

# 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° 200

TOME XVII

AOUT 1906

### LE CAMPHRE SYNTHÉTIQUE INDUSTRIEL

Par J. DESALME

La hausse continue du prix du camphre provient de la consommation de plus en plus grande de ce produit alors que la production en est sévèrement limitée par le monopole japonais.

L'industrie du cellulôid, qui malgré l'emploi de nombreux succédanés du camphre n'a pu remplacer que partiellement ce produit, en demande des quantités croissantes et contribue ainsi à l'élévation des cours.

Ce prix élevé a constitué pour ainsi dire une prime à l'activité des chercheurs et les travaux sur la préparation synthétique du camphre se sont multipliés avec un tel succès que l'on peut dire que l'industrie du camphre synthétique est, sinon établie, du moins à la veille de se créer.

Seuls les cours élevés de la matière première, l'essence de térébenthine, en ont empêché la réalisation rémunératrice; une légère augmentation de rendement qui sera facilement réalisable lorsque la mise au point aura été obtenue par la pratique industrielle permettra à un ou peut-être plusieurs des procédés préconisés de se classer dans l'industrie chimique.

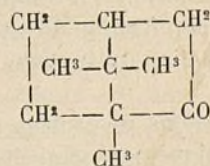
C'est pourquoi il nous a paru intéressant de résumer ici l'état de la question.

Tout d'abord, il est nécessaire pour la compréhension des différents modes de synthèse de connaître chimiquement le camphre; pour ses propriétés nous renverrons le lecteur aux divers traités de chimie.

Le camphre est une cétone, c'est-à-dire possède le groupement  $>C=O$  caractéristique de la classe des cétones.

En outre, par sa structure interne, il se rattache à la classe des terpènes.

La formule de constitution suivante, proposée par Bredt, est admise généralement aujourd'hui (1) :



Soumis à l'action d'un agent réducteur, par exemple le sodium, il fixe de l'hydrogène; le groupement cétonique  $>C=O$  se transforme en groupement alcoolique  $>CH.OH$  et l'on obtient le bornéol ou camphol qui est l'alcool correspondant au camphre.

Inversement si l'on oxyde le bornéol on remplace le groupement  $>CH.OH$  par le groupement  $>C=O$  du camphre.

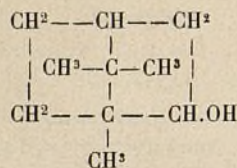
Donc cette réaction est réversible et le bornéol que

1. Voyez E. Blaise et G. Blanc, *Bul. Soc. Chim.*, 27.<sup>re</sup> (1902).

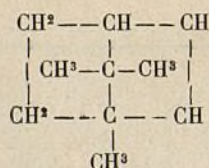


l'on peut obtenir par réduction, par hydrogénation du camphre, fournit ce même camphre lorsqu'on le soumet à l'oxydation.

Cependant, en réalité, la question est un peu plus complexe; car ce que nous venons de comprendre sous le nom de « bornéol » n'est pas un produit unique, mais un mélange d'isomères chimiques (1) : *borneol gauche*, *borneol droit*, *isobornéol*, etc., tous du reste fournissent du camphre par oxydation et nous ne retiendrons que l'*isobornéol* dont la formule de constitution est :



Si l'on déshydrate ce produit, c'est-à-dire si on lui enlève les éléments d'une molécule d'eau, on obtient un hydrocarbure : le *camphène*.



Inversement si l'on hydrate le camphène, c'est-à-dire si on lui fixe les éléments d'une molécule d'eau, on reconstitue l'*isobornéol*.

En réalité, cette hydrolyse s'effectuant au moyen d'acides organiques, on obtient un éther de l'*isobornéol* qu'une saponification transforme en *isobornéol*. Le camphène existe aussi sous plusieurs formes isomères.

On peut le transformer en camphre sans passer par l'*isobornéol*, par fixation directe d'oxygène au moyen d'une oxydation, cette réaction a été indiquée par Berthelot.

Ces transformations réversibles intéressantes au point de vue chimique, ne le seraient pas industriellement si l'on ne pouvait se procurer le camphène et l'*isobornéol* autrement qu'en portant du camphre ou des essences naturelles qui les renferment.

Mais on peut se procurer ces produits en partant de l'essence de térébenthine.

Tous les procédés employés peuvent se ranger en deux méthodes :

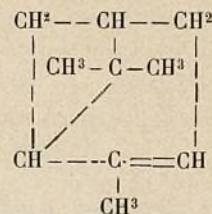
L'une qui fournit du camphène, lequel donnera du

camphre soit par oxydation directe, soit par hydratation en *isobornéol* et oxydation de ce dernier.

L'autre fournit directement l'*isobornéol* ou ses éthers sans passer par le camphène.

Les deux méthodes ont une matière première commune : le *pinène*, constituant presque intégral de l'essence de térébenthine.

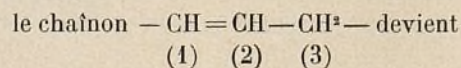
Pour les motifs que nous avons déjà indiqués (1) la formule qui cadre le mieux avec les propriétés de ce corps est celle donnée par Wagner ;



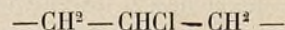
Si nous rapprochons cette formule de celle du camphène, nous voyons qu'elles sont isomères. Les deux corps appartiennent à la série terpénique, mais le pinène est un méta dérivé; le camphène un para dérivé; en outre la double liaison n'est pas en même position.

Pour passer du pinène au camphène, qui est en quelque sorte le squelette du camphre, il va falloir opérer une isomérisation. On la réalisera en faisant disparaître la double liaison par fixation d'HCl, un traitement approprié permettra, en enlevant HCl à la molécule, de réaliser une nouvelle double liaison mais cette fois en bonne position; en outre, la liaison interne méta sera devenue para.

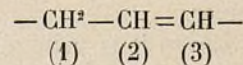
Le phénomène de déplacement de la double liaison peut se comprendre par le mécanisme suivant :



par fixation d'HCl :



Le départ d'HCl s'effectue alors entre les atomes (2) et (3) et le chaînon devient :



Le résultat cherché est obtenu, la double liaison s'est déplacée et se trouve entre (2) et (3) au lieu de (1) et (2).

La fixation d'HCl sur le pinène s'opère en faisant passer un courant d'acide chlorhydrique gazeux dans l'essence de térébenthine.

1. *Revue de Chim. Ind.* Tome XXI, p. 91, avril 1901.

1. Consultez à ce sujet A. Haller, *Comptes rendus Acad. des Sciences* 100, 1492 — 104, 68 — 109, 87 — 142, 402.



Il se forme ainsi un composé *solide* blanc doué d'une odeur et d'un aspect rappelant le camphre, ce qui lui avait fait donner le nom de camphre artificiel, mais bien improprement, car sa ressemblance avec le camphre se borne à cela.

Néanmoins, il a été préconisé pour le remplacement du camphre naturel comme dissolvant de la nitro-cellulose, après une purification spéciale.

(Brevets français 328.009, Chem. Fab. Verdingen Lienau — 348.648, J. Schmerber et Morane).

Le chlorhydrate de pinène ou chlorhydrate de térébenthène solide, fond à 125°, bout à 210°; il a été signalé pour la première fois par Trommsdorff en 1803.

La préparation indiquée plus haut est fort simple, mais malheureusement le rendement est faible, car il se forme à côté de ce produit un bichlorhydrate liquide non utilisable pour la production du camphène.

Pour améliorer le rendement on a indiqué la dilution dans le benzène ou dans le sulfure de carbone (1).

