

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° 499

TOME XVII

JUILLET 1906

L'industrie belge de l'acide sulfurique

Par L. PIERRON

Lorsque l'on considère les chiffres statistiques généraux qui se rapportent au commerce belge, on est émerveillé de la progression qui s'y révèle. Le chiffre total d'affaires du pays s'accroît — toutes proportions gardées — plus que la population, montrant que la puissance commerciale moyenne de chaque habitant est également en augmentation.

Les chiffres globaux du pays sont contenus dans le tableau ci-dessous : (1)

Si nous calculons la moyenne par habitant des importations et exportations pendant les 7 premières périodes décennales et pendant l'année 1904 nous obtenons les chiffres ci-dessous :

	Exportations par habitant	Importations par habitant
1831-1840 moy. annuelle	30 fr.	43 fr.
1841-1850.	39	51
1851-1860.	76	82
1861-1870.	121	151
1871-1880.	205	264
1881-1890.	223	257
1891-1900.	243	284
1904 . . .	311	393

Un de nos grands commerçants définissait la Bel-

Commerce spécial à la Belgique

	Importations francs	Exportations francs	Transit francs	Population
Période 1831-1840 (moyenne annuelle) .	180.396.714	128.189.040	23.952.264	4.168.956
Période 1841-1850 (moyenne annuelle) .	216.826.322	167.165.667	116.631.110	4.292.297
Période 1851-1860 (moyenne annuelle) .	378.934.049	350.657.405	358.361.241	4.586.341
Période 1861-1870 (moyenne annuelle) .	741.855.289	596.671.496	623.147.549	4.923.320
Période 1871-1880 (moyenne annuelle) .	1.413.111.351	1.097.993.658	999.353.436	5.356.480
Période 1881-1890 (moyenne annuelle) .	1.509.220.191	1.307.104.571	1.364.479.191	5.867.797
Période 1891-1900 (moyenne annuelle) .	1.833.683.087	1.568.704.379	1.270.849.914	6.453.710
1901	2.220.991.626	1.828.231.784	1.411.211.208	6.799.999
1902	2.380.683.040	1.925.490.170	1.547.670.857	6.896.079
1903	2.656.369.910	2.110.338.068	1.779.513.830	6.983.219
1904	2.782.219.972	2.183.260.722	1.665.846.159	7.074.010

(1) Extrait du « Tableau Général du Commerce de la Belgique avec les pays étrangers » pendant les années 1831 à 1904.

gique comme le pays où la marge entre le prix de revient et le prix de vente est la plus faible, mais il est intéressant de connaître les conditions de production qui permettent d'arriver à de tels résultats.

Ces renseignements ont été publiés en ce qui concerne l'industrie chimique, dans une remarquable monographie du Ministère de l'Industrie et du Travail qui contient des données très précises industrielles et commerciales sur les matières premières et produits fabriqués, les dispositifs techniques employés et la question des salaires.

Laissant de côté les conditions absolument spéciales au pays (situation géographique, richesse minérale du sol, etc.) qui constituent des avantages énormes aux points de vue : coût des combustibles, transports, facilité d'approvisionnement, etc. (avantages tellement bien connus que certaines sociétés françaises ont fondé des filiales en Belgique pour en profiter), nous puiserons dans cette publication les données relatives aux méthodes générales suivies et des indications statistiques commerciales et économiques permettant d'établir des comparaisons avec les conditions d'existence de notre industrie chimique.

Industrie chimique belge

La fabrication des produits chimiques appartient à 224 firmes possédant 256 établissements utilisant une force motrice totale d'environ 14.000 chevaux vapeur, et occupant un chiffre global de 9.300 ouvriers.

La classification adoptée par le ministère dans sa monographie a été la suivante :

- A. Industries de l'acide sulfurique et des superphosphates ;
- B. Industries de la soude, des chlorures et des sels de potasse ;
- C. Produits de nature minérale autres que ceux des deux premiers groupes ;
- D. Produits organiques divers.

A. — Industries de l'acide sulfurique et des superphosphates

On peut les diviser en :

1° Acides minéraux principaux et leurs sous-produits : acide sulfurique, acide chlorhydrique, acide nitrique et sulfate de soude ;

2° Engrais phosphatés : superphosphate de chaux ordinaires, os dissous, guano et les phosphates basiques ;

3° Produits accessoires fabriqués dans les mêmes usines : sulfate de cuivre, sulfate de fer, sels de baryum, fluosilicate de soude, arsenic, etc.

Statistique générale. — Au total il existe 57 usines chimiques occupant 4.883 personnes sur lesquelles

27 ont moins de 50 ouvriers

13 ont de 50 à 100 ouvriers

9 ont de 100 à 200 ouvriers

6 ont de 200 à 300 ouvriers

2 ont de 400 à 600 ouvriers

la puissance globale est de 6.200 chevaux pour 54 usines (trois n'ayant aucune force motrice)

25 établissements disposent de moins de 50 chevaux

9 établissements disposent de 50 à 100 chevaux

11 établissements disposent de 100 à 200 chevaux

8 établissements disposent de 200 à 500 chevaux

1 établissement dispose de 1.000 chevaux

Salaires. — Il n'existe pas de règle générale pour les rémunérations qui ont lieu tantôt à la tâche, tantôt à l'heure, selon les usines et le travail à effectuer.

Le salaire journalier varie de 2 fr. 50 à 3 fr. 25 selon les régions ; la moyenne la plus fréquente est celle de 3 francs, mais certaines catégories d'ouvriers spéciaux (mécaniciens, chauffeurs, maçons, etc.) gagnent 4 à 5 francs par jour, chiffres qu'atteignent fréquemment des ouvriers ordinaires dans le travail à tâche.

L'examen des diverses fabrications chimiques en Belgique ne pouvant se faire dans un seul article nous nous bornerons dans le présent à examiner le plus important de tous les produits chimiques, l'acide sulfurique.

ACIDE SULFURIQUE

Comme on le sait, sa fabrication comprend deux phases :

a) Production d'acide sulfureux (SO_2) par grillage de minerais sulfurés ;

b) Transformation de cet acide sulfureux en acide sulfurique par addition d'oxygène (fourni par l'air) et d'eau.

Production de l'acide sulfureux

Les minerais sulfurés que l'on grille en Belgique sont : a) les *blendes* (sulfure de zinc tenant 20 à 30 0/0 de soufre) provenant d'Espagne, France, Allemagne, Suède, Sardaigne, Algérie et même des Etats-Unis, d'Australie et du Japon ;

b) Les *pyrites* (sulfure de fer de 45 à 52 0/0 de soufre) arrivant d'Espagne ou de Portugal, certaines, et de qualité très appréciée, proviennent même du Japon ;

c) Les pyrites tiennent assez souvent 0,3 à 0,4 0/0 de cuivre que l'on peut retirer mais on désigne plus

spécialement sous le terme *pyrites cuivreuses* des pyrites tenant 2 à 3 1/2 0/0 de cuivre et qui proviennent de Norvège, d'Espagne ou de Portugal (Pomaron).

Broyage. — Les *blendes* avant grillage doivent être réduites en poudre. Après séchage préalable, si la chose est nécessaire, on les passe dans un concasseur à mâchoire puis dans un broyeur à cylindres avec tamiseur de façon à ce que le refus revienne à nouveau dans l'appareil.

Les *pyrites* arrivent le plus souvent broyées mais sont, en cas de besoin, pulvérisées dans les fabriques mêmes au moyen de broyeurs à boulets.

Grillage. — Bon nombre de fabriques d'acide sulfurique grillent à façon des *blendes* pour le compte des fabriques de zinc, ou pour celui de négociants en minerais, à raison de 8 francs la tonne pour la désulfuration, le transport aller et retour étant à la charge des fabriques de zinc. Un certain nombre de ces dernières ont en outre monté des installations pour le grillage de leurs *blendes*.

Avec les *pyrites*, le résidu (*purple ore*) qui contient 60 à 65 0/0 de fer et une faible quantité de soufre (dépassant rarement 1,50 si le travail a été bien fait) est revendu aux hauts fournaux belges ou allemands à raison de 8 à 9 francs la tonne.

Les *pyrites cuivreuses* sont traitées soit dans les usines faisant l'extraction du cuivre par chloruration et lessivage, soit par des usines les grillant à façon (1).

Fours à pyrites. — Le four Malétra à 5 ou 6 dalles est généralement employé, on en trouve la description dans les ouvrages techniques.

Les fours mécaniques qui, paraît-il, sont d'un usage très répandu aux Etats-Unis ont fait leur apparition en Belgique et le four Humboldt est installé dans une usine.

Dans ce four, de même que dans d'autres systèmes (2) le principe consiste à renouveler les surfaces et faire avancer la pyrite des divers étages par des bras, munis de dents taillées en biseau, et mis en mouvement par un arbre creux central.

La pyrite amenée automatiquement sur la dalle du haut y est lentement poussée du centre à la périphé-

rie, tombe sur la seconde où elle va de la périphérie au centre, puis arrive sur la troisième et ainsi de suite jusqu'au bas où la poussière tombe dans des waggons.

Fours à blendes. — La blende étant peu riche en soufre (20 à 30 0/0) il est indispensable que le complément de chaleur nécessaire à la bonne marche du grillage soit apporté par la combustion du charbon.

Le four classique Eichhorn, plus ou moins modifié, est le plus répandu, sa description se trouve dans les ouvrages spéciaux.

D'autre part, M. Gustave Delplace a établi un four mixte pour les usines brûlant parfois des *blendes*, d'autres fois des *pyrites*, qui présenterait de réels avantages. Ce four à dalles est double et le minerai grillé y est manœuvré d'avant en arrière ou d'arrière en avant selon les étages, alors que dans le four Eichhorn ce travail se fait latéralement, ce qui est très pénible. Un foyer disposé à la partie inférieure peut être mis en service quand on emploie de la blende.

La consommation de charbon que l'on estime d'environ 15 0/0 du poids de la blende serait réduite à 11 0/0 grâce à ce four.

Païement du grillage. — Le grillage se paie généralement à la tonne, rarement à la journée, et les ouvriers touchent des primes lorsque la désulfuration est bien faite. Le travail s'effectue généralement par deux équipes travaillant 12 heures.

Dans le travail des *blendes* où la qualité de la blende grillée joue un grand rôle pour obtenir une bonne qualité de zinc le travail aux pièces est moins facilement applicable et appliqué.

Chambres à poussières. — Après les fours viennent les chambres habituelles de dépôt où se condense la majeure partie des poussières entraînées.

Transformation de l'acide sulfureux en acide sulfurique.

Cette transformation s'effectue quand l'acide sulfureux se trouve mis en présence d'eau à l'état de vapeur ou finement pulvérisée et de produits nitreux dans les proportions relatives et conditions de température convenables.

Après les chambres à poussières viennent: le Glover où les gaz chauds des fours rencontrent une pluie d'acide sulfurique nitreux provenant du Gay-Lussac mélangé d'acide nitrique et d'acide des chambres qui se concentre jusqu'à 60 Baumé, les chambres de plomb où la transformation de l'acide sulfureux en acide sulfurique s'achève (une partie ayant été transformée dans le Glover et où l'on récolte de l'acide

(1) On cherche également à introduire cette manière de procéder en France.

(2) En France, de même qu'en Belgique, il y a seulement eu quelques essais d'introduction des fours mécaniques dans les fabriques d'acide sulfurique, mais nous estimons que leur généralisation ne tardera pas à se faire d'une façon très rapide et, dans un article spécial, nous passerons en revue les principaux systèmes connus.

marquant 50 à 53° Baumé : le Gay-Lussac dans lequel les produits nitreux ayant servi à la réaction sont récupérés par dissolution dans l'acide à 60° provenant du Glover.

Glover. — En Belgique, de même qu'un peu partout, le Glover est une tour ordinairement ronde dont la périphérie est en pierre de Volvic garnie ou non de plomb à l'extérieur, d'un diamètre utile de 2 mètres 50 et de 10 mètres de haut. Le remplissage intérieur varie selon les usines et les conditions de travail, il doit naturellement être effectué avec des matières résistant aux acides, à la chaleur et à l'écrasement tout en permettant le plus de passage possible aux gaz. Le coke qui s'encrasse et les briques creuses qui partent en éclats ont par suite été éliminées.

Chambres de plomb. — Il n'y a aucune modification bien importante depuis notre dernier rapport (1) à ce sujet; des perfectionnements ont été surtout appliqués dans la partie construction de manière à rendre leur établissement plus économique, l'usure du plomb et des matériaux moins rapide, la surveillance et les réparations plus faciles.

L'introduction d'eau était à l'état d'essai dans une usine en 1905 mais depuis cette époque de nombreuses fabriques ont décidé cette application qui tend à se généraliser de plus en plus.

Gay-Lussac. — Les produits nitreux qui ont été introduits dans le Glover à l'état d'acide sulfurique nitreux et d'acide nitrique doivent être récupérés dans la tour de Gay-Lussac.

Lorsqu'on dispose d'un bon tirage par une cheminée ou un ventilateur on renonce souvent aux grands Gay-Lussac de 20 mètres et on en met 2 de 10 mètres. Certaines usines font marcher les gaz de haut en bas et donnent 4 mètres de diamètre à la tour au lieu de 2 mètres ou 2 mètres 50 largeur utile habituelle.

Distribution des acides. — Les divers systèmes de distributeurs sont bien connus et décrits dans les ouvrages classiques, mais celui de M. G. Delplace, usité surtout en Belgique, mérite d'être signalé; le réservoir qui contient l'acide à distribuer est relié avec le centre de la tour par un siphon à deux branches raccordées à des niveaux différents, de manière à ce qu'il s'emplisse et se vide constamment et alternativement. L'extrémité plongeant dans la tour est percée de trous par lesquels l'acide s'échappe par des jets qui diminuent de force à mesure que la pression

décroît, arrosent la périphérie puis reviennent au centre et recommencent ensuite.

Élévation des acides. — Les monte-jus automatiques sont très répandus en Belgique. A côté de celui si connu de M. Kestner signalons celui de M. G. Delplace qui est muni d'un compteur indiquant exactement le nombre de monte-acides vidés par 24 heures et qui, par un ingénieux système, permet même de régler le nombre à vider par 24 heures.

L'émulseur de M. Fraipont a trouvé aussi de nombreuses applications car il permet la suppression des réservoirs d'acides au-dessus des tours Glover et Gay-Lussac ainsi que des distributeurs.

