168. Potter. — Peinture à base de protoxyde de silicium.
- 363.244. Lerman. — Procédé pour la fabrication d'une matière colorante noire et d'autres sous-produits utilisables avec de la houille et du lignite.
- 363.073. Hemptnaine. — Procédé pour enlever l'odeur de l'huile de poisson.
- 363.226. Draeger. — Machine à découper, à presser, à marquer les savons.
- 363.278. Lakzinski. — Procédé d'embellissement de savons de pâtes et d'autres matières semblables.
- 363.090. Caessen. — Procédé de fabrication de matières semblables au celluloïde.
- 363.144. Penther. — Procédé et appareil pour séparer du caoutchouc les fibres textiles qui lui sont associées.
- 363.291. Hood. — Procédé et machine pour purifier le caoutchouc, la gutta-percha, et autres matières analogues.
- 363.339. Grätz. — Procédé pour obtenir le caoutchouc, la gutta-percha, et les substances analogues à l'état pur.
- 363.340. Gratz. — Procédé pour produire du caoutchouc pur à l'aide de substances qui en renferment.
- 363.344. Gratz. — Procédé de préparation du caoutchouc pour la vulcanisation.
- 363.073. Geondel. — Procédé et installation pour l'épuration d'eau industrielle.
- 363.308. Méran. — Dispositif pour l'assemblage étanche des bougies de filtres avec leurs montures métalliques.
- 363.333. Fingh. — Machine à étendre et à corroyer les cuirs.
- 363.072. Meyerson. — Procédé et appareil pour l'imprégnation ou la coloration du bois.
- 363.495. Meister Lucius. — Fabrication de cétones sulfoxylates.
- 363.506. Ellis. — Détacheur ininflammable de peinture et de vernis.
- 363.540. Ulbrich. — Peinture à la chaux résistant au lavage.
- 363.516. Pécalvel. — Appareil à filtrer les liquides.
- 363.519. Nikolsky. — Procédé et appareil pour éliminer par la distillation le dissolvant employé dans la fabrication de poudre sans fumée ou à faible fumée.
- 363.461. Kehrhabn. — Machine à travailler les peaux et les fourrures.
- 363.517. Vallier. — Machine à polir les peaux.
- 363.604. Krell. — Système de tubes pour la concentration des acides.
- 363.617. Brünlher. — Appareil pour l'oxydation dans l'air dans le but d'obtenir de l'acide azotique.
- 363.618. Brunlher. — Procédé pour l'utilisation de l'azote atmosphérique par oxydation en vue de l'obtention de l'acide azotique ou des sels azotiques.
- 363.643. Badische Anilin. — Production de nitrites.
- 363.764. Action Gesellschaft. — Procédé de fabrication des borates de l'hexaméthylèneamine.

Le directeur gérant : Bernard TIGNOL.

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