Quoi qu'il en soit, il paraît se former d'autant moins de chlorhydrate liquide que l'essence de térébenthine et l'acide chlorhydrique sont plus secs et la température plus basse.

Dans les meilleures conditions réalisées on obtient 43 0/0 de chlorhydrate solide et 57 0/0 de chlorhydrate liquide inutilisable pour le camphène.

La purification est très difficile, elle se réalise par des essorages, des lavages à l'eau légèrement alcaline, puis à l'eau pure.

Pour rendre le produit plus pur et lui donner plus de stabilité, on a proposé une saponification partielle ou une oxydation ménagée au permanganate (Voir les brevets précédemment cités).

(A suivre).

## L'Industrie chimique au Portugal

par EUGÈNE ACKERMANN.

### L'huile de Pourguère

Parmi les industries spéciales de Lisbonne il y a celle de l'huile de pourguère (en portugais : *purgueira*) obtenue par l'expression des graines d'un arbuste, le *Jatropha Curcas* fort répandu dans les îles portu-

gaises du Cap Vert où il forme l'une des ressources du pays.

Dans la colonie française du Sénégal il existe bien aussi des quantités assez sensibles de pourguère. Mais jamais, durant mon séjour de 3 ans, je n'ai vu utiliser la graisse. Pourquoi? C'est très joli d'avoir l'huile des arachides, mais cela n'empêcherait pas de songer à obtenir en même temps de l'huile de pourguère.

Au Portugal l'huile de pourguère paie un droit d'importation de 70 reis pour le kgr. et sa valeur minima est évaluée à 160 reis. Ainsi qu'on le sait le franc vaut 185 reis pour l'instant. Cette huile sert entr'autres pour l'éclairage.

### Commerce du caoutchouc du Portugal

Depuis quelques années déjà il existe à Lisbonne une fabrique de produits du caoutchouc, Companhia de Borracha, Kna do Assucar, qui exporte un peu au Brésil ainsi que dans les colonies portugaises de l'Afrique, mais qui répond plutôt à certains des besoins de la consommation au Portugal même. Et encore ce n'est peut-être que par suite de droits assez élevés sur les produits similaires de l'étranger qu'elle arrive à vivre, sinon à prospérer. En effet les droits d'importation sur les produits manufacturés du caoutchouc sont très élevés et atteignent des chiffres variant entre 500 et 2.500 reis le kgr. Quoi qu'il en soit le Portugal est tributaire de l'étranger car le total des produits de caoutchouc importés annuellement représente bien au delà de 20 tonnes, tandis que la plus grande partie du caoutchouc venant des colonies portugaises est réexportée ailleurs et qu'il en reste peu au Portugal : un peu plus d'une tonne.

### L'industrie métallurgique au Portugal.

Jusqu'à présent cette industrie est peu de chose, la plupart des minerais étant exportés à l'étranger. Dans la circonscription minière du Nord on traite les minerais de plomb à Braçal e Malhada. Les quantités de métal obtenu reviennent entre 300 et 700 t. par an. On emploie à Braçal e Malhada 2 fours à réverbère du type Tarnowitz de 4 t. de contenance et chauffés au bois de sapin. Sauf l'écoulement des grilles, ces fours ne diffèrent pas du type ordinaire de Tarnowitz.

Aux mines de pyrites arsénicales de Pintor on fabrique de l'acide arsénieux en grillant le minerai (le gros) dans une cinquantaine de fours d'une hauteur de 4 mètres. Les vapeurs sont condensées dans 276 chambres et le raffinement s'effectue dans des fours à réverbère. Le combustible employé est la houille.

1. Berthelot, *Ann. Chim.* (3) 40. 5. 31. — Tilden. *Berichte d. deutsch. Gesell.* 12. 1131.



Quant au menu il est traité dans un grand four rotatif.

### **L'industrie du liège du Portugal**

C'est surtout dans le district d'Evora que l'industrie du liège est fort représentée. Mais ce sont toujours les fabriques qui manquent et ceci pour une bonne raison, c'est qu'il est difficile de trouver au Portugal même : 1) un personnel capable de faire tous les travaux de liège ; 2) la machinerie spéciale au liège qui elle, au contraire, est fort bien développée à l'étranger.

Le bon sens indique que le Portugal doit se contenter de vendre son liège aux autres nations de l'Europe, mais que pour l'instant il ne doit pas chercher à le travailler lui-même, car il ne le ferait que dans des conditions d'infériorité.

### **L'industrie de l'huile d'olives**

L'industrie de la fabrication des huiles d'olives est extrêmement importante dans les districts d'Evora et de Beja, en dépit des procédés tout à fait rudimentaires qui y sont employés. C'est que dans ces zones il y a les centres industriels des conserves de poissons et qu'en outre le réseau des chemins de fer y est relativement bien développé. Les côtes d'Algarve sont par excellence la région de la pêche du poisson. A Alvaro il y a une fabrique où l'on produit l'huile d'olives à froid. Et, cependant jusqu'à présent on emploie pour les conserves de première qualité des huiles d'olives d'Espagne et d'Italie, attendu que l'on prétend que le Portugal ne sait pas fabriquer de bonnes qualités. Ce que bien des Portugais voudraient ce serait de rendre impossible l'importation d'huile d'olives d'autres pays. Fort bien, mais alors ils n'ont qu'à développer leur propre fabrication, la perfectionner et rendre l'huile d'olives du Portugal égale ou même supérieure à celle d'Espagne ou d'Italie.

### **L'industrie céramique**

L'industrie céramique portugaise serait assez bien représentée au Portugal, si les fours n'étaient construits dans des conditions si défavorables avec des déperditions extraordinaires de chaleur.

### **L'industrie de l'île de Madère**

L'île de Madère, la première richesse du Portugal, fabrique surtout du beurre, de l'eau-de-vie, exporte des pierres et fait de la broderie. A Funchal même il y a bien 2.000 personnes qui s'occupent de cette dernière industrie. Et je ne parle pas de la viticulture qui à elle seule suffirait à faire vivre le pays.

La fabrique de beurre la plus importante est celle de A. C. Burnay à Santa Cruz ; la quantité quotidienne produite représente plus 4.200 kg.

L'industrie de l'eau-de-vie semble s'être particulièrement développée à l'île de Madère, malheureusement au lieu d'être faite avec de la canne à sucre, elle est faite avec des graines importées.

### **Les allumettes portugaises**

Il y a longtemps que la fabrication des allumettes est devenue un monopole d'une compagnie qui, tout comme celle des tabacs, paie des droits assez considérables à l'Etat. Aussi le prix des allumettes n'est-il pas inférieur à celui de France. Tout le monde sait que, pour avoir de bonnes allumettes, il faut aller en Allemagne, en Angleterre ou en Belgique.

Et ce qu'il y a de plus extraordinaire, c'est que la loi portugaise interdit aux gens de se servir de pierre à fusil, d'acier et d'amadou !

Autre chose, la compagnie d'allumettes n'a aucun intérêt à faire des améliorations dans la fabrication, car lorsqu'elle a obtenu le monopole, elle a été obligée de prendre tous les ouvriers qui s'occupaient de la fabrication des allumettes ; en conséquence elle en a en quantité surabondante et n'a aucun intérêt à faire des améliorations, c'est-à-dire des économies de main-d'œuvre.