Mesureur d'acide. — Cet appareil permet de mesurer la quantité d'acide fournie par les chambres. Entre elle et le réservoir à emplir on dispose un grand cylindre de capacité connue qui s'emplit complètement. Une fois plein, l'acide va dans un autre petit récipient qui, augmentant de poids, agit sur un levier. En s'abaissant il ferme l'arrivée d'acide et ouvre la communication avec le réservoir, en faisant manœuvrer un compteur. Après vidange d'acide la manœuvre inverse se produit.

Acide sulfurique concentré

A côté de l'acide sulfurique des chambres, l'industrie réclame la production d'acide concentré à 65°5 (dit 66 commercial) et tous les systèmes connus semblent employés en Belgique.

Parmi les appareils en platine celui de G. Delplace est le plus répandu.

La concentration Kessler, celle de Benker et celle de Zanner y fonctionnent également.

Le procédé de fabrication par contact était à l'essai dans deux usines en 1903.

Sous-produits de la fabrication

Les boues des chambres de plomb contiennent du sulfate de plomb qui est d'un débouché facile et des composés de sélénium, de thallium ou d'arsenic en minimes quantités que l'on recueille parfois mais ont peu d'importance commerciale comparativement au reste de la production.

Rendement. — La monographie à laquelle nous empruntons nos chiffres estime qu'avec une fabrication conduite normalement on obtient par 24 heures et par mètre cube de chambre un rendement de 4 kg. acide 53 avec les pyrites et de 2,50 à 3 kg. d'acide à 60 avec les blendes.

Le premier de ces chiffres surtout peut paraître bas et nombre d'usines le dépassent d'ailleurs en

(1) L. Pierron. *Rapport sur l'industrie de l'acide sulfurique*. IV Congrès International de Chimie appliquée. Paris, 1900.

Belgique aussi bien qu'en France et en Allemagne, mais il s'explique pour des motifs d'ordres techniques et commerciaux. Au point de vue technique deux opinions sont en présence : l'une envisageant qu'une marche modérée permet une conservation très longue du plomb ; la seconde calculant que, malgré une usure un peu plus rapide, l'économie de main-d'œuvre et de frais généraux rend la production intensive la plus avantageuse et la première a de nombreux partisans en Belgique.

Au point de vue commercial les chiffres de la monographie montrent qu'une production intensive était inutile en 1903 car avec 387.000 mètres cubes de chambres la Belgique n'avait eu besoin de produire que 310.000 tonnes d'acide à 60 (la production a du reste augmenté de façon très sensible les années suivantes).

Usines productrices d'acide sulfurique

Il existait, en 1903, 26 usines produisant cet acide.

16 d'entre elles fabriquaient également des engrais et certaines même des produits chimiques divers.

10 l'acide et les produits chimiques mais pas d'engrais.

Ces établissements sont installés pour des raisons diverses dans différents points du pays ; les unes près des grandes villes (Bruxelles, Anvers, Gand, Louvain, Bruges) ; d'autres dans le bassin industriel de la Sambre à proximité des verreries consommant le sulfate de soude ; certaines dans la province de Liège près des usines à zinc auxquelles elles doivent livrer la blende grillée.

Il en existe en pleine Campine sur le canal qui communique avec Anvers, d'une part, et avec les bassins houillers allemands.

Enfin, parmi celles fabriquant du superphosphate, il s'en est établi dans les centres agricoles de consommation.

La question transport jouant un rôle très important dans cette fabrication les usines sont généralement établies sur un cours d'eau navigable et presque toujours possèdent un raccordement à la voie ferrée.

Pour les usines situées un peu loin des bassins houillers et sur une voie navigable le charbon allemand arrive, à qualité égale, à 1 ou 2 francs par tonne meilleur marché que le charbon belge — les bateaux ramenant en Allemagne de la pyrite grillée ou du superphosphate.

Débouchés

Les deux tiers environ de l'acide sulfurique produit en Belgique servent à la fabrication des superphosphates, et depuis l'application de la loi obligeant de condenser les gaz sulfureux dégagés en grillant les blendes, l'augmentation de production d'acide sulfurique a eu sa répercussion sur celle des superphosphates, mettant parfois le marché belge dans une situation spéciale au point de vue des cours de ces produits.

Les autres fabrications belges utilisant des quantités importantes d'acide sulfurique sont :

- a) Les acides chlorhydrique, nitrique, acétique et phosphorique ;
- b) Les sulfates de soude, d'ammoniaque, de zinc, de fer, de cuivre, d'alumine ;
- c) L'épauillage chimique de la laine ;
- d) L'épuration des huiles minérales et végétales ;
- e) Le décapage du fer ;
- f) La saponification des graisses végétales et animales ;
- g) Les nitrations organiques (introcellulose, nitro-glycérine, etc.) ;
- i) Les fabrications diverses : éther ordinaire, le glucose et le papier parchemin, etc.

Réglementation de la production

La Belgique produisant beaucoup plus d'acide sulfurique qu'elle ne peut en consommer, une réglementation de la production a dû intervenir de manière à atténuer les inconvénients qu'occasionnerait une surproduction.

Une combinaison commerciale a été établie il y a 16 ans par six des principales fabriques du pays, sous forme d'une société coopérative l'« Union commerciale » qui a réussi jusqu'à présent à établir l'entente avec les autres industriels belges producteurs d'acide sulfurique.

Les producteurs de zinc grillant des blendes, pour lesquels l'acide sulfurique est un véritable sous-produit étant forcés de fabriquer, pour condenser leur acide sulfurique, d'une part, et l'obtenant d'autre part dans des conditions extrêmement économiques auraient pu provoquer de sérieuses perturbations sur le marché s'il n'y avait eu entente.

Il y a donc en Belgique une production liée à la demande, les commandes étant distribuées aux diverses usines au prorata de leur puissance de production en favorisant toutefois les usines grillant les

blendes qui dans tous les cas ne peuvent interrompre leur fabrication.

L'Union commerciale a également pour but d'envisager les relations avec les fabricants des pays limitrophes et son rôle ne vise pas seulement la question acide sulfurique mais les autres acides et les engrais.

Signalons enfin que l'exportation de l'acide sulfurique est fort peu importante comparativement à la quantité totale produite; elle ne peut le devenir que dans des cas exceptionnels.

Conclusion

Malgré les conditions de travail absolument remarquables citées plus haut: bon marché du combustible, de la main d'œuvre, des matières premières, des transports, etc., on voit que pour les industriels belges il n'est pas de petits bénéfices car toutes questions pouvant amener: Economie de combustible (système moderne de fours, de grillage, de pulvérisation d'eau dans les chambres, et procédés par contact); Economie d'installation (concentration par systèmes autre que le platine et emploi d'émulseurs au lieu de monte-acide); Economie de main-d'œuvre (fours mécaniques); Une plus grande régularité de fabrication (emploi de ventilateurs et monte-acide automatique avec compteurs), sont à l'ordre du jour afin de permettre à l'industrie belge de l'acide sulfurique de se trouver dans les conditions de production les plus économiques et, par conséquent, les plus favorables. C'est un bel exemple à suivre.

L. PIERRON.

Revue des travaux récents sur les huiles essentielles (suite)

Baume du Pérou. — M. A. Hellström a examiné un baume du Pérou blanc du Honduras (*Arch. der Pharm.*, 243. 1905. 218) (d'après Sch. B. oct. 1905).

Les propriétés du baume sont:

Densité: 1,089.

α_D : + 7°20'.

n_{D20} : 1,59246.

Indice d'acide: 27,4.

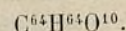
Indice de saponification: 165,5.

Indice d'éthers: 138.

94,1 0/0 solubles dans l'alcool.

Cinnaméine: 74 0/0.

L'alcool précipite une poudre blanche qui se dédouble en acide cinnamique et hondurésène, celui-ci fond à 310-315°, sa formule serait:



Les parties solubles dans l'alcool, agitées avec de l'éther et une solution de carbonate de soude, donnent en dehors de l'acide cinnamique de l'hondurésinol amorphe fondant à 286°; en agitant ensuite avec de la soude, on sépare le styrésinol fondant à 156-161°, et une résine qui, saponifiée, donne l'acide cinnamique et du hondurésinotanol se ramollissant vers 300° et pas encore fondu 315°.

On n'a pas pu isoler d'aldéhyde, ni de cétone, ni de vanilline.

On obtient un terpène $C^{10}H^{16}$ bouillant à 261-262°. Les parties non volatiles par saponification donnent l'acide et l'alcool cinnamiques et l'alcool phénylpropylique.

Essence de Benoite. — MM. E. Bourquelot et H. Hérissey (*C. R.* 1905. 870) ont continué leurs études sur l'essence extraite de la racine de benoite. Ils sont arrivés à cette conclusion qu'elle renferme presque exclusivement de l'eugénol par sa transformation en benzoyl-eugénol. L'eugénol se forme par fermentation à partir d'un glucoside ainsi que le montre les auteurs en séparant le glucoside de l'enzyme par l'alcool. Le glucoside ne se dédouble en eugénol qu'en présence de ferment se trouvant dans la racine. On est arrivé à obtenir le glucoside en cristaux incolores.

Essence de bourgeons de bouleau. — MM. H. v. Soden et Fr. Elze (*Berl. Ber.*, 38. 1905. 1636) (d'après Sch. B. oct. 1905) y ont trouvé un nouvel alcool sesquiterpénique $C^{15}H^{24}O$ qu'ils appellent le bétulol. L'essence refroidie à - 10° donne un dépôt de paraffine fondant à 50°.

Le point d'ébullition de l'essence est situé entre 265-295°, il y a décomposition avec production d'acide acétique et résinification. Propriétés:

Densité à 15°: 0,975.

α_D : - 2°.

Indice d'acide: 2,1.

Indice d'éthers: 67,2.

Indice de saponification après acétylation: 177,8.

Alcool libre $C^{15}H^{24}O$: 47,4 0/0.

Le bétulol a pu être isolé par son éther phtalique acide, obtenu en le chauffant en solution benzénique avec l'acide phtalique.

Les propriétés du bétulol pur sont :

Densité à 15° : 0,975.

α_D : — 35°.

Point d'ébullition : 138-140° sous 4 mm.

— 287-288° à 743 mm.

Soluble dans 3 parties d'alcool à 70°.

Composition : $C^{12}H^{14}O$.

L'anhydride acétique donne quantitativement l'acétate bouillant à 142-144° (4 mm.). L'essence contient 47 0/0 de bétulol libre.

Une essence distillée par Schimmel avait les propriétés suivantes :

Densité à 15° : 0,9753.

α_D : — 6°14'.

n_{D20} : 1,50179.

Indice d'acide : 1,6

Indice d'éthers : 73,4.

Indice d'éthers après acétylation : 170,5.

Alcool sesquiterpénique libre : 41,10 0/0.

Soluble dans 1 vol. d'alcool à 80°.

Dans une grande quantité d'alcool à 70° séparation de paraffines.

Essence de camphre. — M. Mameli (*Atti R. Accad. dei Lincei* (5), 13. 1904. II. 315) (d'après Sch. B. mai 1903) donne une nouvelle synthèse de l'isosafröl, isomère du safröl de l'essence de camphre. A une solution éthérée de pipéronal, on ajoute une solution éthérée d'éthyl iodure de magnésium. L'eau précipite, $CH^3O^2.C^6H^3.CH (OMgI).CH^3.CH^3$, de l'alcool éthyl-piperonylique et une huile peu odorante dont la densité à 15° est 1,189, le point d'ébullition 172-175°, elle est soluble dans les solvants organiques ordinaires. Cet alcool perd de l'eau à l'ébullition et donne de l'isosafröl, identifié par ses dérivés mono-, di- et tribromés. On obtient l'acétate de cet alcool en traitant par de l'anhydride acétique; le chlorure par l'acide chlorhydrique gazeux sec et celui-ci se combine avec la pyridine laquelle combinaison peut donner des sels doubles avec les chlorures d'or et de platine. Le mélange chromique l'oxyde et donne la cétone correspondante fondant à 39° et l'hydrazone à 97°.

Schimmel était déjà arrivé à l'isosafröl en partant du pipéronal et de l'éthylbromure de magnésium.

La réaction de Orndorff et Morton à l'anéthol a été appliquée par Schimmel à l'isosafröl. De l'isosafröl est traité sans dissolvant et sans refroidir par l'acide chlorhydrique gazeux sec jusqu'à ce que le produit qui s'est d'abord échauffé soit froid. On obtient une huile épaisse, rouge, que l'on verse dans une solution de sodium dans l'alcool méthylique et on main-

tient à l'ébullition. On élimine l'alcool méthylique par distillation, on distille à la vapeur d'eau et on extrait à l'éther. Le produit de la distillation passe en majeure partie de 97 à 101° sous 3 mm. de pression. Après fractionnement, on obtient une partie à point d'ébullition constant à 104-105° (4 mm.) dont l'analyse élémentaire correspond à $C^{10}H^{10}O^2 + CH^3O$.

On a donc affaire à un produit d'addition de l'isosafröl avec l'alcool méthylique.

Des produits identiques furent préparés avec l'alcool éthylique et l'alcool amylique.

1° Le produit d'addition avec l'alcool méthylique est une huile claire, d'odeur très différente de celle de l'isosafröl :

Point d'ébullition : 110-112° (5 mm.).

Densité à 15° : 1,1116.

n_{D15} : 1,51619.

A la pression ordinaire l'ébullition le décompose en alcool méthylique et isosafröl ;

2° Le produit d'addition avec l'alcool éthylique a les propriétés suivantes :

Point d'ébullition : 110-114° (3 mm. 1/2).

Densité à 15° : 1,0796.

n_{D15} : 1,50884.

Huile claire.

Formule $C^{10}H^{10}O^2 + C^2H^6O$.

La décomposition à l'ébullition à pression ordinaire est très faible ;

3° Le produit d'addition avec l'alcool amylique est une huile jaunâtre, d'odeur stupéfiante.

Point d'ébullition : 136-137° (3 mm. 1/2).

Densité à 15° : 1,0258.

n_{D15} : 1,49775.

Formule $C^{10}H^{10}O^2 + C^5H^{12}O$.

Le composé de méthyle chauffé à 150° avec de la potasse caustique donne un éthoxyisoeugénol renfermant de l'alcool méthylique.

Point d'ébullition : 153-156° (5 mm.).

n_{D15} : 1,53020.

Si on le chauffe à 120° avec du pentachlorure de phosphore, il se dégage de l'acide chlorhydrique. Par distillation à l'eau on obtient un corps solide passant entre 130-135° (5 mm. 1/2), fondant à 84,5-85°. Ce corps n'est pas chloré et rappelle vaguement l'odeur de la coumarine ; on n'a pas pu l'identifier.