### **L'acide sulfurique**

Au Portugal l'acide sulfurique est fabriqué par la compagnie Tinoca et le produit obtenu sert à la préparation des superphosphates. Une autre maison, Bachofen et Cie, produit de l'acide sulfurique pour faire de l'acide chlorhydrique, de l'acide azotique, de la soude (d'après le procédé Leblanc) et des sulfates de fer et de cuivre. L'acide sulfurique de cette maison sert en outre à la fabrication des superphosphates et à celle de la nitroglycérine (qui est préparée rive gauche du Tage). Au Portugal il y a bien des phosphates, mais ils ne s'y trouvent jamais en quantités bien considérables, aussi on les importe d'Amérique du Nord, de Belgique et d'Algérie.

### **Industrie du sel marin**

Le sel marin est l'un des produits les plus importants de l'exportation du Portugal ; il va en Norvège, en Suède, en France et en Hollande. Les droits d'exportation sont insignifiants et ne sont que de 15 reis, c'est-à-dire moins de 10 centimes par tonne. On l'obtient : 1) dans la province d'Algarve (Almargem, Tavira, Faro e Villa Nova de Portimão) ; 2) aux rives du Sado de Setúbal jusqu'à Alcacer do



Sal); 3) à la rive Nord du Tage jusqu'à Villa Franca du Xira; 4) à la rive sud du Tage jusqu'à Alcochete; 5) aux rives du petit fleuve d'Aveiro dans les districts d'Aveira, d'Ilhavo et d'Esgueira; 6) aux rives du Mondego à partir de Figueira da Foz jusqu'à Lavos et Morrastre. Le sel marin obtenu est principalement employé dans la préparation des poissons.

Les quantités exportées varient de 110.000 à 170.000 francs par an et le prix de la tonne, exprimé en milreis, dépasse un milreis, c'est-à-dire est supérieure à 5-6 francs. Et cependant, chose bizarre, le sel de table raffiné vient fort souvent d'Angleterre.

### Quinine et Calomel

Aux environs de Lisbonne il existe une fabrique de sels de quinine, sulfate et autres sels. Cette fabrique n'existerait pas, si pour l'importation des produits étrangers les droits de douane n'atteignaient pas 2.000 reis par kilogramme. Il y a également une fabrique de calomel, qui est exporté en quantités considérables en Afrique portugaise et au Brésil. En effet lorsque j'étais au Para (Brésil-Nord), le grand remède pour le commencement de la fièvre jaune consistait à administrer aux malades un mélange de quinine et de calomel. Heureusement que ma bonne santé m'a permis d'échapper à des remèdes aussi drastiques.

### Les explosifs au Portugal

A Barcaessa, à 15 kilomètres au nord de Lisbonne, l'Etat possède une fabrique de poudre noire. A Xellas, près de Lisbonne, il y a une fabrique de poudre sans fumée (ou du moins à peu de fumée) d'après le procédé du major Barreto.

Egalement près de Lisbonne, mais au sud du Tage, il y a une fabrique de poudre qui appartient à une compagnie de négociants faisant l'exportation à la province d'Angola.

En outre il y a, dans des maisons particulières, quantité de petites fabriques de feux d'artifices et de joie, fort usités au Portugal, en particulier pour les cérémonies d'église.

### Le ciment

A présent il y a à Alhandra, à 30 kilomètres au nord de Lisbonne et au bord du Tage une fabrique de ciment qui fournit une petite partie de la consommation du Portugal. Mais la plus grande partie du ciment consommé au Portugal est d'origine belge, quoique les matières premières, en particulier le calcaire, sont loin de manquer au pays.

### Les combustibles minéraux au Portugal

Voici, en ce qui concerne les combustibles minéraux, quelques renseignements de statistique que j'ai pu réunir au ministère des Finances à Lisbonne.

	Quantités importées de janvier à décembre		Valeur en milreis	
	En 1905	En 1904	En 1905	En 1904
Houille . . . . .	914.323	938.964	3.416.410	3.829.876
Coke et agglomérés . . . . .	43.122	47.424	182.460	213.203

	Quantités exportées de janvier à décembre		Valeur en milreis	
	En 1904	En 1905	En 1904	En 1905
Houille . . . . .	12.198	11.844	54.570	44.993

Cette houille est un produit de réexportation et n'est nullement une houille nationale. Les houilles produites au Portugal sont consommées au pays même. Les chemins de fer locaux consomment un peu de houille de Buarcos, Figueira da Foz. Les anthracites de Passal de Baixo et de Sam Pedro de Cova sont utilisées par des fabriques de Porto. Le bassin houiller du Douvo avait été découvert dès la fin du XVIII<sup>e</sup> siècle.

L'importation de la houille continue à augmenter;

en 1890 elle n'atteignait que 600.000 tonnes. Elle a donc augmenté d'un tiers. Quant au prix il est actuellement d'environ 3,7 milreis la tonne et les droits d'importation s'élèvent à 345 reis la tonne, ce qui fait que l'on importe surtout de bonnes qualités, les droits étant égaux pour les qualités inférieures. Il est bon de se rappeler qu'en 1900 le prix de la tonne avait atteint 6,2 milreis et que le prix actuel n'est qu'un peu supérieur à celui de 1890.

Pour le coke les droits d'importation s'élèvent à



400 reis la tonne (Se rappeler que le milreis vaut 1.000 reis et que 187 reis représentent aujourd'hui un franc).

Il y a pas mal de lignites au Portugal, mais leur richesse en cendre les rend pour l'instant inutilisables.

EUG. ACKERMANN.

## Revue des travaux récents sur les huiles essentielles (Suite)]

*Essence de Patchouli.* — Schimmel et Cie (B., mai 1905), communiquent encore quelques observations sur cette essence. On a déjà mentionné deux bases à valeur narcotique dont l'une distille entre 135° et 140° (3 à 4 mm.). Dans une solution chlorhydrique de cette base, il s'est formé des aiguilles fondant à 147°5-148°5. Le sel double de platine fond à 175°. Son analyse correspond à  $(C^{14}H^{22}AzO. HCl)^2 PtCl^4$ .

H. v. Soden et W. Rojahn (B. Ber., 1904), après fractionnement de l'essence de Patchouli sont arrivés à deux portions principales.

La première a les propriétés suivantes :

Densité à 15° : 0,930 à 0,940.

$\alpha_D$  environ : — 50°.

On a pu isoler un sesquiterpène  $C^{15}H^{24}$  de faible odeur rappelant celle du cèdre, ses propriétés sont :

Point d'ébullition : 264-265° (750 mm.).

— 95-96° (3 à 4 mm.).

Densité à 15° : 0,9335.

$\alpha_{D20}$  : — 58°45'.

Il fournit un chlorhydrate liquide en faisant passer de l'acide chlorhydrique gazeux.

La deuxième portion a les propriétés suivantes :

Densité à 15° : 0,930 à 0,940.

Elle renferme des parties légèrement lévogyres et d'autres légèrement destroygyres. On en a retiré un second sesquiterpène de propriétés suivantes :

Point d'ébullition : 273-274°.

Densité à 15° : 0,930.

Pouvoir rotatoire  $\alpha_D$  : + 0°45'.

On n'a pas pu obtenir de chlorhydrate cristallisé.

On n'a pas trouvé de cadinène.