De l'isosafröl a été chauffé avec de l'acide acétique glacial et de l'acide sulfurique, on verse dans de l'eau et on épuise à l'éther. On obtient un produit solide cristallin, distillant à 220° (3 mm.), fondant à 90-91°, il n'y a pas de changement par l'action de la

potasse, le brôme en solution chloroformique n'est pas décoloré, sa formule correspond à $C^{10}H^{10}O^2$.

On a donc affaire à un isomère de l'isosafrol et probablement un polymère.

Essence de Carvi. — Schimmel et Cie (B. avril-mai 1903), ont trouvé dans l'essence de carvi :

1° Une petite quantité d'une base à odeur narcotique, qui n'a pas été examinée plus avant ;

2° De la bihydrocarvone ayant les propriétés suivantes :

Point d'ébullition : 221° (735,5 mm.).

Densité à 15° : 0,9297.

α_D : $-16^{\circ}18'$.

n_{D20} : 1,47107.

Le point de fusion de l'oxime est à 89° . Pendant sa cristallisation, il se forme d'abord des aiguilles qui se transforment en prismes au repos.

La bihydrocarvone a été transformée en dibromure par l'acide bromhydrique, acide acétique et du brôme, ce dibromure fond à $69^{\circ}5-70^{\circ}5$;

3° Le bihydrocarvéol dans une fraction passant entre $94-97^{\circ}$ (6 mm.) :

Densité à 15° : 0,9363.

α_D : $-0^{\circ}30'$.

n_{D20} : 1,48618.

Indice de saponification après acétylation 210 :

On l'isole en traitant le chlorure de benzoyle en présence de pyridine. On distille à la vapeur d'eau et on saponifie le résidu.

L'alcool obtenu avait les propriétés suivantes :

Point d'ébullition : 100 à 102° (7 à 8 mm.).

Densité à 15° : 0,9368.

α_D : $-6^{\circ}14'$.

n_{D20} : 1,48364.

On n'est pas parvenu à cristalliser la phényluréthane, et on a cherché à former la dihydrocarvone par oxydation, le bisulfite isole un corps qui a bien l'odeur de la dihydrocarvone et dont l'oxime fond à $88-89^{\circ}$. On avait donc bien affaire au bihydrocarvéol.

Essence de feuilles et de tiges de citronnier. — La distillation des rameaux du *Citrus limonum* a donné à M. G. Litterer (B. Soc. ch. 23, 1903, 1081) une essence jaune dont les propriétés sont les suivantes :

Densité à 15° : 0,8824.

Pouvoir rotatoire : $+21^{\circ}8'$.

Indice de réfraction à 23° : 1,4725.

On a trouvé 25 0/0 de citral par traitement au sulfite de soude et bicarbonate de soude en solution ; il a été identifié par le point de fusion de sa semicarbazone et de l'acide citryl- β -naphthocinchoninique.

Un essai d'extraction du citronellal est resté infructueux.

La partie non aldéhydique a comme propriétés :

Densité à 15° : 0,8782

Pouvoir rotatoire : $+26^{\circ}42'$.

Indice de réfraction à 23° : 1,472.

Ethers : 10,5 0/0

Alcool combiné : 8,2

Alcool libre : 11,2

Alcool total : 19,4

Le dosage de l'alcool se combinant à l'anhydride phtalique donne 11,6 0/0.

La partie non aldéhydique après saponification a été fractionnée sous 30 mm. de pression.

De 79 à 96° — 50 0/0

De 96 à 102° — 15

Résidu et perte — 35

La présence du camphène est probable. Le limonène a été identifié par le point de fusion de son tétrabromure. L'essence renferme du géraniol et probablement du linalol.

Essence de Cyprès. — Schimmel et Cie (B. mai 1903) ont constaté que les différences de l'essence distillée avec la matière fraîche dans le Midi de la France et l'essence distillée par eux avec la matière sèche provenaient de ce que, une partie des produits volatils de l'essence étaient perdus pendant le séchage. Voici les propriétés de ces essences :

1° Essence de cyprès distillée dans le Midi de la France :

Densité à 15° : 0,868 à 0,878.

α_D : $+22^{\circ}$ à $+31^{\circ}$.

Indice d'acide : 0.

Indice d'éther : 5 à 10.

Indice d'éther après acétylation : 10 à 15.

Soluble dans 5 à 7 volumes et plus d'alcool à 90° .

2° Essence de cyprès distillée par Schimmel :

Densité à 15° : 0,88 à 0,892.

α_D : $+4^{\circ}$ à $+18^{\circ}$.

Indice d'acide : 1,5 à 3.

Indice d'éther : 15 à 22.

Indice d'éther après acétylation : 43 à 49.

Soluble dans 2 à 6 volumes et plus d'alcool à 90° .

Une essence obtenue par la distillation des fruits avait les propriétés :

Densité à 15° : 0,8686.

α_D : $+30^{\circ}48'$.

Indice d'acide : 0.

Indice d'éther : 6,74.

Indice d'éther après acétylation : 11,78.

Soluble dans 6 volumes et plus d'alcool à 90° .

Essence d'Erigeron. — La distillation de l'herbe fraîche d'*Erigeron canadensis* L. a fourni à M. Frank Rabak (Pharm. Review, 1905, 81) une essence jaune clair dont l'odeur tire un peu sur le carvi. L'essence laisse cristalliser par repos un corps qui recristallise de sa dissolution alcoolique. Il a aussi distillé les plantes sèches, mais cette essence ne donne lieu à aucune cristallisation.

Voici les propriétés des essences recueillies :

	Essence de l'herbe fraîche	Essence de l'herbe sèche
Densité à 22°	0,8614	0,8610
α_D	+ 67°16	+ 76°37
Indice d'acide	0	0
Indice d'éthers	108	52
Indice de saponification		
Après acétylation	108	86
Teneur en aldéhydes en citronellal	0,77 0/0	0,44 0/0

On voit que ce qui différencie l'essence d'herbe sèche de l'essence d'herbe fraîche c'est que la première renferme des alcools libres (terpinéol) et un indice d'éthers plus faible ce qui permettrait de dire que en séchant il s'est produit une décomposition des composés de l'essence notamment des éthers.

Essence de citron. — Une essence reçue par Schimmel (B. oct. 1905) de la Californie, provenant des fruits mûrs avait comme constantes :

Densité à 15° : 0,8598.

α_D : + 53°56.

α_D du premier dixième du distillat : + 48°42' (point d'ébullition 165-170°).

Résidu d'évaporation 3,6 0/0.

Le pouvoir rotatoire un peu faible peut être dû à ce que les essences de citron ordinaires proviennent de fruits pas tout à fait mûrs. L'odeur est bonne.

M. Berté (*Ch. and Drug.*, 1905, 682) détermine indirectement la quantité d'aldéhydes dans l'essence de citron ; il prend le pouvoir rotatoire de l'essence puis celui de l'essence privée d'aldéhydes au moyen du bisulfite de potassium et par le calcul détermine la quantité d'aldéhydes.

Essence d'Eucalyptus. — Des essences examinées par C. T. Bennett (*Ch. and Drug.* 1905, 33) tout en répondant aux exigences de la pharmacopée britannique étaient rendus suspects par une faible teneur en cinéol (38 à 45 0/0) et par un poids spécifique élevé (0,917 à 0,919), deux caractéristiques qui devraient varier dans le même sens. De plus, ces essences étaient très visqueuses.

Pour les examiner plus avant, on procéda par distillation et 80 0/0 passèrent. Le résidu est visqueux, sa densité est de 0,957 et l'indice de réfraction à 20°, 1,4810, de plus son indice de saponification est très élevé, en distillant à la pression ordinaire il y a décomposition et odeur d'acroléine. Ce résidu est soluble dans l'alcool à 90° et on trouva qu'il était formé d'huile de ricin par sa solubilité dans l'éther de pétrole. L'huile de ricin est soluble dans un volume d'éther de pétrole et par addition de dissolvant, elle se reprecipite.

Il s'ensuit donc que ces essences renfermaient de 15 à 20 0/0 d'huile de ricin. Cette étude est intéressante par ce fait que l'addition d'une petite quantité d'huile de ricin peut passer inaperçue par l'examen ordinaire de cette essence.

Essence de géranium. — Schimmel et Cie avaient trouvé dans l'essence de gingergrass un nouvel alcool, $C^{10}H^{16}O$; c'est un alcool dihydrocuminique, et différents essais pour en obtenir un dérivé solide ont échoué, il a fallu se contenter de le purifier. Voici les constantes de l'alcool obtenu par saponification du benzoate et débarrassé du géranol par l'anhydride phtalique et par traitement à l'acide formique à 90 0/0 :

Point d'ébullition : 226 à 227° (767 mm.).

Point d'ébullition : 92 à 93°5 (5 à 6 mm.).

Densité à 15° : 0,9510.

α_D : — 13°18'.

n_{D20} : 1,49629.

L'alcool déshydraté donne un hydrocarbure dont l'oxydation fournit en dehors de l'acide téréphtalique, un acide fondant à 155-156°, l'acide p-oxyisopropylbenzoïque, l'identité de l'hydrocarbure et du p-cymène est donc confirmée. Cet hydrocarbure présente les propriétés suivantes :

Point d'ébullition : 175-176°.

Densité à 15° : 0,8608.

α_D : + 0,4.

n_{D20} : 1,48935.

On trouve aussi du cymène en chauffant l'alcool avec de l'acide sulfurique alcoolique, du chlorure de zinc ou de l'acide formique. Le chlorure de zinc et l'acide pyruvique donnent un produit à odeur de pinol distillant de 185 à 200° et donnant avec le cinéol une combinaison fondant à 169-170° ; on a peut-être affaire à un corps voisin du cinéol. La réduction de l'alcool donne un alcool tétrahydrocuminique.

L'aldéhyde dihydrocuminique a les propriétés suivantes :

Point d'ébullition : 235° à 755 mm.

Point d'ébullition : 85° à 4 mm.

Densité à 15° : 0,9698.

α_D : — 37°54'.

n_{D20} : 1,50702.

L'odeur est voisine de celle de l'aldéhyde cuminique mais plus agréable. L'acide dihydrocuminique distille entre 170-190° (10 mm.) et se prend en cristaux fondant à 130-131°.

La carvone inactive a été isolée d'une fraction de l'essence de gingergrass distillant de 80 à 83°5 (5 mm.) en traitant par du sulfite de soude à 25 0/0. Le produit retiré a les propriétés suivantes :

Point d'ébullition : 230-231°.

Point d'ébullition : 85 à 85°5 (5 mm.).

α_D : + 10°43'.

Densité à 15° : 0,9645.

n_{D20} : 1,50030.

L'oxime et la semicarbazone présentait les points de fusion de la carvone inactive. Les corps déjà trouvés dans le gingergrass sont : le d-phellandrene, le d-limonène, le dipentène, l'aldéhyde $C^{10}H^{16}O$, l'alcool dihydrocuminique, le géraniol, l'i-carvone.

L'essence de gingergrass ne doit plus être regardée comme une sorte inférieure de palmarosa.

En opérant sur une grande quantité d'essence de palmarosa, environ 350 kg., Schimmel et Cie sont parvenus à isoler la méthylhepténone. Les premières parties de la distillation, soit 5 kg., ont été fractionnées à la température ordinaire et les portions passant de 170 à 180° ont été agitées avec une solution de bisulfite de soude. La combinaison bisulfitique après purification a donné une cétone, environ 50 gr., dont les propriétés sont les suivantes :

Point d'ébullition : 172°.

Densité à 15° : 0,856.

n_{D20} : 1,44015.

α_D : ± 0 .

Le point de fusion de la semicarbazone était à 135°, on a donc affaire à la méthylhepténone.

Essence de gingembre. — Une essence provenant de gingembre africain distillée par Schimmel (B. octobre 1905) avait les propriétés suivantes :

Densité à 15° : 0,8853.

α_D : — 42°16'.

n_{D20} : 1,49262.

Indice de saponification : 6,2.

Indice de saponification après acétylation : 42 = 9,8 0/0 d'alcool libre $C^{10}H^{18}O$.

L'essence distille de 40 à 125° (5 mm.). La frac-

tion 170-175 renferme du cinéol, celle bouillant à 90-105 (5 mm.) renferme du bornéol qui cristallise ; dans la partie liquide on obtient de petites quantités d'un alcool sentant le géraniol. L'acide bornylphthalique fond vers 164°.

Dans les parties bouillant de 90 à 122° (15 mm.), on trouve du citral que l'on isole par sa combinaison bisulfitique. On obtient l'acide citryl- β -naphthocinchoninique.

Essence de girofles. — MM. H. Meyer et O. Königschmid (*Monatsh. f. chemie*, 26. 1905. 379) (d'après Sch. B. oct. 1905) ont entrepris l'étude de la caryophylline cristallisable contenue dans les boutons non ouverts des fleurs de girofles. Elle fondait à 295° en tube scellé, elle se sublime dans le vide, se dissout dans l'alcool et l'éther, elle est insoluble dans l'eau et les alcalis. Sa composition est $C^{10}H^{16}O$. La détermination du poids moléculaire conduit à la formule $C^{10}H^{16}O$. La caryophylline est stable vis-à-vis du permanganate de potasse, l'acide nitrique fumant la transforme en acide caryophyllique, poudre blanche se colorant à l'air ; la titration du sel de soude indique la présence de quatre groupes carboxyles ; il donne un produit d'acétylation fondant entre 200-204°.

M. J. Herzog (*Ber. d. deutsch. Pharm. Ges.*, 15. 1905. 121) a obtenu une diphényluréthane de la caryophylline fondant à 137-138°. Il a trouvé qu'en agitant la caryophylline avec des alcalis, il se formait des sels ; avec l'anhydride benzoïque il se forme un dérivé benzoylé fondant de 173 à 185°.

Essence de Lavandula Stoechas. — Une essence distillée des fleurs sèches par Schimmel (B. oct. 1905) a donné un rendement de 0,755 0/0, couleur jaune brun et odeur camphrée.

Propriétés :

Densité à 15° : 0,9620.

α_D : + 35°30'.

n_{D20} : 1,47909.

Indice d'acide : 5,16.

Indice d'éthers : 13,1.

Soluble dans 2 vol. et plus d'alcool à 70°, par dilution on obtient une séparation de paraffines.

On a isolé du camphre droit :

Point de fusion : 175-175°5.

Point de fusion de l'oxime : 117-118°.

α_D en solution alcoolique : — 41°6.

Point de fusion de la semicarbazone : 231°.