*Essence de Primevère* — Les racines du *Primula veris* L. par distillation à la vapeur d'eau donnent du camphre brut de primevère ; d'après M. H. Brunner (Schweiz. Woch. f. chem. und Pharm., 42, 1904, 305 (Sch. B., mai 1905), le produit purifié distille

à 255° et sa densité est de 1,2155, il fond à 49°. La formule est  $C^{11}H^{12}O^5$ . Par saponification on n'obtient pas de l'acide salicylique mais de l'acide m-méthoxysalicylique fondant à 140° et donnant avec le perchlorure de fer une coloration bleu-violet. Le camphre de primevère est l'éther méthylique de l'acide m-méthoxysalicylique. L'éther de synthèse est semblable au camphre de primevère.

*Essence de Santal des Indes Orientales.* — Schimmel et Cie ont eu l'occasion d'examiner plusieurs essences falsifiées (B., mai 1905). Dans l'une d'entre elles on a trouvé comme adultérant de l'huile de ricin, ses propriétés étaient les suivantes :

Densité à 15° : 0,9717.

$\alpha_D$  : — 7°43'.

Indice d'acide : 1,53.

Indice d'éthers : 42,29.

Indice d'éther après acétylation : 211,76.

Insoluble dans 10 volumes d'alcool à 70.

Soluble dans 2 volumes d'alcool à 80 par addition subséquente d'alcool, trouble, soluble en toutes proportions dans l'alcool à 90°.

L'huile extraite de l'essence par un traitement répété à l'alcool à 70 est insoluble dans l'éther de pétrole, elle avait un poids spécifique de 0,9411 à 15° et un indice d'éthers de 149,4, avec l'acide nitrique on obtient de l'acide cenanthylique.

Pour arriver aux propriétés de l'essence ci-dessus il faut ajouter en dehors de l'huile de ricin, de l'essence de Santal des Indes occidentales.

La recherche de l'huile grasse peut se faire très bien par distillation à la vapeur d'eau. Voici un tableau des propriétés des différentes parties obtenues dans cet essai (voir tableau page 205) :

*Essence du sapin de Sibérie.* — D'après M. J. Schindelmeiser (Apoth. Zeit., 19, 1904, 815) (Sch. B., mai 1905), les propriétés de cette essence sont les suivantes :

Densité à 17° : 0,911 à 0,915.

$\alpha_{D17}$  : — 29°18' à — 34°30'.

Fraction 170 à 190° : 22 à 30 0/0.

Acétate de bornyle de la fraction passant au-dessus de 190° : 19,5 à 30 0/0.

$\alpha_{D17}$  de la fraction bouillant entre 170-190° ne dépassait pas — 34°.

$\alpha_{D17}$  de la fraction du l. pinène l. camphène de — 24°13 à — 26°15'.

On a trouvé un hydrocarbure bouillant entre 174-180°.

Contrairement à ce qu'on rencontre dans les essences commerciales  $\alpha_{D17}$  de l'essence ne descend jamais



	Essence de santal des Indes Orientales pure	La même essence + 25 0/0 d'huiles de ricin	La même essence + 20 0/0 d'huile de ricin et 30 0/0 d'es- sence de santal des Indes Occi- dentales
$d_{15^{\circ}}$ . . . . .	0,9806	0,9762	0,9736
$n_D$ . . . . .	17 <sup>o</sup> ,8	14 <sup>o</sup> ,49	1 <sup>o</sup> ,38'
I. A. . . . .	4,47	4,15	3,26
I. E. . . . .	11,91	56,17	41,51
I. E. après acétylation.	203,02	233,16	186,67
Solubilité dans l'alcool.	Sol. dans env. 3,5 vol. d'alcool à 70° et plus.	Insoluble dans 10 vol. d'alcool à 70. Soluble dans 1,5 à 2 d'alcool à 80 et plus.	Insol. dans 10 vol. d'alcool à 70. Sol. dans 2 vol. à 2,5 d'alcool à 80 et plus.
Résidu de la distillation par la vapeur d'eau après 10 h. de distil- lation . . . . .	8,6 0/0	26,76 0/0	22 0/0
I. A. . . . .	3,28	2,5	3,89
I. E. . . . .	4,93	162,5	164,61
Sol. alcool à 90.	Sol. en toutes proportions.	Facilement soluble la solution diluée présente une très faible opalescence.	Soluble dans 1 à 1,5 vol. et plus.
Sol. dans l'éther de pétrole	Soluble en toutes proportions.	Solution claire au début, en diluant séparation d'huile.	Solution claire au début en diluant séparation d'huile.

au-dessous de  $-39^{\circ}40'$  et la densité au dessous de 0,918. La teneur en éther est de 35 à 42 0/0.

D'après l'auteur l'essence d'aiguille de sapin de Sibérie est falsifiée avec l'essence inférieure d'aiguille de pin Sylvestre ou l'essence de térébenthine.

La teneur en acétate de bornyle ne doit pas être inférieure à 35 0/0.

*Essence d'aiguilles de pin Sylvestre.* — Une essence retirée des faunes printanières du *Pinus Sylvestrus* L., par MM. Tröger et Beutin (*Arch. der Pharm.*, 242, 1904, 521) (*Sch. B.*, mai 1905) avait une densité à 20° de 0,871 et une teneur en éthers de 3,23 0/0, après acétylation la teneur s'est élevée à 15,1 0/0 soit 9,3 0/0 d'alcool dans l'essence brute. On a trouvé du pinène mais pas de cadinène ni de sylvestrène. En fractionnant l'essence éthérifiée on n'a pas pu obtenir des fractions renfermant plus de 53,69 0/0 d'éthers. L'alcool n'a pas pu être isolé à cause de sa facile décomposition.

*Essence de Pinus Strobus.* — Cette essence a été aussi étudiée par MM. Tröger et Beutin, elle provient de la distillation des pousses printanières du *Pinus Strobus* L. Ses propriétés sont :

Densité à 15° : 0,9012.

$m_{D20}$  : 1,48274.

Pouvoir rotatoire (200 mm.) :  $-39^{\circ}7$ .

Ether : 8,4 à 8,9 0/0.

Ether après acétylation : 15,25 0/0.

Alcool libre : 5,2 0/0.

On peut isoler le pinène gauche de la fraction bouillant de 154 à 170°.

On ne réussit pas à isoler l'alcool correspondant à l'éther.

Les auteurs arrivent à cette conclusion que la composition de l'essence d'aiguille de pin Sylvestre varie avec la saison dans laquelle les aiguilles ont été récoltées.

*Essence de térébenthine.* — M. Mac Caudless (*J. Am. ch. Soc.*, 1904, 984) donne le procédé suivant pour la recherche du pétrole même à la quantité de 5 0/0 dans l'essence de térébenthine. On prend 100 cc. d'essence auxquels on ajoute 50 cc. d'acide sulfurique concentré par petites portions, au besoin en refroidissant, puis on distille après addition de 25 cc. d'eau par entraînement à la vapeur d'eau. L'essence distillée est traitée par l'acide sulfurique fumant, on redistille, on traite à nouveau. Pour une essence de térébenthine pure ou de pin le pouvoir réfringent à 25°, obtenu avec l'appareil de Zeiss, est toujours supérieur à 30 tandis que 1 0/0 de pétrole ne donne plus que 25.

L'essence de pin dans l'essence de térébenthine, l'absence de pétrole étant constatée, se constate en distillant 100 cc. et en prenant la réfraction du premier demi cc. distillé, pour l'essence de térébenthine on obtient de 60 à 63 à 25° tandis que l'essence de pin la fait descendre au-dessous de 60. On remarque avec la falsification à l'essence de pin dans les dernières parties de la distillation une forte réfraction.



*Essences nouvelles.* — Voici quelques huiles essentielles nouvelles décrites par Schimmel et Cie, dans leurs *Bulletins* de mai et octobre 1905.