Essence de lavande. — Schimmel et Cie (B. mai 1905) font remarquer que cette essence est toujours très adultérée. Voici un tableau donnant les pro-

propriétés de l'essence de lavande et des différents
adultérants :

	Densité à 15°	α_D	Teneur en éthers	Solubilité dans l'alcool à 70°
Essence de lavande pure. . .	0,882 à 0,895	— 3° à — 9°	30 à 40 0/0 et plus d'acétate de linalyle	soluble dans 2 à 3 vol. et plus, éventuelle- ment légère opales- cence.
Essence de térébenthine. . .	0,865 à 0,876	{ amér. dextr. franç. lévóg. }		insoluble.
Essence d'aspic	0,905 à 0,915	dextrogyre	Toutes les essences n'ont que de faibles indices de saponifi- cation.	soluble dans 1,5 à 3 vol. et plus.
Essence de lavande espagnole.	plus de 0,900	le plus sou- vent lévóg.		soluble dans 1 à 2 vol. et plus.
Essence de romarin.	0,900 à 0,920	dextrogyre		insoluble.

diminue le pouvoir rotatoire suivant sa provenance.

L'essence d'aspic et de lavande espagnole augmentent la densité et diminuent le pouvoir rotatoire, l'essence de romarin aussi, mais elle diminue un peu la solubilité ; dans tous les cas la teneur en éthers est fortement diminuée.

Parmi les adultérants destinés à augmenter la teneur en éthers, on a trouvé du succinate d'éthyle, caractérisé par l'identification de l'acide succinique et de l'alcool éthylique.

Essence de Lemongrass. — Parmi les adultérants employés pour falsifier cette essence, M. Parry (*Ch. and Drug.*, 140. 1905) a trouvé l'essence de citronnelle. L'essence de lemongrass qui fait l'objet de son étude avait une odeur qui permettait à elle seule de douter de sa pureté. Ses propriétés étaient les suivantes :

Densité à 15° : 0,901.

α_D : — 5°.

n_{D20} : 1,4835.

Teneur en citral déterminée par le bisulfite de soude : 62 0/0.

La partie aldéhydique régénérée de sa combinaison bisulfitique avait comme propriétés :

Densité à 15° : 0,886.

n_{D20} : 1,4789.

intermédiaires entre celles du citral et du citronnellal.

Le point de fusion du dérivé avec l'acide naphtho-cinchoninique n'est pas régulier.

M. Parry a comparé cette essence avec une essence pure ; la partie non aldéhydique a une odeur tirant sur l'éther de géranyle dans l'essence de lemongrass pure, tandis que dans l'essence examinée elle rappelait plutôt le géraniol. Les teneurs en éthers et en

L'essence de térébenthine diminue la densité et la solubilité, l'essence de térébenthine augmente ou

alcools différent aussi. L'essence falsifiée renferme plus d'alcools.

D'après ses observations, M. Parry estime à 30 0/0 la falsification à l'essence de citronnelle, il a eu l'occasion déjà d'avoir des échantillons d'essence de lemongrass falsifiée avec l'essence de citronnelle.

Schimmel et Cie sont parvenus (B. oct. 1905) à montrer l'existence dans l'essence de lemongrass d'un deuxième aldéhyde de formule $C^{10}H^{16}O$. En opérant sur 2.000 kg. d'essence de lemongrass, on obtient une fraction bouillant de 70 à 80° (6 mm.), exempte de méthylhepténone et de citral. Cette fraction se place entre la méthylhepténone et le citral ; à l'aide du bisulfite on parvint à isoler une substance bouillant de 72 à 75° (7 mm.) ; enfin, par fractionnement, on arriva à une portion de point d'ébullition 68° (6 mm.).

Densité à 15° : 0,9081.

n_{D20} : 1,45641.

α_D : + 0°50'.

Point de fusion de la semicarbazone : 188-189°.

Par oxydation à l'oxyde d'argent humide on obtient un acide liquide $C^{10}H^{16}O^2$, point d'ébullition 130° (9 mm.) ; le sel d'argent est peu soluble et cristallise dans l'alcool.

La combinaison bisulfitique insoluble a donné l'aldéhyde n-décyclique bouillant à 80-81° (6,5 mm.), densité à 15° : 0,8361 ; semicarbazone fond à 102°.

Essence de linaloë. — Schimmel et Cie (B. oct. 1905) ont eu l'occasion de trouver encore des essences de linaloë dextrogyres.

Densité à 15° . .	0,8816	0,8783	0,8801
α_D	+ 6°3'	+ 8°	+ 2°54'
Indice d'acide. .	1,7	1,4	1,3
Indice d'éthers .	20	3,5	3,74

Solubilité, alcool

à 70°. . . . 1,6 et plus 2 et plus 1,6 v. et plus

L'examen chimique montre qu'à part l'activité optique les composants sont les mêmes dans les deux essences. Dans l'essence lévogyre on trouve, outre deux terpènes et un sesquiterpène : le linalol gauche, le géraniol, la méthylhepténone, le d-terpinéol. Le linalol droit retiré de l'essence de linaloë dextrogyre a les propriétés suivantes :

Densité à 15° : 0,8723.

α_D : + 9°2'

n_{D20} : 1,46229.

Soluble dans 10 vol. d'alcool à 30°.

Soluble dans 4 vol. d'alcool à 60°.

Dans l'essence de linaloë dextrogyre on trouve le l-terpinéol fondant à 35°. La partie renfermant du géraniol avait comme constantes :

Point d'ébullition : 98-103° (5 mm.).

Densité à 15° : 0,8910.

α_D : — 2°53'.

Le géraniol pur avait les propriétés suivantes :

Point d'ébullition : 92° (3 mm.).

Densité à 15° : 0,8803.

α_D : ± 0°.

n_{D20} : 1,47678.

Phényluréthane fond à 82°.

Parmi le résidu du géraniol ne réagissant plus avec le chlorure de calcium, on a un produit réagissant avec le chlorure de diphénylcarbamine et la pyridine, donnant une combinaison fondant à 61-64°. Par purification on arrive au point de fusion de 51-53° ; on est donc en présence du nérol.

Essence de matico. — Schimmel et Cie (B. mai 1905) ont eu occasion de distiller un lot de feuilles de matico garanties provenant du *Piper augustifolium*, Ruiz. et Pav. Cette essence est examinée par M. Thoms. Après quelques jours, il s'est séparé des cristaux fondant à 60-61°, correspondant à de l'asarone. 85 0/0 de l'essence lavée à la potasse distillent à 162° à 14 mm. Les premières portions contiennent 10 0/0 de terpènes non caractérisés. Ce qui distille de 70 à 71° (13 mm.), traité par l'acide arsénique, donne du cinéol ; les portions plus élevées contiennent du méthoxyle et donnent de l'asarone, mais on ne trouve pas le mélange des deux apiols isomères.

M. Thoms a examiné le camphre de matico, il est lévogyre, fond à 94° ; dans ce corps il a trouvé un alcool sesquiterpénique, $C^{15}H^{26}O$, qui, par ébullition avec l'acide sulfurique à 50 0/0, donne le sesquiterpène $C^{15}H^{24}$ volatil, coloré en bleu.

Essence de menthe. — MM. Umney et Bennet (*Ch.*

and Drug., 1905. 945) donnent le résultat d'études sur de l'essence de menthe distillée à Messine. Les plants de menthe ont donné deux coupes, une en juillet en pleine floraison et une en décembre pas encore entièrement développée.

L'essence obtenue avec la coupe de juillet avait les propriétés suivantes :

Densité : 0,908.

α_D : — 14°.

Menthol total : 40 0/0.

Menthol libre : 36,2 0/0.

Ethers : 4,8 0/0 (acétate de menthyle).

Soluble dans 4 vol. d'alcool à 70°.

Ne se solidifie pas au mélange réfrigérant.

L'essence provenant de la coupe de décembre avait les propriétés suivantes :

Densité : 0,920.

α_D : — 23°.

Menthol total : 70,5 0/0.

Menthol libre : 47,4 0/0.

Ethers : 29,4 (acétate de menthyle).

Insoluble dans l'alcool à 70°.

Soluble dans 2 vol. et plus d'alcool à 80°.

Cette dernière essence a une odeur et une saveur très agréables.

Essence de feuilles et de tiges d'orangers à fruits doux.

— L'essence obtenue par M. G. Litterer (*B. Soc. ch.*, 23. 1905. 1079) par distillation à la vapeur d'eau des rameaux d'oranger à fruits doux est jaune clair. Les propriétés sont les suivantes :

Densité à 15° : 0,8603.

Pouvoir rotatoire à 20° : + 56°46'.

Indice de réfraction à 20° : 1,472.

L'extraction du citral est faite par agitation avec une solution de sulfite et de bicarbonate de soude, l'essence est extraite à l'éther et la solution aqueuse traitée à la soude, on obtient une huile caractérisée comme citral par l'acide citryl- β -naphthocinchoninique fondant à 197° et la semicarbazone. L'essence en renferme 4 0/0.

La partie non aldéhydique a les propriétés suivantes :

Densité à 15° : 0,8582.

Pouvoir rotatoire à 20° : + 57°34'.

Indice de réfraction à 24° : 1,4725.

Ethers ($CH^3COO C^{10}H^{17}$) : 4,1 0/0.

Alcool total ($C^{10}H^{17}OH$) : 19,7 0/0.

L'essence renferme 12,7 0/0 d'alcool (calculé en géraniol) combinable à l'anhydride phtalique.

L'essence non aldéhydique après saponification a été fractionnée sous 10 mm.

Entre 60 et 84° : 60 0/0.

Entre 84 et 88° : 10 0/0.

Résidu : 30 0/0.

La partie terpénique renferme du camphène et du limonène. L'essence contient probablement aussi du linalol droit ; on a pu identifier du géraniol dans le résidu.

(A suivre)

THEULIER.

REVUE DES PÉRIODIQUES FRANÇAIS & ÉTRANGERS

Conférence sur la houille, par M. HALLER (*Bulletin de la Société industrielle du Nord de la France*, séance solennelle du 28 janvier 1906).

Considérations sur la houille comme matière première dans la fabrication des matières colorantes, des parfums, des médicaments, des explosifs, etc. Quantité de documents fort intéressants. L'auteur donne la production totale et mondiale de la houille (800.770.000 tonnes), la production et la consommation en France, l'utilisation des produits de distillation. Alors qu'en 1872, la Vaucluse produisait 23.430.000 kg. de garance, dès 1878 la production était tombée à 500.000 tonnes et à 0 en 1882. Dans l'industrie des matières colorantes et des parfums, on assiste à des baisses de prix extraordinaires. En 1860, la fuchsine valait 1.500 francs le kilog. actuellement son prix est de 3 francs environ (ce chiffre nous paraît bien bas). En 1876, la vanilline était cotée 8.500 francs le kilog. contre 50 francs environ à l'heure actuelle.

CH. C.

La fabrication du gaz à l'eau carburé (*Journal des usines à gaz*, juin 1906, p. 161).

Description du système Kramers et Aaarts pour les appareils utilisant le gaz à l'eau.

CH. C.

Note sur le beurre de karité, par M. F. JEAN (*Annales de chimie analytique*, juin 1906, p. 201).

Ce beurre paraît surtout être employé pour frauder les beurres, le saindoux et le beurre de cacao. Le beurre de karité s'extraît de la graine de l'arbre à beurre (*Bassia butyracea*) originaire de l'Himalaya.

L'amande de ces graines a donné à l'analyse :

Eau	10,05 0/0
Matière grasse	35,49 »
Extractif soluble à l'eau	26,44 »
Cendres	2,50 »
Matières cellulosiques	22,52 »

Le beurre extrait est blanc, il ne contient ni acide

caprylique ni acide caproïque. Additionné au beurre de vache, il fait reporter à droite la déviation de l'oléoréfractomètre, abaisser le chiffre de saponification, l'indice Reichert et l'indice argentique et élever l'indice Hehner.

CH. C.

L'odeur des pétroles, par M. J. GIRARD (*Le Journal du pétrole*, juin 1906, p. 261).

Continuation de l'article que nous avons analysé précédemment. Action des métaux, examen des brevets récents. Le plus simple est celui de M. Goffart qui emploie les métaux en poudre très fine (le zinc en particulier) à une température comprise entre 70 et 125°.

CH. C.

Nouveau procédé de dosage de l'acétone, par J.-M. AULD (*Journal de pharmacie et de chimie*, juin 1906, p. 583).

Procédé basé sur la transformation de l'acétone en bromoforme par l'action du brome en présence d'alcali. Le bromoforme obtenu est décomposé par une solution alcoolique de potasse : on obtient trois molécules de KBr par molécule de CHBr_3 . On dose KBr volumétriquement par l'azotate d'argent.

CH. C.

Sur le blanchiment des farines, par M. E. FLEURENT (*Bull. Soc. Chim.*, 3^e s., t. XXXV, p. 381, 1906).

Longue étude sur les procédés de blanchiment, la théorie du blanchiment, les produits qu'on peut blanchir, la conservation des produits blanchis, le résultat au point de vue économique.

L'auteur rejette l'ozone et dit qu'il ne reste de pratique que le peroxyde d'azote. Le blanchiment est d'autant plus difficile qu'il y a plus d'impuretés cellulosiques. Au point de vue hygiène, l'auteur laisse aux hygiénistes le soin de conclure si la fixation de 15 à 38 milligrammes de peroxyde d'azote par kilogramme de pain peut nuire à la santé. Au point de vue industriel, le blanchiment sera utile si on l'introduit en même temps que des perfectionnements dans le travail de purification.

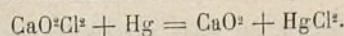
CH. C.

Poids anatomiques du terbium, par M. G. URBAIN (*C. R.*, 23 avril 1906, p. 957).

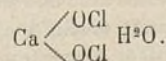
L'auteur a déterminé le poids anatomique du terbium à l'aide du sulfate octohydraté. Il indique le chiffre 159,22.

Sur la formation et la constitution du chlorure de chaux, par M. N. TARUGI (*Bull. Soc. Chim.*, t. XXXVI, 1906, p. 678).

L'auteur envisage les hypochlorites comme des chlorures de peroxydes. La réaction suivante est quantitative :



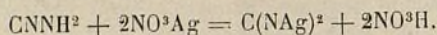
La formule du chlorure de chaux commercial est, d'après l'auteur :



CH. C.

Dosage de la cyanamide, par R. PERROTTI (*Bull. Soc. Chim.*, t. XXXVI, 1906, p. 699).

La cyanamide en solution faiblement ammoniacale est précipitée par NO^3Ag N/100 en excès.



On filtre et lave. L'argent en excès est dosé au sulfocyanure. Cette méthode est applicable à la cyanamide calcique, le nouvel engrais appelé improprement cyanamide.

Ch. C.

Sur l'analyse des savons, par W. FAHRION (*Zeit. f. angew. Ch.*, 19. 385).

Le dosage de l'eau dans les savons présente des difficultés. Siemand opère ainsi : dans une capsule de porcelaine contenant 100 gr. d'une huile végétale chauffée préalablement à 105° il introduit 5 à 10 gr. de savon, tare le tout, y compris un thermomètre, et chauffe à 105° sur une toile métallique jusqu'à cessation de tout dégagement de vapeurs.

Cette bonne méthode a été encore améliorée par l'auteur qui emploie de l'oléine au lieu d'huile.

Dans un creuset de platine ouvert, on chauffe 2-4 gr. de savon avec au moins le triple de son poids d'oléine préalablement chauffée à 120° et l'on maintient cette température avec une petite flamme de bec Bunsen jusqu'à ce que le liquide soit devenu limpide et sans qu'il se manifeste aucune odeur de brûlé.

Pour le dosage de la graisse totale, 2 à 4 gr. de savon (contenant environ 2 gr. de graisse) sont dissous dans 50 cc. d'eau chaude et la solution, placée dans un entonnoir à décantation, est additionnée, à froid, de 40 cc. d'acide chlorhydrique.

On extrait ensuite par deux agitations à l'éther de pétrole 25 à 15 cc.

Ceci est ensuite placé dans une capsule de porcelaine non vernissée extérieurement, préalablement tarée, et qui est placée ensuite au bain-marie jusqu'à évaporation. On additionne le résidu de quelques gouttes d'alcool et l'on reporte au bain-marie pour enlever ainsi les dernières traces d'eau ; généralement deux heures suffisent.

Pour le dosage de l'alcali total on recueille la solution précédente contenue dans l'entonnoir à décantation et l'on titre avec la phénol-phtaléine comme indicateur.

Pour le dosage de l'alcali libre, 2 à 4 gr. de savon sont dissous dans 50 cc. d'alcool à 55-60 0/0, on lave avec une égale quantité d'alcool fort et l'on titre avec la phénol-phtaléine comme indicateur.

L'alcali combiné est donné par la différence des deux titrages.

La détermination du poids moléculaire des acides gras s'effectue en dissolvant les corps gras obtenus dans 25 cc. d'alcool et les neutralisant avec une lessive alcaline titrée.

Un simple calcul fournit le chiffre cherché, si les acides gras ne sont pas souillés d'une trop grande quantité de

graisse neutre non saponifiée ou de substances insaponifiables.

S'il en était ainsi on étendrait la solution alcoolique neutre obtenue et on l'amènerait à un litre alcoolique d'environ 50 0/0 puis extrairait de la façon comme les graisses non saponifiées ou non saponifiables par trois agitations à l'éther de pétrole et ce dernier, par évaporation, fournirait le poids à retrancher du chiffre trouvé.

J. D.

Sur les coumarines du métacrésol, par K. FRIES et W. KLOSTERMANN (*Ber. der Deutsch. Chem. Gesell.*, 39. 871).

Les groupes alkyles ont, sur la formation coumarinique, une influence analogue à celle que von Pechmann a constatée pour les restes amino et hydroxy.

Les coumarines préparées au moyen de métacrésol et d'acide malique ou d'éther acétylacétique ou méthylacétique, se comportent différemment avec les alcalis aqueux ou les alcoolates ; ces différences n'ont pu encore être expliquées.

La formation d'acide coumarique paraît être rendue plus difficile par l'introduction d'un groupe méthyle dans le noyau pyronique.

D'autre part, le dérivé diméthylé fournit plus facilement l'acide coumarique que la monométhylcoumarine, tandis que le dérivé triméthylé ne fournit pour ainsi dire pas de cet acide.

La méthylcoumarine s'obtient avec un rendement de 40 0/0 au moyen de la condensation par SO^4H^2 de métacrésol et d'acide malique. Suit une étude de ses propriétés.

La diméthylcoumarine $\text{C}^{11}\text{H}^{10}\text{O}^2$ s'obtient avec un rendement de 71 0/0 de la théorie quand on introduit SO^4H^2 dans un mélange de métacrésol et d'éther acétylacétique et que l'on coule sur glace après quatre jours de contact. P. F. : 130° . Suit étude de ses propriétés.

La triméthylcoumarine s'obtient de la même façon avec le métacrésol et l'éther méthylacétylacétique.

J. D.

Alliages pyrophoriques (*Journ. Gasbel*, 1906. 49. 308).

Dans le procédé Auer v. Welsbach, on prépare de tels alliages par addition d'autres métaux aux terres rares.

Un alliage à 30 0/0 de fer fournit à la lime d'abondantes étincelles.

Un alliage fait avec 50 0/0 lanthane, 30 0/0 (néodyme, praséodyme, cérium) et 20 0/0 de fer convient tout particulièrement pour l'éclairage à incandescence.

Un alliage à 60 0/0 cérium, 10 0/0 d'autres terres rares et 30 0/0 de fer est très pyrophorique. De tels alliages peuvent être employés pour la confection de becs auto-allumeurs.

J. D.

DEUXIÈME PARTIE

BREVETS D'INVENTION DE L'INDUSTRIE CHIMIQUE ⁽¹⁾362.342. — **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.**

PAR M. RAYMOND CONEDERA.

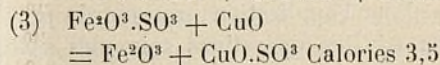
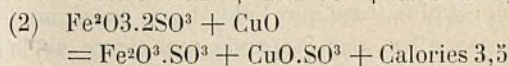
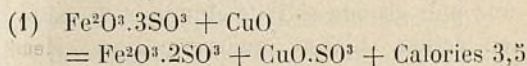
Jusqu'aujourd'hui, l'hydrométallurgie du cuivre a eu pour but l'extraction du cuivre, suivant des procédés plus ou moins rationnels et perfectionnés, au moyen de la cémentation des minéraux. Elle n'est, cependant, jamais industriellement arrivée à obtenir, directement, des minéraux, des solutions de sulfate de cuivre, débarrassées des sulfates de fer.

Par ce nouveau procédé qui, non seulement ne nuit pas à l'extraction du cuivre des minéraux, mais qui, au contraire, la favorise, on utilise par des moyens très simples, des qualités possédées par les minéraux mêmes et des éléments qu'ils contiennent, pour la dépuración du sulfate de cuivre que l'on peut ainsi, obtenir de suite en des solutions tout à fait parfaites pour la cémentation, ou en cristaux que l'on peut livrer à la vente ; et cela selon les circonstances.

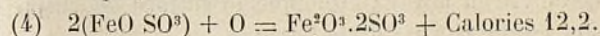
Même les solutions de sulfate cuivrique, souillées par l'électrolyse ordinaire du cuivre, peuvent être par le procédé, convenablement dépurées et remises, après cela, en circulation. La longue série des études scientifiques et techniques faites à cet égard, peut être synthétisée dans les conclusions suivantes :

1^o Le sesquioxyde de fer est la base la plus faible parmi celles qui sont ordinairement en jeu dans l'hydrométallurgie du cuivre ; on sait, en effet, par la thermo-chimie, que l'acide sulfurique, en s'unissant avec une molécule (équivalent) hydrate d'oxyde ferrique, cuivrique ferreux, ou d'aluminium, produit respectivement calories : 5,7 ; 9,2 ; 12,5 et 10,5 par

molécule (équivalent) d'acide sulfurique combiné dans les sulfates produits. Il est donc évident que si une solution neutre de ces sulfates mixtes est mise en contact avec l'une des trois dernières bases citées, par exemple avec l'oxyde cuivrique, le sulfate ferrique se décomposera le premier en devenant basique insoluble, ou même en se transformant complètement en sesquioxyde de fer :



2^o Le sulfate de protoxyde de fer, neutre, hydraté en contact avec l'oxygène se transforme en sulfate de fer basique, insoluble dans l'eau :



Si cette réaction a lieu en présence d'oxyde cuivrique hydraté, le sulfate de fer basique à l'état naissant, cède en partie, ou même totalement, son acide sulfurique, à l'hydrate de cuivre (équations 2 et 3).

De ce qui vient d'être exposé, l'on voit assez clairement que, dans la pratique, en profitant convenablement des propriétés chimiques des sulfates de fer, ci-dessus citées, on pourra non seulement dépurar les solutions de suivre des sels de fer, mais utiliser aussi l'acide sulfurique des sulfates mêmes, pour dissoudre l'oxyde de suivre contenu dans les minéraux torréfiés. Il est inutile de citer ici la grande quantité de réactions chimiques qui, dans les différentes circonstances, peuvent avoir lieu avec le concours des sels de fer ; dans le cas prévu au brevet elles sont toutes, sinon toujours utiles, du moins inoffensives.

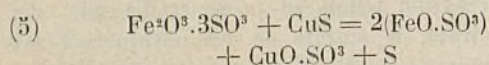
Voici quels sont les moyens et les conditions techniques qui sont nécessaires pour obtenir pratiquement le but industriel proposé.

Une masse poreuse contenant de l'oxyde cuivrique et des sulfates mixtes de fer et de cuivre convenable-

(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.

ment hydratés, exposée à l'action de l'air se prête très bien pour fournir les conditions nécessaires pour obtenir les réactions décrites ci-dessus. Les molécules des sulfates de fer, ferreux et ferriques, viennent à se trouver, toutes en même temps, en contact avec l'oxygène de l'air et l'oxyde de cuivre hydraté. L'on pourrait, à première vue, croire que l'action oxydante de l'air sur le sulfate ferreux a lieu seulement à la surface de la masse même qui est immédiatement en contact avec l'atmosphère ; il n'en est pas ainsi : l'oxygène est fixé au moyen de combinaisons chimiques, sans aucun développement de gaz ; pour remplir le vide qui se forme, il y a un appel d'air continu et très diffus même à l'intérieur de la masse ; de plus l'oxydation du sulfate ferreux est plus active à l'intérieur qu'à la surface de la masse même puisqu'étant à l'intérieur plus petite l'irradiation de l'énergie qui se produit, il y aura par conséquent, une plus grande activité chimique des substances en action. L'azote qui reste libre, étant réchauffé, est plus léger que l'air et par conséquent obligé à s'en aller, par la partie supérieure de la masse poreuse. Pour l'application pratique du procédé aux minéraux, les opérations suivantes sont nécessaires :

1° Torréfaction régulière du minéral convenablement trituré, afin d'éviter la concentration du sulfure de cuivre en noyaux. Quoique le sulfure de cuivre soit souillé par le sulfate ferrique :



Dans la pratique cette réaction est peu utile, car les noyaux de sulfure cuivrique présentent une très petite surface à l'action de la solution.

2° Lessivage ordinaire d'une partie du minéral torréfié pour produire une certaine quantité de solution saturée de sulfates mixtes. Cette opération est superflue lorsque l'on a des solutions de cuivre souillées à dépurar.

3° Hydratation de l'autre partie des minéraux torréfiés à traiter avec la solution saturée déjà préparée.

4° Les minéraux ainsi mouillés de sulfates mixtes, après qu'ils ont été égouttés et totalement privés de l'excès de liquide, sont placés en un point spécialement aménagé sur le fond en béton imperméable convenablement incliné pour recueillir, au moyen de petits canaux distants environ de deux mètres l'un de l'autre, le liquide qui sera ensuite égoutté de la masse poreuse. Pour soutenir cette masse, la place

ci-dessus sera ceinte d'un mur ordinaire, haut de trois ou quatre mètres et pourvu d'ouvertures pour la libre circulation de l'air et de portes pour enlever les restes du minéral traité. Le minéral torréfié, contenant une grande quantité de sulfates mixtes hydratés, déposé sur la place décrite, devient par lui-même la masse poreuse oxydante dépuratrice. Le sulfate ferrique en cédant la totalité ou une partie de son acide sulfurique à d'autres bases, disparaît le premier. La transformation du sulfate ferreux en un sel basique, ou en sesquioxyde de fer, commence spontanément à la température ordinaire et finit en un temps relativement court, qui pourra varier de huit jours jusqu'à deux mois au maximum.

Par prudence, la place pour la masse poreuse oxydante, doit donc avoir des dimensions totales convenables pour pouvoir y déposer la quantité de minéral que l'on veut traiter en deux mois. Une fois ce premier dépôt formé, on aura la première partie de la masse poreuse déposée, déjà oxydée et contenant le sulfate de cuivre complètement dépuré des sulfates de fer et le reste de la masse même en train de subir une oxydation progressive. S'il devient nécessaire, au moyen de légers arrosages, l'on redonnera, de temps en temps, l'humidité nécessaire à la masse poreuse ; la solution qui découlera des petits canaux du fond, servira d'échantillon pour connaître quand la dépurarion du sulfate de cuivre sera complète. Dès ce moment, on commencera à lessiver les minéraux qui contiennent le sulfate de cuivre déjà dépuré à les ôter du dépôt et à porter au dépôt même de nouveaux minéraux hydratés. Le lessivage des minéraux contenant le sulfate de cuivre dépuré, pourra être fait, presque entièrement, au moyen d'arrosages sur le dépôt oxydant et complété ensuite, par des moyens ordinaires.

Même l'hydratation du minéral anhydre, avec les solutions saturées de sulfates mixtes peut être faite sur le dépôt oxydant ; il paraît bon cependant, de ne pas la conseiller, parce qu'elle aurait lieu irrégulièrement, et amasserait les minéraux, de façon à leur enlever la porosité nécessaire pour l'oxydation. Il est préférable au contraire, de la faire dans de grosses caisses, avec un filtre en planches, où le liquide puisse monter lentement, à travers le minéral anhydre par le côté inférieur du filtre. Les solutions saturées de sulfate de cuivre dépuré des sulfates de fer, peuvent être, de suite, concentrées et cristallisées par les moyens ordinaires, pour en tirer le sulfate en cristaux vendables. Le sulfate d'aluminium, presque toujours contenu dans les solutions de sulfate de

cuivre, provenant du traitement des minéraux ci-dessus décrit, ne trouble aucunement la cristallisation du sulfate de cuivre; ce sulfate d'aluminium reste en partie dissous dans les eaux mères; ce qui reste se dépose sur le fond des bassins de cristallisation sous forme de boue blanche, de laquelle l'on sépare les cristaux de sulfate de cuivre, au moyen d'un simple lavage dans l'eau mère.