*Essence de Fagara octandra L. (Rutacées).* — Cette essence vient du Mexique, on l'obtient par distillation du bois. Voici ses propriétés :

Couleur jaune clair, odeur du linalool.

Densité à 15° : 0,922.

$\alpha_D$  : + 2°30'.

Indice d'éthers : 6,09.

Soluble dans 0,5 volume d'alcool à 90° ; trouble après addition de 1 v. 1/2.

*Essence d'Inula graveolens L. Desf.* — Plante de la famille des composés ; elle donne une essence brune à fluorescence verdâtre.

Densité à 15° : 0,9754.

$\alpha_D$  : — 36°40'.

Indice d'acide : 8,45.

Indice d'éthers : 161,3.

Indice d'éthers après acétylation : 239,38.

Soluble dans 3 à 3,5 volumes d'alcool à 70° et plus avec séparation de paraffines.

D'après l'odeur, cette essence renfermerait de l'acétate de bornyle.

*Essence de feuilles de Cupressus Lambertiana*, provenant du Midi de la France, son odeur rappelle celle de la mélisse, la solution de bisulfite sépare des composés aldéhydiques à odeur de citronellal. Ses propriétés sont :

Densité à 15° : 0,8656.

$\alpha_D$  : + 31°53'.

Indice d'acide : 1,5.

Indice d'éthers : 13,9.

Indice d'éthers après acétylation : 50,82.

Soluble avec trouble dans 9 à 10 vol. d'alcool à 80°.

Soluble dans 0,5 vol. d'alcool à 90°.

Rendement de la plante en essence : 0,1 0/0.

*Essence de feuilles de Laurus camphora*, provenant également du Midi de la France, elle rappelle l'odeur de la cardamome, le rendement en essence est de 0,52 0/0. Propriétés :

Densité à 15° : 0,9058.

$\alpha_D$  : — 26°12'.

Indice d'acide : 0,34.

Indice d'éthers : 8,82.

Indice d'éthers après acétylation : 46,9.

Soluble dans 1 vol. et plus d'alcool à 80°.

Elle distille entre 35° et 95° à 4 mm. de pression.

On y a rencontré du pinène, probablement du camphène, du cinéol et du terpinéol.

*Essence d'Amomum mala.* — Provient de la distillation des fruits avec un rendement de 0,76 0/0, elle se rapproche de l'essence de cardamome. Elle renferme du cinéol et du terpinéol. Propriétés :

Distille entre 51° et 100° à 7 mm.

Densité à 15° : 0,9016.

$\alpha_D$  : — 10°54'.

Indice d'acide : 3,5.

Indice d'éther : 1,7.

Indice d'éther après acétylation : 67,05.

Soluble avec trouble dans 1 à 1,5 vol. et plus d'alcool à 80°.

*Essence de Vétiver.* — Elle est obtenue par la distillation des racines fraîches. Sa couleur est brun-clair.

Densité à 15° : 1,0023.

$\alpha_D$  : + 33°42'.

Indice d'acide : 16,06.

Indice d'éther : 12,16.

Indice d'éther après acétylation : 142,35.

Soluble dans 1 vol. et plus d'alcool à 80°.

Cette essence provient d'Amani (Afrique orientale allemande).

*Essence de Lemougrass.* — De la même provenance.

Densité à 15° : 0,9123.

$\alpha_D$  : — 0°15'.

Aldéhydes : 60 0/0.

Soluble dans 0,8 vol. d'alcool à 80, puis se trouble par addition d'alcool.

*Baume de Hardwickia binata Roxb.* — Provient d'Hindoustan, son odeur n'est pas agréable.

Densité à 15° : 1,0024.

Indice d'acide : 96,15.

Indice d'éthers : 12,31.

Insoluble dans 10 vol. d'alcool à 80°.

Soluble dans 0,4 vol. et plus d'alcool à 90°.

Rendement en essence : 44 0/0.

Propriétés de l'essence :

Densité à 15° : 0,9062.

$\alpha_D$  : — 7°42'.

Indice d'acide : 0,85.

Indice d'éthers : 2,88.

Soluble 5 vol. d'alcool à 95°.

*Essence de Bay des îles Bermudes*, rendement 3,66 0/0.

Densité à 15° : 1,0170.

$\alpha_D$  : — 7°3'.

Teneur en phénols : 73 0/0.

Soluble dans 1,5 vol. d'alcool à 70° puis trouble.

Soluble dans 0,5 vol. et plus d'alcool à 80°.

Les phénols renferment de l'eugénol. La partie



non phénolique contient du l. phellandrène. Il ne semble pas y avoir de myrcène.

*Essence d'Artemisia annua L. (Composées).* — Couleur jaune, odeur de basilic.

Densité à 15° : 0,8912.

$\alpha_D$  : — 1°18'.

Indice d'acide : 3,8.

Indice d'éthers : 19,2.

Indice d'éthers après acétylation : 44,5.

Soluble dans 1 à 1,5 vol. d'alcool à 80°, par addition d'alcool.

Séparation de paraffines.

*Essence de Tetranthera polyantha var. citrata Nees.* — L'essence de l'écorce est jaune :

Densité à 15° : 0,8904.

$\alpha_D$  : + 10°11'.

Soluble dans 1 vol. et plus d'alcool à 80°.

Cette essence renferme des aldéhydes probablement citral et citronellal.

L'essence des feuilles est jaune :

Densité à 15° : 0,9042.

$\alpha_D$  : — 15°41'.

Soluble dans 2,5 à 3 vol. et plus d'alcool à 70°.

Elle ne contient que du citral environ 30 0/0 et du cinéol.

*Essence d'Eryngium campestre L. (Ombellifères).* — Couleur jaune, odeur rappelant la graine d'ambrette :

Densité à 15° : 0,9043.

$\alpha_D$  : — 5°42'.

$n_{D20}$  : 1,48518.

Indice d'éthers : 10,47.

Insoluble dans 10 vol. d'alcool à 80°.

Soluble dans 1 volume et plus d'alcool à 90°.

E. THEULIER.

## Le VI<sup>e</sup> Congrès international de chimie appliquée

Rome, avril-mai 1906

Lorsque, en 1894, le comité directeur des associations française et belge des chimistes de sucrerie et de distillerie, et plus spécialement MM. Dupont et Sachs eurent l'idée de réunir à Bruxelles en un congrès qui serait dorénavant périodique, les chimistes industriels des principaux pays du monde, ils ne pouvaient pas, dans leurs espoirs les plus optimistes, supposer que leur œuvre serait aussi féconde en con-

séquences utiles qu'elle l'a été. Ils ne pouvaient pas non plus prévoir l'ampleur et le développement qu'elle prendrait.