Les eaux mères de la cristallisation rentrent dans le cycle du lessivage des minéraux dépurés. La masse poreuse oxydante leur sert aussi de filtre. Dans toutes ces opérations il y a une grande complication théorique, mais dans l'exécution de toutes ces manœuvres, il y a en même temps, autant de simplicité pratique.

Ce nouveau procédé pour obtenir le sulfate de cuivre, ne demande pas d'installations délicates et coûteuses, ni consommation d'énergie électrique, de fonte, charbon, acide sulfurique, etc..., ainsi que dans les autres procédés actuellement connus. La forme des installations est très simple et se prête très bien pour être appliquée dans les plus vastes proportions. Au point de vue économique, l'on peut dire qu'avec une dépense un peu plus grande que celle qui est nécessaire pour obtenir le cuivre par cémentation, l'on peut le produire en cristaux de sulfate.

Pour la torréfaction régulière des minéraux cuivreux, pyriteux, pauvres qui ne peuvent pas être traités dans les fabriques d'acide sulfurique, on conseille le système de torréfaction qui, depuis plus de douze ans, est appliqué et progressivement perfectionné dans les « Miniere della Fenice Massetena » et « Capanne Vecchie » en Toscane (Italie). Par ce système — en disposant les minéraux convenablement triturés en légères couches alternées de petits morceaux et de poudre — l'on bâtit de grands monceaux de 500 à 1.000 tonnes chacun. Au moyen d'un dispositif convenable de combustible, pratiqué dans la masse du minéral, les monceaux sont allumés à leur partie supérieure et la combustion s'avance de haut en bas et du centre au bord, de façon à faire passer la fumée à travers les minéraux torréfiés et provoquer un tirage d'air très diffus et régulier du bas en haut et du bord au centre du monceau, à travers les couches du minéral cru. De cette façon l'on peut torréfier régulièrement des masses énormes de minéraux triturés fins, même terreux. Dans les cas où les minéraux torréfiés à traiter contiennent une grande quantité d'oxyde cuivrique et où, par conséquent l'acide sulfurique des sulfates de fer est insuffisant

pour sulfatiser tout le cuivre par eux contenu — ainsi qu'il arrive pour les pyrites cuivreuses brûlées dans les fabriques d'acide sulfurique — la solution saturée qui sert à hydrater la masse dépuratrice, doit être convenablement additionnée d'acide sulfurique. Comme l'acide sulfurique des sulfates de fer entre en fonction utile pour sulfatiser l'oxyde de cuivre dans la proportion de 1/3 jusqu'à la totalité; il y a ainsi une grande élasticité pour concilier facilement l'extraction complète du cuivre, avec la dépuration du sulfate cuivrique produit.

Dans les cas, où il y a au contraire, exubérance de solutions à dépurar — comme par exemple dans l'électrolyse ordinaire du cuivre — l'on peut faire absorber lesdites solutions en grande quantité et maintes fois par une même masse poreuse dépuratrice, en concentrant les solutions par l'évaporation et en mouillant la masse même, lorsque les solutions sont chaudes et sursaturées.

Il est superflu de donner une plus grande quantité de détails techniques, qui devront, pour chaque cas, être convenablement adaptés aux circonstances. Le procédé ci-dessus décrit, outre qu'il peut dépurar des solutions de sulfate cuivrique et produire directement le sulfate de cuivre des minéraux, convient aussi pour le traitement hydrométallurgique ordinaire des minéraux de cuivre, pour en augmenter le rendement en métal utile et pour la préparation des solutions parfaites pour la cémentation.

362.447. — Production d'hydrosulfites-formaldéhydes.

Société BADISCHE ANILIN et SODA-FABRIK

Dans la deuxième addition n° 4.948 du 24 juin 1903 au brevet français n° 330.607, du 7 janvier 1903, concernant la « production de dérivés aldéhydiques », il a été démontré qu'en faisant passer par une suspension de poudre de zinc dans une solution aqueuse de formaldéhyde un courant de gaz sulfureux et en chauffant à environ 100° ou en agitant pendant plusieurs jours à la température ambiante, on obtient un sel zincique peu soluble de l'acide formaldéhyde-sulfoxylique.

On a trouvé, suivant la présente invention, qu'on peut diriger la réaction de façon qu'il en résulte le sel zincique très soluble de l'acide formaldéhyde-hydrosulfureux. On obtient ce produit en ne laissant réagir les substances susmentionnées que tant qu'il ne se sépare pas de formaldéhydesulfoxylate de zinc peu soluble, tout en refroidissant ou en opérant à la

température ambiante ou encore en évitant une trop forte élévation de température.

EXEMPLE :

Suspendre 357,5 kilogrammes de zinc en poudre dans 2,000 kilogrammes d'une solution aqueuse de formaldéhyde à 15 0/0 et faire passer en agitant vivement du gaz sulfureux jusqu'à ce que le poids total ait augmenté de 640 kilogrammes. Il est bon de refroidir de manière que la température du liquide se maintienne à 20° environ ; elle ne doit en tout cas pas dépasser 50°. On essore les résidus de zinc et obtient ainsi une solution incolore qui réduit le carmin d'indigo à chaud. Évaporée dans le vide, elle donne un sirop épais formé du sel zincique de l'acide formaldéhydesulfureux. En ajoutant à la solution aqueuse de ce sel une solution de soude on obtient, outre le carbonate de zinc qui se précipite, du formaldéhydesulfite sodique. Si l'on fait bouillir la solution aqueuse du sel zincique avec du zinc en poudre, il se forme du formaldéhydesulfoxy-late basique de zinc.

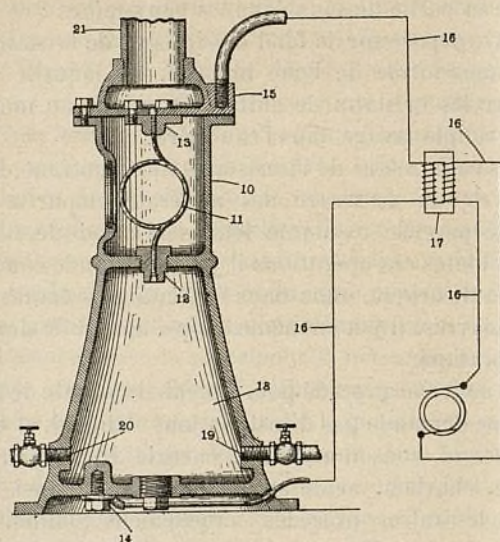
362.434. — **Appareils catalytiques**

Société dite NORDYKE AND MARMON COMPANY.

On a jusqu'ici supposé, dans l'emploi de matières dites catalytiques ou dont on utilise les propriétés catalytiques, qu'il fallait avoir la plus grande surface possible de matière catalytique, et l'on a par suite, l'habitude de diviser finement la matière catalytique sous forme soit d'un écran réticulé, soit d'une poudre ou d'une pâte. Une matière catalytique ainsi préparée est fragile et de courte durée, particulièrement lorsque cette matière est chauffée pendant l'action catalytique, due soit à l'application obligatoire de la chaleur externe pour la production de composés endothermiques, soit au dégagement de chaleur dans la production de composés exothermiques.

L'inventeur a trouvé, dans les expériences qu'il a faites pour produire des oxydes d'azote gazeux destinés au traitement des céréales, que, en employant une matière métallique catalytique sous sa forme métallique habituelle, on peut en constituer une chambre catalytique, de préférence tortueuse par laquelle on peut faire passer la matière à soumettre à la catalyse, et que, en faisant un choix judicieux des matières traitées, on peut produire simultanément, en raison de l'action catalytique de la matière de la chambre, des composés endothermiques et des composés exothermiques qui, une fois que la chambre catalytique a été préalablement chauffée, servi-

ront à maintenir la température catalytique de la chambre catalytique sans être obligé de faire intervenir un chauffage extérieur.



Dans le dessin ci-joint qui représente une forme d'appareil destiné à l'exécution du procédé que l'on vient de décrire, 10 indique une chambre, ou boîte, isolante, à l'intérieur de laquelle est montée un serpent tubulaire 11 formé d'un métal catalytique (platine, cuivre, iridium, etc.) et supporté à ses extrémités par des pièces 12 et 13 qui servent à fermer la chambre 10, la pièce 12 communiquant avec une chambre de mélange 18 et la pièce 13 étant fixée à un chapeau 15, isolé électriquement de la chambre 10. Un circuit électrique 16 comprenant un transformateur 17 est connecté aux extrémités opposées du serpent 11, de manière à ce que ce serpent soit chauffé préalablement à une température voulue. Il est clair que l'on peut employer à cet effet tout type voulu de circuit électrique ou que, si l'on veut chauffer au préalable le serpent au moyen d'une torche ou d'un autre dispositif convenable. 19 et 20 indiquent des tuyaux d'admission débouchant dans la chambre 18 et les gaz produits sont évacués par le tuyau 21.

La construction décrite est destinée tout d'abord à être employée dans un appareil à blanchir la farine et son fonctionnement est le suivant : on chauffe au préalable le tube catalytique 11, en platine ou autre métal approprié, à une température légèrement au-dessous du rouge sombre. On fait ensuite arriver le gaz ammoniac dans la chambre 18 par un tuyau 19 et l'on admet un courant d'air dans la chambre par le tuyau 20. Le mélange de gaz ammoniac et d'air

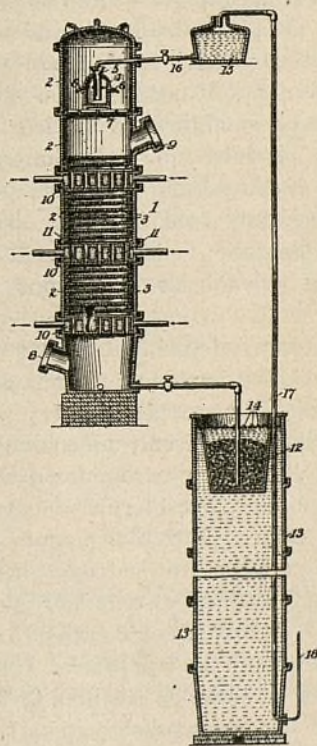
passé dans le tube 11, où, par suite de l'action catalytique du tube chauffé, le gaz ammoniac est décomposé et il se forme à l'intérieur du tube du protoxyde d'azote (AzO) et peut être du bioxyde d'azote (AzO_2) et de l'eau. Le protoxyde d'azote est endothermique et emprunte, par suite, de la chaleur au tube 11, mais l'eau est exothermique et dégage, par conséquent, dans sa formation, de la chaleur qui est transmise soit à la substance endothermique, soit au tube 11. Les actions exothermiques et endothermiques se font équilibre aussi longtemps que l'écoulement d'ammoniac et d'air restent constant. Mais aussitôt que le courant gazeux augmente, il y a une légère prédominance de l'action exothermique jusqu'à ce que la température du tube s'élève à un degré où il y ait de nouveau équilibre de chaleur. L'instrument a par conséquent un champ d'action très étendu, l'activité catalytique du tube augmentant ou diminuant à mesure qu'augmente ou que diminue le courant gazeux et qui, par suite, augmente ou diminue la température du tube. La forme du tube en hélice ou en spirale analogue donne aux gaz, ainsi qu'on l'a trouvé en pratique, un tourbillonnement qui produit un contact intime de toutes les parties des gaz avec la surface interne du tube, en assurant ainsi le contact intime qui est nécessaire pour une réaction catalytique. Il est clair que l'on peut, sans se départir de l'esprit de la présente invention, former la substance catalytique suivant une autre chambre sinueuse quelconque.

362.371. — Procédé de préparation de combinaisons du chlore et de l'étain

Par M. CHARLES-ERNEST ACKER.

L'objet de la présente invention est un procédé pour l'obtention des combinaisons de chlore et d'étain. Jusqu'à présent, on a préparé des solutions de chlorure stanniques par la réaction d'une solution d'acide chlorhydrique sur l'étain métallique, réaction qui donnait du chlorure stanneux, qui était ensuite transformé en chlorure stannique par l'addition de chlorate de potasse à la solution acide. Ce procédé est relativement coûteux, attendu que le chlorure est dérivé de composés relativement coûteux, acide chlorhydrique et chlorate de potasse; de plus, ce procédé présente l'inconvénient qu'en pratique la densité de la solution produite ne dépasse pas 50 à 51° B^é, et que cette solution est en outre souillée

par la présence de grandes quantités de chlorate de potassium provenant de la réduction du chlorate. Enfin, il n'est pas possible de concentrer ces solutions, par suite de la perte qui proviendrait de la volatilisation du chlorure stannique et de la tendance que possèdent ces solutions à devenir basiques. On a également préparé des solutions d'une densité de 60° B^é, en produisant d'abord une solution de chlorure stanneux, en concentrant celle-ci jusqu'à saturation et en la transformant ensuite en chlorure stannique à l'aide de chlorate de potasse; mais ce procédé est également coûteux et les solutions produites sont également souillées par le chlorure de potassium.



Le demandeur a découvert qu'on peut obtenir des solutions de chlorure stannique fortement concentrées et exemptes d'impuretés de toutes sortes en mettant un dissolvant contenant du chlorure successivement et à plusieurs reprises en contact avec de l'étain métallique et en contact avec un réactif pouvant transformer l'étain en solution de son état divalent en l'état trivalent. Le demandeur a également trouvé que lorsqu'une solution de chlorure stannique et spécialement une solution dont le poids spécifique égale ou

dépasse 1.800 est transformée, par contact avec l'étain métallique, en solution de chlorure stanneux d'un même degré de concentration, le chlorure stanneux peut être obtenu de cette solution sous forme de cristaux d'un degré de pureté très élevé.

Ces solutions de combinaisons de chlore et d'étain peuvent être obtenues dans un appareil comprenant essentiellement un vase pour dissoudre l'étain métallique, une colonne de réaction reliée à ce vase, ainsi qu'une source de chlore ou de chlore et d'acide chlorhydrique appropriée communiquant avec cette colonne. Pour assurer l'obtention des meilleurs résultats avec le maximum d'économie, il est indispensable d'empêcher la formation et l'accumulation substantielle de combinaisons métastanniques dans la solution. Le demandeur a remarqué que l'étain, en se dissolvant, produit une grande quantité de chaleur et qu'une autre quantité de chaleur est produite lors de la transformation de l'étain divalent en étain tétravalent, ces deux, quantités de chaleur étant suffisantes pour produire une élévation rapide de la température de la solution circulante. Cette élévation de température tend à former des combinaisons métastanniques; celle-ci peuvent être évitées en procédant suivant les indications données ci-après.

Le dessin annexé, donné à titre d'exemple, montre une forme d'exécution de l'appareil servant à la mise en pratique du procédé.

A ces dessins, 1 représente une colonne de réaction qui peut être d'un type quelconque; dans la présente forme d'exécution, elle est formée de sections superposées 2, en poterie pourvu de plaques perforées 3. Dans la section supérieure se trouve un distributeur pour le liquide entrant, distributeur qui comprend un réceptacle 4, un tuyau d'entrée 5 descendant jusque près du fond du réceptacle, ainsi que plusieurs orifices ou tubes de sortie 6, 6, le tout étant supporté par une plaque distributrice 7, 8, 9 indiquent, respectivement l'entrée et la sortie du chlore, ou du mélange gazeux contenant du chlore et décrits plus spécialement ci-après. 10 représente des réfrigérateurs disposés entre les sections superposées 2; dans ces réfrigérateurs, l'eau ou tout autre fluide réfrigérant circule entre et autour de petits tubes verticaux 11, qui font communiquer entre elles les différentes sections superposées.

12 représente une cuve de dissolution pour l'étain métallique, qui peut être formée d'un récipient en poterie émaillée, supporté à ou près de son bord supérieur par une cuve à solution 13, et pourvue

près de ce bord supérieur d'une série d'orifices 14. Ainsi qu'il est représenté au dessin, la colonne de réaction est reliée à la cuve de dissolution au moyen de dispositifs qui conduisent et éventuellement distribuent la solution dans cette dernière. 15 indique un récipient surélevé dans lequel la solution est refoulée à l'aide d'un dispositif approprié et duquel cette solution peut retourner dans la colonne par le tuyau 16.

Le dessin annexé représente à titre d'exemple un moyen pour refouler la solution dans le récipient 15, comportant un tuyau 17 immergé à une profondeur appropriée dans la solution de la cuve 13, et un tuyau 18 pour l'injection de l'air servant à refouler le liquide.

Au dessin annexé, la cuve de dissolution 12 est supportée près du niveau de la solution dans le récipient 13; cette disposition présente l'avantage que l'élévation de température du liquide due à la dissolution de l'étain est ainsi réduite au minimum par la perte rapide de la chaleur. Ceci est très important pour empêcher la formation des combinaisons métastanniques.

La construction et la disposition de l'appareil peuvent évidemment être modifiées à volonté; le point essentiel réside dans les moyens efficaces pour refroidir la solution circulante. Au lieu de refroidir cette solution dans les réfrigérateurs décrits, on peut refroidir le liquide en un point quelconque de son parcours, ou bien encore la réfrigération peut être obtenue partiellement par l'abaissement suffisant de la température du gaz réactif.

La solution peut enfin être refroidie en en exposant de grandes surfaces à l'action de l'atmosphère.

L'effet de réfrigération est encore favorisé par l'emploi de chlore dilué ainsi qu'il est décrit ci-après.

Ce procédé se base sur le fait que certains sels d'étain dans lesquels l'étain se trouve à l'état tétravalent constituent des dissolvants très énergiques de l'étain métallique, le métal passant en solution tandis que le dissolvant est réduit totalement ou partiellement à l'état divalent. Le liquide ayant ainsi perdu son pouvoir dissolvant pour l'étain est ensuite amené en contact avec du chlore gazeux qui le transforme à nouveau à l'état tétravalent en lui restituant son pouvoir dissolvant. Le dissolvant ainsi récupéré est de nouveau amené en contact avec l'étain métallique, de nouveau récupéré et ainsi de suite, ces opérations se continuant jusqu'à ce qu'on ait obtenu la concentration voulue; la solution de chlorure stan-

nique est ensuite retirée du système, une quantité équivalente d'eau ou de solution de chlorure appropriée est ajoutée et le procédé se poursuit comme auparavant. Le procédé peut aussi se poursuivre d'une façon continue en retirant graduellement la solution de chlorure d'étain et en ajoutant des quantités correspondantes d'eau ou des solutions de chlorure. Pour obtenir la solution contenant l'étain à l'état tétravalent, il est nécessaire de la retirer du système en un point qui suit directement le traitement par le chlore. Si le liquide contient un excès de chlore, cet excès est éliminé en y ajoutant soigneusement du chlorure stanneux, ce qui permet d'obtenir une solution claire pure, inodore et dense. Pour obtenir une solution de l'étain à l'état divalent, on peut la retirer du système en un point qui suit immédiatement le traitement par l'étain métallique, ou bien on peut retirer la solution à l'état de chlorure stannique en soumettant celui-ci ultérieurement à l'action de l'étain métallique pour le transformer en chlorure stannique. Le chlorure stanneux se sépare de ces solutions en forme de cristaux très purs; lorsque la solution de chlorure stanneux est préparée à une température dépassant la température ordinaire on obtiendra une grande quantité de cristaux par le refroidissement de la solution.

La présence de sels métastanniques est particulièrement défavorable à la production de chlorure stannique. La solution de chlorure stannique obtenue comme ci-dessous contient un peu de chlore libre qui peut être éliminé très facilement en y ajoutant très soigneusement du chlorure stanneux ainsi qu'il est dit plus haut. Toutefois, dans ces conditions, on ajoute souvent trop de chlorure stanneux qui, en présence de la combinaison métastannique, donne au produit une teinte jaunâtre ou brunâtre.

La température exacte à laquelle doit être maintenue la solution circulante dépend dans une certaine mesure des conditions spécifiques de l'opération, par exemple de la concentration de la solution et du degré de dilution du chlore gazeux, dans les conditions décrites ci-dessus, il est bon de maintenir la solution entre 40 et 60° C.

Il n'est pas nécessaire d'employer du chlore gazeux pur pour la transformation de l'étain divalent en étain tétravalent, ce gaz pouvant contenir une grande quantité d'air ou d'oxygène. Le demandeur a remarqué également que la réaction est favorisée par l'injection de vapeur dans le chlore, ce qui produit de l'acide chlorhydrique, ou bien par l'em-

ploi de chlore contenant une certaine proportion d'acide chlorhydrique.

Le demandeur a employé un mélange gazeux contenant 95 à 96 0/0 d'air, 4 à 5 0/0 de chlore et une petite proportion d'acide chlorhydrique. L'emploi de chlore dilué présente l'avantage qu'une partie de la chaleur dégagée par la réaction est absorbée en élevant la température du volume de gaz ainsi augmenté, ce qui permet d'utiliser de plus grandes quantités de chlorure absolu dans un laps de temps donné. L'addition d'acide chlorhydrique ou bien l'emploi de gaz contenant de l'acide chlorhydrique accélère l'action dissolvante du chlorure stannique sur l'étain métallique et sert en outre à empêcher la formation de l'oxychlorure d'étain.

Un gaz qui possède les caractéristiques générales mentionnées ci-dessus peut être obtenu très facilement par l'emploi de la pile électrolytique décrite dans le brevet américain 674.691 accordé le 21 mai 1901. Le conduit 8 mentionné ci-dessus et servant à l'entrée du gaz qui transforme l'étain divalent à l'état tétravalent peut par exemple être raccordé au tuyau de sortie de ladite pile électrolytique dans lequel se produit le chlore.

Il est évident que le caractère du liquide primaire qui est transformé par le présent procédé en solution de chlorure stannique, peut varier à volonté. On peut, par exemple, employer de l'eau à laquelle on ajoute une quantité quelconque de chlorure stanneux, de chlorure stannique, d'acide chlorhydrique ou toute autre combinaison appropriée.

362.286. — Procédé électrique de désulfatage au moyen de l'ozone des moûts de raisins conservés au moment des vendanges par le bisulfite de potasse.

Par CH. BONNARD.

Le nouveau procédé a pour but de faire disparaître par oxydation, au moyen de l'ozone, appliqué dans des conditions déterminées et spéciales, le bisulfite de potasse à dose assez élevée, nécessaire pour conserver les moûts de raisins traités par ce produit au moment des vendanges.

On peut avoir ainsi une matière première (jus de raisins) limpide, d'une conservation très grande, permettant de faire dans le courant de l'année entière, des opérations actuellement obligatoires dans un très court espace de temps.

On peut ainsi opérer avec plus de soin et réaliser des améliorations considérables dans les fermentations, les alcoolisations des moûts (mistelles et vins de liqueur) et la conservation des vins.

Les moûts traités à raison de 150 à 200 grammes de bisulfite de potasse par hecto, au moment de la vendange, ne fermentent pas. Ils se débourbent, c'est-à-dire se clarifient d'eux-mêmes par dépôt, et, soutirés ensuite, se conservent limpides et sans altérations. Tels quels, ces moûts sont inemployables industriellement; ils présentent un goût de soufre très désagréable et extrêmement tenace.

En viticulture, on a dû renoncer à employer ces doses massives, par suite de l'impossibilité dans laquelle on se trouvait de faire disparaître le bisulfite et le goût qu'il communique au moût.

Le procédé qui fait l'objet de la présente demande de brevets, possède le très grand avantage de désulfiter les moûts à froid, sans addition d'aucun produit étranger, laissant au jus de raisin toute sa saveur et ses qualités.

De plus, *fait d'une importance capitale*, il est absolument stérile, c'est-à-dire, débarrassé des levures indigènes; on peut par conséquent l'ensemencer avec des levures cultivées et produire un vin de qualité supérieure.

Il est donc apte, selon le désir du viticulteur, soit à être livré la fermentation dans N'IMPORTE QUELLE SAISON, soit à être alcoolisé, d'après les procédés actuellement en usage (à grands frais) au moment des vendanges, pour la préparation des mistelles, vins de liqueur etc.

Le moût, à la sortie de l'appareil, n'a subi aucune altération de couleur, il reprend simplement sa teinte naturelle que le bisulfite lui avait enlevée.

Le goût de bisulfite a disparu, il n'y a aucun goût étranger soit de cuit, soit d'ozone, la chaleur n'étant aucunement un facteur de l'opération.

362.264. — **Emploi de la vapeur surchauffée à la préparation et à la distillation des matières résineuses et de leurs dérivés.**

Par MM. GUIGNARD et LESTANDIE

Jusqu'à ce jour, on a employé le chauffage à feu nu, ou le chauffage par la vapeur ordinaire, pour la préparation et la distillation des matières résineuses et de leurs dérivés.

Le procédé de préparation et de distillation à feu nu, généralement employé, occasionne peu de frais d'installation, mais il est très long et provoque fréquemment l'incendie des usines.

Quant au procédé de préparation et de distillation par la vapeur ordinaire, il est plus rapide que le précédent, et il évite à peu près toute chance d'incendie.

Mais il présente l'inconvénient d'exiger des appareils coûteux, timbrés à 6^k au moins, pour pouvoir obtenir la température nécessaire aux diverses opérations.

Aussi, il est encore peu employé, malgré les avantages qu'il présente sur le procédé à feu nu.

Le nouveau procédé de préparation et de distillation des matières résineuses et de leurs dérivés par la vapeur surchauffée a pour avantages principaux :

1° De pouvoir obtenir dans les appareils déjà construits fonctionnant à la vapeur ordinaire, ou dans les appareils nouveaux à construire, une température beaucoup plus élevée, que celle que l'on peut obtenir pratiquement avec la vapeur ordinaire, sous des pressions élevées ;

2° Une grande économie de combustible ;

3° Une extrême rapidité dans les opérations permettant de faire le même travail avec la moitié du personnel ;

4° Une économie considérable dans la construction des appareils employés jusqu'à ce jour, et qui n'ont plus besoin de supporter de grandes pressions pour pouvoir obtenir les températures voulues ;

5° Une moindre coloration des brais et colophanes par suite de la rapidité de la distillation et un prix de vente plus élevé de ces sous-produits.

362.155. — **Procédé pour séparer les gaz composant un mélange gazeux industriel.**

Par M. FELIX CAPRON

Si l'on prend commetypes le gaz mixte, gaz à l'eau et autres, tels qu'ils sont obtenus directement ou bien traités déjà par un procédé quelconque, dans le but d'en modifier la composition, on trouve comme principaux composants tous les gaz ou quelques-uns des gaz suivants : hydrogène, azote, oxyde de carbone et acide carbonique.

Dans l'industrie, il est certainement bien difficile d'isoler la plupart de ces gaz dans des conditions

d'économie suffisantes pour rendre le procédé pratique.

En effet, pour ce qui est des mélanges d'azote et d'hydrogène, il n'existe pas de moyen pratique d'en opérer la séparation. En ce qui concerne le mélange total ou partiel d'oxyde de carbone, d'azote, d'hydrogène et d'acide carbonique, on se butte naturellement aux mêmes difficultés, les procédés connus permettant seulement d'éliminer l'acide carbonique et l'oxyde de carbone.

Le procédé qui fait l'objet de cette invention a pour but la séparation des gaz mélangés provenant de n'importe quelle source industrielle, et il est basé sur la différence de vitesse d'écoulement à travers des cloisons ou parois poreuses, vitesses qui sont sensiblement en raison inverse de la racine carrée de leur densité.

La méthode générale employée pour isoler les différents gaz composant un mélange est la suivante :

Dans une chambre de n'importe quelle forme et dimensions, on place un ou plusieurs récipients à parois poreuses, ou bien on fractionne ladite chambre par un ou plusieurs diaphragmes ou cloisons poreuses. Puis on fait circuler le mélange des gaz sur la face poreuse d'un compartiment ou récipient, soit à la pression normale, soit en utilisant des différences de pression sur les deux faces. Il s'établit ainsi à travers cette paroi poreuse un triage des gaz du mélange initial, provoqué par la différence de vitesse d'écoulement, de façon qu'à travers le diaphragme le gaz le moins dense passe avec une vitesse plus grande et par le fait en plus grande quantité.

Comme dans la pratique, le gaz obtenu après ce premier passage n'est presque jamais pur, on procède à un nouveau triage semblable au précédent à travers de nouveaux diaphragmes poreux. On continuera ainsi ce traitement méthodique jusqu'à obtention du degré de pureté que l'on désire obtenir pour le gaz qu'il est question d'isoler, en utilisant toujours l'écoulement à travers un ou une série de diaphragmes ou cloisons poreuses et en se basant sur le même principe.

S'il est nécessaire d'opérer la séparation des gaz résiduels, dans le but d'en obtenir un quelconque, le plus dense par exemple, on soumet le résidu au même traitement méthodique jusqu'à élimination complète des gaz moins denses en appliquant toujours le même principe de différences de vitesse d'écoulement à travers les cloisons poreuses.

362.170. — Cuir artificiel et son procédé de fabrication.