A Paris, en 1896, puis à Vienne, en 1898, puis à Paris de nouveau en 1900, le nombre des adhérents alla toujours croissant, et beaucoup d'entre eux apportèrent des travaux d'une haute importance théorique et pratique. On crut, en 1903, à Berlin, que les congrès internationaux de chimie appliquée avaient atteint leur apogée et qu'on ne verrait plus jamais réunis 2.000 chimistes représentant 16 nations. Voici que l'événement vient cependant de donner tort à ces prévisions et qu'à Rome, 2.500 adhérents, représentant l'industrie chimique de 21 nations viennent de répondre à l'appel que leur adressaient les organisateurs. C'est que nos collègues de toutes les parties du monde ont compris l'indiscutable utilité des congrès internationaux, qui réunissent des hommes que sépare la diversité des langues et des patries, créent entre eux des liens personnels de cordiale amitié, leur permettent de faire connaître et de coordonner leurs travaux épars, de se soumettre les uns aux autres leurs recherches en cours et leurs desiderata et de se réunir pour étudier en commun les grandes questions théoriques, pratiques et économiques dont la solution importe à la prospérité de notre industrie. C'est surtout que, par la force même des choses et par l'autorité que confère à tout groupement le nombre et la valeur personnelle de ses membres, les congrès se sont élevés jusqu'à devenir une sorte de parlement international de la science chimique. Les gouvernements ont compris la nécessité de tenir le plus grand compte de leurs opinions et dans maintes circonstances, les assemblées législatives ont donné force de loi aux vœux qu'ils leur soumettaient. Rien ne peut mieux donner idée du rôle important que l'on s'accorde à attribuer à leur opinion que la constatation de ce simple fait. A Rome, et pour la première fois, Leurs Majestés le roi et la reine d'Italie, ont inauguré en personne le Congrès international de chimie, présidé sa première séance et offert un dîner de cour en l'honneur des hommes que les divers gouvernements avaient envoyés pour suivre ses travaux. Par là, les Congrès de chimie se sont, si l'on peut dire, officialisés, et l'autorité qui s'attache à leurs délibérations en sera désormais accrue.

Au gré de leurs préférences personnelles et selon surtout la nature habituelle de leurs travaux, les membres du Congrès de Rome se sont répartis en 11 sec-



tions et en un certain nombre de sous-sections. Il serait trop long de donner l'énumération de tous les travaux dont ils ont donné lecture, mais il sera certainement intéressant pour nos lecteurs de leur signaler ceux qui ont résumé en un tableau d'ensemble les progrès des diverses branches chimiques ainsi que ceux qui ont apporté d'utiles contributions à leur développement.

### **Chimie analytique. — Appareils Instruments**

Le Congrès de Vienne avait nommé en 1898, sous la présidence de M. Lunge, une commission internationale permanente, chargée d'étudier les moyens de parvenir à une réglementation uniforme des méthodes d'analyse. Cette commission a présenté le résultat des travaux qu'elle a accomplis depuis le congrès de 1903.

Elle ne croit pas possible d'édicter encore des règles uniques pour le dosage de Pb, Cu, Ag, Sb, Zn ; la variété des procédés qu'emploient les divers laboratoires ne le permet pas encore. Elle laisse la question à son ordre du jour. Il en est de même du choix uniforme des réactifs ; mais elle a fixé des règles précises pour leur fabrication, et des principes pour leur pesée rigoureuse ; elle a donné des indications que tous les analystes suivront dorénavant pour la tare des récipients, pour leur graduation, pour la vérification des aréomètres et des densimètres, ainsi que pour celle des appareils de mesure volumétrique des gaz. Elle a indiqué pour l'échantillonnage des principes qu'elle s'occupera de compléter. Elle s'attachera à donner si possible pour le prochain congrès des méthodes pour l'estimation uniforme des résultats analytiques. Dans un ordre d'idées moins général, elle a coordonné les procédés de dosage de certaines substances : As (rapport de M. Thorpe), antiseptique dans les aliments (rapport de M. Linde), S dans les pyrites, (rapport de M. Lunge), matières tartriques (rapport de M. Menozzi), Mg (rapport de M. Chesneau).

M. Denigès fait connaître l'état de ses travaux personnels sur la méthode chronométrique en analyse quantitative. M. Riegler a exposé la question de l'alcalimétrie et de l'iodométrie ; M. Fenaroli, celle du dosage de l'ozone dans les huiles. M. Miloné et M. Graftian celle du dosage de  $P_2O_5$ . M. Krant a indiqué de nouveaux emplois de Ni et de Co ; M. Braunn, d'importantes méthodes pour le dosage des acides gras ; M. Lohmann, des règles pour la

vérification de  $CO_2$  du commerce ; M. Pajetta, des procédés intéressants pour l'examen des persulfates. Notre compatriote, M. Chesneau a donné une intéressante contribution à l'étude industrielle du carborundum amorphe, SiC, qui est un précieux matériau réfractaire, et M. Chevrier, une méthode élégante basée sur l'emploi de l'ammoniaque pour la séparation de Cu et Zn dans les carbonates ferriques calcinés ; les manufacturiers auront intérêt à s'inspirer des travaux de M. Gianoli pour la connaissance des caractères physiques, chimiques et commerciaux de la soie grège, moulinée ou teinte.

### **Chimie inorganique et industries qui s'y rapportent.**

M. Heller a résumé les divers procédés de fusion du verre et caractérisé les phénomènes qui les accompagnent. M. Richard a présenté un tableau complet de l'industrie des céramiques et des porcelaines. Sir William Ramsay a discuté le procédé Bichof pour la fabrication de la céruse. M. Lavalley a indiqué l'état actuel de l'industrie chimique dans la République Argentine et M. Gianoli, celui des industries italiennes qui fabriquent  $SO_4H_2$ . M. Leduc, par ses travaux sur la corrosion du ciment dans l'eau de mer, sur le plâtre et sur l'ensemble de l'industrie silico-calcaire, a donné aux fabricants le moyen de réaliser des perfectionnements importants. M. Garelli a signalé l'utilisation possible des sous-produits de fabrication des manchons du système Auer, et proposé des applications nouvelles du cerium comme décolorant et comme épurateur du gaz. M. Nasini a décrit la curieuse industrie de l'acide borique et de l'exploitation des suffioni de Toscane ; M. Christomanos a signalé une nouvelle variété de Ph blanc amorphe, et M. Mylins, les phénomènes de la dévitrification.

### **Métallurgie et mines.**

M. Saladin a donné lecture du rapport très documenté de MM. Osmont, Charpy et de lui-même sur les contributions françaises aux progrès de la métallurgie scientifique et sur l'état actuel de la grosse métallurgie en France. M. Bennett Brough a présenté un rapport analogue concernant la Grande Bretagne. Dans une étude sur les progrès récents dans la fusion du fer, M. Wedding a noté l'avenir de l'électro-sidérurgie. C'est la conclusion qui se dégage également du rapport de M. Stassano. M. Deslandes, étudiant les réactions du four Martin acide a montré que, dans leur ensemble elles dérivent de la théorie générale des équilibres chimiques. M. Truchot a donné le



détail du grillage, du lavage et de la cémentation des pyrites. M. Guillet a donné d'intéressants éclaircissements sur les emplois pratiques de la métallographie et de la micrographie chimique, puis montré l'excellence des produits de l'électro-metallurgie. M. Gasparini a donné le tableau de l'industrie italienne du cuivre et M. Rossi, parlé longuement de l'extraction du S pur par le sulfure de carbone dans les déchets de soufre. Les travaux de M. Vigoureux sur les alliages du fer et ceux de son préparateur, M. Arrivant, l'ont amené à dire, d'accord avec M. Guillet, que l'étude chimique des alliages ne peut pas être séparée de leur étude physique. M. Spirek a résumé toute la métallurgie de Hg; M. Ferraris, celle du Zn; M. Goertler enfin a résumé une nouvelle méthode de synthèse des minéraux et spécialement des pierres précieuses.