Par Mme GUILLOT

La présente invention a pour objet un cuir artificiel destiné à remplacer le cuir naturel dans ses différentes applications, notamment pour courroies de transmission, carrosserie, sièges, chaussures, tapisseries, etc., avec ou sans motifs, dessins ou décoration.

Ce cuir artificiel est obtenu par la combinaison de trois produits principaux : nitrocellulose, huile de ricin ou toute autre matière grasse, et fibres quelconques. Les proportions de ces trois composants peuvent varier à volonté, suivant la souplesse et la ténacité à obtenir, mais on emploie avantageusement les proportions suivantes : 80 0/0 de fibres, 15 0/0 de nitrocellulose et 5 0/0 d'huile.

Les fibres pourront être quelconques, suivant l'emploi auquel ce nouveau produit sera destiné : fibres de bois, déchets de soie, poils, chanvre, coton, lin, jute, formium, etc., de façon à donner au produit toute la résistance désirée. Ces fibres seront disposées au moyen de souffleuses en bandes ou feuilles d'épaisseur, largeur et longueur variables à volonté.

L'huile incorporée à la nitrocellulose, dans la proportion voulue, au moyen de leur dissolvant commun : l'acétone ou tous autres éthers, donnera à celle-ci la souplesse nécessaires et la rendra hydrofuge. Cette dernière qualité sera encore augmentée par l'introduction dans le mélange de gommes, résines ou autres produits hydrofuges.

La nitrocellulose ainsi assouplie sera la matière agglutinante devant relier très intimement les fibres entre elles.

Les fibres sont agglutinées, à volonté, avant, pendant ou après leur mise en bandes ou feuilles. Dans le premier cas, les fibres seront plongées dans un bain de nitrocellulose très diluée, puis séchées et rendues propres au soufflage par un battage soigné. Dans le second cas, un pulvérisateur renfermant la matière agglutinante arrosera constamment les fibres pendant leur mise en place. Dans le troisième cas, les fibres seront imprégnées de nitrocellulose par une compression énergique.

On pourra encore procéder par superposition de feuilles ou bandes de fibres et de feuilles de nitrocellulose, toutes préparées à l'avance.

Dans tous les cas et quel que soit le mode d'agglomération,

mération des fibres avec leur agglutinant, les bandes obtenues seront fortement comprimées au moyen de presses ou de cylindres chauffés ou non.

On aura de cette manière un simili-cuir très homogène, hydrofuge, d'une ténacité en rapport avec la nature des fibres employées, pouvant égaler et même surpasser celle du cuir naturel et toujours meilleur marché.

On pourra donner à ce cuir artificiel une nuance quelconque, par les moyens connus, par teinture ou autrement. Il pourra également recevoir n'importe quel arôme pour imiter par exemple le cuir dit de Russie.

362.344. — Procédé de préparation des charbons artificiels à armature métallique destinés plus spécialement aux balais de dynamos.

Par M. RINGSDORFF

On connaît déjà des balais de dynamo composés de charbon ou de mélanges à base de charbon avec interposition de couches intérieures constituées par des toiles ou des feuilles métalliques; mais, pour éviter qu'ils n'éclatent et ne perdent leur homogénéité, il faut les soumettre à une pression constante pendant tout le temps qu'ils sont portés au rouge, car le métal et le charbon possèdent des coefficients de dilatation différents.

Le présent procédé a pour objet de supprimer cette opération incommode. Il consiste à imprégner préalablement l'armature métallique avec du goudron, puis à la noyer dans le poussier de charbon, ou dans le mélange à base de charbon, et à comprimer ensuite le tout. Les pièces comprimées sont alors portées au rouge comme cela a généralement lieu dans le procédé ordinaire, mais sans faire agir aucune pression. Ce mode opératoire permet de réaliser une économie importante dans la fabrication, car l'opération nécessaire pour porter les pièces au rouge sous une pression constante est très compliquée et très coûteuse. L'imbibition des armatures métalliques par le goudron avant de les soumettre à l'action de la presse a pour effet d'empêcher que les charbons n'éclatent pendant qu'ils sont portés au rouge, car, pendant cette dernière opération, le goudron se combine intimement avec le métal, surtout quand celui-ci est constitué par de la tôle perforée ou de la toile métallique.

On peut remplacer à volonté le goudron par une substance quelconque susceptible de fournir un coke approprié lorsqu'elle est chauffée à l'abri de l'air.

On a déjà fabriqué des balais avec un mélange de poudre métallique et de charbon auquel on ajoutait du goudron ou tout autre liant susceptible de se carboniser de la même manière; mais on n'a pas encore imaginé d'imprégner avec de semblables substances des armatures formées de plusieurs couches et que l'on noie ensuite dans la matière.

362.370. — Production de produits de substitution monoiodés d'acides gras supérieurs.

FARBENFABRIKEN, BAYER & Co

La présente invention concerne la préparation d'acides gras supérieurs monoiodés exempts de phosphore, comme par exemple l'acide stéarique monoiodé, l'acide béhénique monoiodé, etc. Le procédé pour leur préparation consiste à traiter par de l'acide iodhydrique exempt de phosphore les acides non saturés supérieurs, comme par exemple l'acide érucique, l'acide oléique, l'acide élaidique, l'acide brassique ($C^{22}H^{42}O_2$), etc. On emploie avantageusement pour cette réaction une solution concentrée d'acide iodhydrique dans de l'acide acétique glacial, et l'on agite les réactifs jusqu'à saturation de l'acide supérieur employé. La réaction s'exécute déjà à la température ordinaire, mais il est avantageux de chauffer le mélange à 50-70° environ.

Les acides gras supérieurs monoiodés forment des sels avec les métaux alcalino terreux et le magnésium. Ces sels sont des corps solides, stables, insipides et incolores. Leur préparation se fait en convertissant les acides libres, ou leurs sels alcalins, en les sels ci-dessus cités. Pour obtenir des sels qui ne s'altèrent pas par emmagasinage, il faut que leur préparation se fasse de telle manière qu'ils sont neutres.

Dans les exemples suivants, les parties sont des parties en poids.

Exemple 1.

On chauffe à 60-70° en autoclave et pendant plusieurs jours un mélange de 20 parties d'acide érucique avec une solution (saturée à une basse température) d'acide iodhydrique dans de l'acide acétique glacial contenant de 10-11 parties d'acide iodhydri-

que, en ayant soin d'agiter constamment. La plus grande partie de l'acide érucique n'entre pas en solution, mais, malgré cela, l'acide non saturé s'unit avec l'acide iodhydrique. Après la chauffe on ajoute beaucoup d'eau, on réduit l'excès de l'acide iodhydrique par addition d'acide sulfureux et on refroidit la liqueur en mettant le ballon dans de l'eau glacée. L'acide béhénique monoiodé se solidifie et peut être recueilli sur filtre. On le fait dissoudre dans de l'éther, on agite la solution étherée avec de l'acide sulfureux (solution diluée), et l'on chasse l'éther. L'acide béhénique monoiodé reste sous forme d'un corps solide presque incolore.

L'acide iodhydrique exempt de phosphore ci-dessus mentionné peut être préparé par l'action d'iode sur de l'huile de copahu (*oleum balsami copaiæ*), huile essentielle qui s'obtient du baume de copahu par distillation à la vapeur d'eau.

Les exemples suivants illustreront la préparation des sels ci-dessus cités.

Exemple 2.

a) On fait dissoudre 25 parties de chlorure de calcium hydraté dans 120 parties d'alcool chaud et l'on y fait passer un courant de gaz ammoniac jusqu'à refus. Dès que la précipitation de chlorure d'ammonium est finie, on additionne le mélange de 130 parties d'alcool à 92 pour 100. Puis on laisse refroidir et l'on fait couler lentement dans la masse de réaction une solution de 44 parties d'acide béhénique monoiodé (exemple 1) dans 120 parties d'alcool. La liqueur dépose le sel de calcium de l'acide béhénique monoiodé. On filtre à la trompe, on lave à l'alcool, on délave le précipité dans de l'eau froide, on filtre à la trompe et on lave à l'eau jusqu'à ce que l'eau passée à travers le filtre soit exempte de chlore. On lave alors à l'alcool et l'on fait essorer dans le vide. Le sel de calcium résultant est une poudre insipide et incolore qui est presque insoluble dans l'eau et dans l'alcool.

b) On aboutit au même sel par l'action de solutions de sels de calcium sur les sels alcalins de l'acide béhénique monoiodé.

Pour ce but on fait dissoudre de l'acide béhénique monoiodé dans de la potasse caustique (petit excès de la potasse caustique), en agitant l'acide béhénique monoiodé à la température ordinaire avec une solution diluée de potasse caustique (1/50 normale environ). On y ajoute la quantité calculée de chlorure de calcium dans de l'eau et l'on fait agiter jusqu'à ce que le précipité n'augmente plus. On filtre

à la trompe, on lave à l'eau, à l'alcool et l'on fait essorer dans le vide.

Cette purification n'est pas de rigueur, si l'on emploie une solution aqueuse de chlorure de calcium mélangée avec un excès d'ammoniaque. Le sel de calcium de l'acide béhénique monoiodé est une poudre blanche d'une réaction neutre, insipide et incolore.

c) On fait agiter pendant plusieurs jours et à la température ordinaire une partie de l'acide béhénique monoiodé avec 100 parties d'une solution aqueuse concentrée d'hydrate de calcium. Alors on fait chauffer le sel de calcium et on le broie avec l'alcool. Après refroidissement, on recueille sur filtre le sel de calcium de l'acide béhénique monoiodé qui constitue une poudre incolore.

Exemple 3.

a) On fait dissoudre 44 parties de chlorure de strontium hydraté dans 60 parties d'eau chaude. On y ajoute 1.200 parties d'alcool méthylique et l'on fait passer à travers le mélange résultant un courant de gaz ammoniac jusqu'à refus. Puis on fait couler lentement dans la liqueur une solution de 100 parties d'acide béhénique monoiodé dans 800 parties d'alcool méthylique, en ayant soin d'agiter constamment.

On recueille sur filtre le sel de strontium précipité, on lave à l'alcool méthylique, à l'eau, à l'alcool méthylique encore une fois et l'on fait essorer dans le vide. C'est une poudre granuleuse, insipide, incolore et inodore.

b) On fait dissoudre de l'acide béhénique monoiodé en l'agitant avec un peu plus de la quantité calculée d'une solution de potasse caustique (1/50 normale). On continue à l'agiter en y faisant couler une solution aqueuse de chlorure de strontium dont la teneur en sel est équivalente à la potasse caustique. On traite alors le précipité résultant de la manière décrite sous 2 b.

c) On additionne 10 parties d'acide béhénique monoiodé d'une solution de 4 parties d'hydrate de strontium dans 500 parties d'eau, on chauffe à 35° environ pour faire fondre l'acide et l'on agite le mélange pendant plusieurs jours, en ayant soin de chauffer de temps en temps à 35° afin de faire fondre l'acide qui n'est pas encore entré en réaction. On recueille sur filtre et l'on chauffe le précipité resté sur le filtre avec de l'alcool. Le sel liquide se solidifie au refroidissement. Il contient 24,2 pour 100 d'iodé.

On peut aussi employer pour cette expérience une solution de l'acide béhénique monoiodé dans de l'éther ou dans de l'éther de pétrole.

Exemple 4.

On fait dissoudre dans 55 parties d'eau chaude 27 parties de chlorure de magnésium hydraté et 15 parties de chlorure d'ammonium et l'on fait passer à travers cette liqueur un courant de gaz ammoniac jusqu'à refus, on recueille sur filtre le précipité, on ajoute à la liqueur filtrée 400 parties d'alcool méthylique et puis, en agitant, une solution de 50 parties d'acide béhénique monoiodé dans 400 parties d'alcool méthylique. On recueille sur filtre le sel de magnésium, on lave à l'alcool méthylique, à l'eau et à l'alcool méthylique de nouveau et l'on fait essorer dans le vide. C'est une poudre insipide et incolore.

On aboutit au même produit par l'action de sels alcalins de l'acide béhénique monoiodé sur le chlorure de magnésium de la manière décrite dans l'exemple 2 b.

L'acide stéarique monoiodé est préparé de la même manière que l'acide béhénique monoiodé en employant une quantité un peu plus grande de l'acide iodhydrique conformément au poids moléculaire moins élevé de l'acide oléique. L'acide stéarique monoiodé est une huile jaune à la température ordinaire.

La préparation d'autres acides gras supérieurs monoiodés se fait d'une manière analogue.

Exemple 5.

a) Le procédé pour la préparation du sel de calcium de l'acide stéarique monoiodé est analogue à celui qui est décrit dans l'exemple 2 b. Il est avantageux de traiter le sel résultant par de l'acétone. A ce traitement il perd sa viscosité. C'est une poudre insipide et incolore.

b) On fait agiter de l'acide stéarique monoiodé dissous dans un peu plus de la quantité nécessaire de potasse caustique avec une solution diluée de chlorure de calcium en quantité correspondant à celle de l'alcali. On filtre à la trompe le précipité, on lave à l'eau, à l'acétone et l'on fait essorer dans le vide.

Exemple 6.

Le sel de strontium de l'acide stéarique est préparé de la manière décrite dans l'exemple 5 b. On

lave le sel à l'eau et l'on traite par de l'acétone. C'est une poudre légère insipide et incolore.

363.833. Union Lead. — Appareil pour la fabrication de la céruse.

363.645. Bichel. — Procédé d'enveloppe des charges d'explosifs pour projectiles, mines ou torpilles.

363.675. Koster. — Procédé pour préparer des émulsions aqueuses consistantes ou fluides stables à froid ainsi qu'à l'ébullition à l'aide d'huile de graisses et de matières graisseuses.

363.773. Beaumont. — Encaustique liquide inflammable pour parquets et pour meubles et son procédé de fabrication.

363.831. Scholz. — Procédé pour l'extraction du caoutchouc.

363.598. Marthoud. — Procédé et appareil de purification par lavage de l'air confiné.

363.746. Lindhal. — Procédé et appareil pour débarrasser des liquides et autres impuretés analogues qui s'y trouvent suspendues.

363.829. Vial. — Poche à boue pour bassins de clarification.

363.857. Bréda. — Appareil pour le déferrage de l'eau applicable aux conduites sous pression.

363.588. Jensen. — Procédé pour la fabrication d'un produit pour l'imprégnation du cuir.

363.623. Uhland. — Procédé et appareil d'humidification de la dextrine.

363.811. Altena. — Dispositif pour imprégner le bois de construction et analogues au moyen de liquides antiseptiques.

Le directeur gérant : Bernard TIGNOL.

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