### Explosifs

Il y a quelques années encore, l'Italie était, en matière d'explosifs, entièrement tributaire de l'étranger. Elle n'importe plus aujourd'hui que des quantités insignifiantes et il faut s'attendre à la voir, bientôt peut-être, prendre sa place parmi les nations exportatrices. Ce fait est clairement démontré par le rapport de M. Villanis. Il en est de même aux Etats-Unis (rapport de M. Munroe). La question de l'instabilité de la nitro-cellulose a été traitée par M. Jacqué, qui a indiqué à la fois ses causes et les moyens à employer pour la connaître. Cette instabilité des explosifs, en général, a préoccupé grandement le congrès, qui a nommé une commission internationale, dans laquelle la France est représentée par M. Barthélemy, et qu'il a chargé de définir et d'établir, par un critérium rationnel, les principes qui doivent servir de base à des déterminations exactes de stabilité, en vue de la fabrication des explosifs modernes. M. Van Pittins a porté le résultat de ses études sur les résidus de la poudre sans fumée et la corrosion de l'âme dans les fusils et les canons. M. Roever, celui de ses recherches sur les explosifs incongelables à la nitro-glycérine. M. Kast (point de congélation et de fusion de la nitro-glycérine). M. Mommi (la balistite au charbon), M. Leroux (dynamite incongelable), M. Vender (poudre et dynamite incongelables) ont apporté d'utiles contributions à la fabrication rationnelle d'explosifs résistant à l'action du froid. Au point de vue des explosifs de sûreté, le Congrès a demandé qu'une différenciation onomastique soit faite désormais entre ceux qui sont sûrs au point de vue du transport et ceux qui le sont

par leurs qualités antigrisouteuses. Notre compatriote, M. Barthélemy, a résumé de façon claire, précise et très documentée la situation actuelle de l'industrie des substances explosives dans le monde entier.

### Industrie des produits inorganiques

MM. Ciamician et Silber ont résumé quelques-unes de leurs études sur l'action chimique de la lumière. M. Gianoli a présenté le tableau de l'industrie des matières grasses en Italie, et M. Fürgensen, parlé de l'extraction de l'huile des grignons d'olive par le sulfure et le tétra-chlorure de carbone. M. Piccinini a dit comment l'on peut fixer l'azote atmosphérique par le calcium et le baryum. Ses travaux sont l'utile complément de ceux qu'a exposés en une importante conférence M. Franck, qui fixe Az par l'acétylène. Ses industries de la soie artificielle (rapport de M. Molinari et de M. Truffi), du papier (rapport de M. Levi), du cuir et des extraits tannants (rapport de M. Lepetit) ont été exposées au point de vue surtout de leur développement actuel en Italie. M. Sabatier a donné le résumé de ses importants travaux sur la fabrication d'un nouveau gaz d'éclairage.

### Les substances colorantes et leurs applications

Contrairement à ce à quoi on aurait pu s'attendre en raison de l'importance économique de l'industrie des colorants, le nombre des communications qui la concernent a été relativement peu considérable. Par contre, leur intérêt propre a été très grand. J'ai résumé récemment ici même les principales conclusions du rapport par lequel MM. Tagliani et Caberti ont fait connaître l'état actuel de l'industrie italienne des textiles. Il faut signaler ce qu'ont dit M. Ferruccio au sujet de la teinture de la soie, M. Zacharias sur la chimie des laques, M. Noelling, sur les colorants azoïques tirant sur mordant, M. Bernthsen sur les sels et les dérivés des hydrosulfites, M. Rassow sur des nouveaux colorants au diphényl et au triphénylméthane, MM. Sisley et Barbier sur les phénosafranines symétriques et dissymétriques, M. Mueller, sur la formation des azoïques sur fibre et le rôle des corps gras pendant cette formation, l'intéressante étude historico-chimique enfin de MM. Meyer et Bonomi sur les couleurs découvertes au cours des fouilles de Pompéi.

### Industrie sucrière

Parce que les sucriers ont été comme il a été dit



plus haut, les promoteurs des congrès internationaux de chimie appliquée, il ne faut pas s'étonner qu'ils y aient gardé, par leur nombre, une place prépondérante.

Il faut tout d'abord citer le mémoire de M. Maraini sur le développement de l'industrie sucrière en Italie, industrie qui, quoique jeune, y atteint déjà une prospérité considérable.

M. Strohmer a présenté un travail sur la formation du sucre dans la betterave et fait ressortir que le sucre se forme d'abord dans les feuilles pour, de là, pénétrer dans la racine, d'où la plus grande richesse saccharine des variétés feuillues. M. Klassen a donné des détails sur la rentrée des eaux de diffusion et de presses dans le travail, afin de récupérer une partie du sucre et de l'eau, qui fait souvent défaut dans les sucreries. M. Pellet a montré que les pertes à la diffusion sont nulles, et que, dans l'ensemble du travail, les pertes indéterminées sont de plus en plus réduites. M. Trillat, étudiant la caramélisation, a montré qu'elle s'accompagne d'une production de formol. MM. Anfossi et Rossi ont indiqué un mode de traitement des sucres de bas produits pour les réintégrer dans le travail général et en obtenir de la mélasse et du sucre plus blanc. M. Dupont a demandé l'unification du poids normal des saccharimètres, en proposant l'adoption du poids de 20 gr., déjà proposé par MM. Pellet et Sidersky : cette unification serait d'une très grande importance au point de vue des transactions internationales. M. Garelli et Mlle Neppi ont étudié la valeur des témoins colorés, employés pour la détermination de l'alcalinité et montré l'exactitude des conclusions de M. Pellet en ce qui concerne l'emploi du papier neutre de tournesol sensible. M. Sachs a fait part de son travail sur les relations existant entre la richesse de la betterave, la pureté du jus de diffusion et celle des masses cuites. M. Viviani et M. Gacati ont montré un appareil pour la détermination rapide du sucre dans la betterave par le procédé Pellet. M. Dupont démontre que la quantité de sucre à l'hectare est variable, mais susceptible d'augmentation, que la culture de la betterave est possible dans le midi de la France avec un rendement de 50.000 kilos et une richesse de 15 à 16 0/0, soit près de 8.000 kilos de sucre brut et 6.000 à 6.500 kilos de sucre marchand par hectare. M. Pellet a démontré que la quantité de sucre à l'hectare est fonction de la température, et qu'en général, 1 kg. 2 à 1 kg. 5 de sucre sont formés par hectare et par degré de température pendant la durée de la végétation de la betterave ou de la canne. M. Gröger

signale les rendements d'une raffinerie en sucre, raffiné par rapport au sucre entré et montre que les pertes au raffinage se réduisent de plus en plus.

M. Andrlick a fait des études sur les différentes matières azotées, que renferme la mélasse ; son mémoire mentionne, contrairement à ce que l'on supposait, l'utilisation et l'assimilation des substances azotées, glutamides et aspartiques à peu près comme l'azote albuminoïde ; la mélasse aurait donc une valeur alimentaire plus grande qu'on ne l'admettait généralement. M. Pellet a parlé sur le dosage du sucre dans la betterave ; MM. Viviani et Galeotti ont montré que les méthodes de Pellet sont les seules à recommander dans la pratique, et la section a été d'avis que seules les méthodes aqueuses à froid ou à chaud, dues à Pellet, doivent être employées pour l'analyse de la betterave, sous quelque forme qu'on la divise : morceaux, hachures, cossettes, etc. Voilà donc une question résolue après 19 ans de discussion. M. Barbet a présenté un mémoire sur l'unification de la colorimétrie et proposé comme base la dissolution d'I : 1 gr. I en solution dans 1 litre H<sub>2</sub>O examiné sous 1 cm d'épaisseur représente une colorie. M. Descamps a étudié l'introduction des hydrosulfites cristallisés. M. Vivier a examiné et fixé le mécanisme de la fumure minérale de la betterave à sucre ; ses conclusions s'accordent avec celles de MM. Vuallart et Pellet, qui ont déterminé la quantité de matières minérales et azotées, absorbées par la betterave considérée comme végétal complet au cours de sa végétation.

### Fécule, amidon et dérivés

Peu de communications dans cette section. A citer celles de MM. Sesti sur la culture grainière en général, Tusini sur une méthode nouvelle permettant de déterminer la valeur de la farine en vue de la panification, Graper, Pasqualini et Cavazza sur une patate donnant un rendement élevé en fécule. Mais l'attention doit se porter surtout sur un important mémoire de M. Effront, présenté sous ce titre « l'état intermédiaire entre la substance organisée et la substance organique. L'auteur fait remarquer que les spores des bactéries, ainsi que certaines autres cellules végétales, peuvent être amenées par l'action de la température ou par celle d'antiseptiques divers dans un état tout particulier, état dans lequel elles perdent les propriétés caractéristiques des cellules vivantes, tout en conservant une activité spéciale très prononcée. C'est ainsi que les spores du *bacillus subtilis*, amenées par la chaleur ou les antiseptiques



à une stérilité complète, continuent à sécréter des enzymes; propriété qu'ils peuvent conserver très longtemps et qui ne se détruit qu'à des températures excessivement hautes ou par l'action d'antiseptiques à des doses infiniment supérieures à celles que l'on emploie pour la stérilisation dans la pratique courante.

### Oenologie.

M. Guillaume a apporté un procédé nouveau d'épuration finale des alcools, et M. Vasseux a montré que le traitement des vinasses de distillerie et des eaux de sucraterie permet la récupération de l'azote après enlèvement de la potasse. M. Périssé a présenté un rapport général sur l'alcool dénaturé moteur; MM. Duchemin et Carol ont étudié l'attaque des lampes et des réchauds fonctionnant à l'alcool dénaturé. M. Stevens a étudié la théorie générale des fermentations et M. Slot, leur mécanisme dans les pays très chauds et spécialement dans l'Afrique du Sud. La vinification avec  $\text{SO}^2$  a été examinée par MM. Paris et Mensio; celle avec  $\text{AgFl}$  par M. Buffa; M. Monti a dit des choses intéressantes sur la concentration par le froid et le rapport de M. Barbet a établi que seule, l'industrialisation intégrale permettra de réaliser dans la fermentation vinique les perfectionnements considérables que la science théorique permet d'y appliquer. M. Trillat a fait une communication sur les réactions chimiques qui accompagnent le phénomène du vieillissement des vins ainsi que certaines de leurs altérations. Il a démontré que, sous diverses influences, et notamment sous celles de certaines bactéries, l'alcool est oxydé en aldéhyde acétique qui se résinifie en donnant une substance excessivement amère par sa combinaison avec les éléments minéraux du vin. La maladie de l'amertume serait donc due à une action secondaire. L'extraction de la glycérine contenue dans les vinasses de distillerie a été étudiée par M. Barbet; le dosage des matières fermentescibles des grains, par MM. Boidin et de Lavallée; l'homogénéité des moûts en fermentation, par MM. Dejonghe et Canteleu-Lambert; l'action des rayons Roentgen sur les ferments alcooliques par MM. Prandi et Sostegni. M. Sani a fixé certains des phénomènes qui accompagnent le vieillissement des vins, et M. Wiley, les effets du vieillissement sur le brandy et le whisky.

En ce qui concerne les analyses œnologiques et alcooliques, de nombreux mémoires ont été présentés; on ne peut signaler que les principaux: dosage de la glycérine dans les vins (M. Trillat et

M. Billon); le rapport alcool glycérine dans les vins (M. Mathieu); le dosage des aldéhydes dans les alcools au moyen de l'hydroquinone et du colorimètre métrique (M. Barbet); dosage des tanins (M. Bertossi), de  $\text{SO}$  dans les vins (M. Mathieu), de  $\text{SO}^2$  dans les bières (M. Plancher), etc., etc. Il faut accorder une mention spéciale aux importants rapports par quoi M. Roch a prouvé la nécessité d'unifier les méthodes d'analyse des alcools et des eaux-de-vie, et M. Barbet, établi l'urgence d'unifier le dosage des principaux éléments étrangers qui y sont contenus. Les experts enfin liront avec fruit les conseils qu'a donnés M. Vétéris sur l'interprétation des résultats d'analyse dans le but d'estimer la pureté et la non-sophistication des vins.

(A suivre).

FRANCIS MARRE.

## REVUE DES PÉRIODIQUES FRANÇAIS & ÉTRANGERS

**Sur la préparation du lait concentré**, par M. F. KRULL  
(*Bull. Soc. Chim.*, t. XXXVI, p. 751, 1906).

L'appareil employé est composé de deux cylindres en bois disposés parallèlement et séparés par un intervalle de 1 à 2 mm. Un tuyau repartit le lait sur les deux cylindres, faisant 7 tours à la minute et chauffés par de la vapeur à 3 atmosphères. Avec des cylindres de 1 m. 50 de long et 0 m. 80 de diamètre, on concentre 400 litres de lait à l'heure, en dépensant 450 kilos de vapeur.

Voici la composition du produit obtenu :

Beurre. . . . .	29,20 0/0
Sucre de lait. . .	36,48 0/0
Caséine. . . . .	26,92 0/0
Sels. . . . .	6 0/0
Eau. . . . .	1,40 0/0

Ch. C.

**L'odeur des pétroles**, par M. J. GIRARD (*Le Journal du Pétrole*, p. 293, juillet 1906).

Examen du brevet Ch. Henry pour la désodorisation des huiles légères. Emploi du plombite de potasse (agiter pendant une heure 100 kilos de pétrole, 1 k. 500 de litharge, 9 kilos de potasse et 20 litres d'eau; laver plusieurs fois). Description d'une méthode d'oxydation par porosité.

Ch. C.

**Albumine du sang** (*Le Moniteur de la teinture*, p. 197, juillet 1906).

Note sur l'usage de l'albumine du sang de bœuf dans l'impression. La puissance de fixation de l'albumine du sang est donnée comme moitié plus grande que celle de l'albumine d'œuf. Description de son emploi pour fixer le bleu d'outremer.

Ch. C.



**Sur l'essence de rue**, par M. H. CARETTE (*Journal de Pharmacie et de Chimie*, p. 58, juillet 1906).

Examen d'une essence de rue d'Orléansville. Contient en majeure partie de la méthylnonylcétone pour l'essence dite de rue d'été. L'essence dite de rue d'hiver a des propriétés différentes, elle ne se solidifie que vers  $-18^{\circ}$ . Il n'y a que peu de méthylnonylcétone, et surtout de la méthylheptylcétone.

CH. C.

**Sur le dosage du chlorure de sodium dans les jaunes d'œufs**, par MM. L. et J. GADAIS (*Annales de Chimie analytique*, p. 249, juillet 1906).

Peser 1 gr. de jaune, couvrir de 12 gr. de  $\text{NO}^3\text{Na}$ , puis ajouter 2 gouttes de soude N/10, chauffer modérément. L'opération terminée (dans une capsule de 70 mm), remplir à moitié d'eau après refroidissement, transvaser, laver plusieurs fois, neutraliser par  $\text{NO}^3\text{H}$  et titrer au nitrate d'argent N/10.

CH. C.

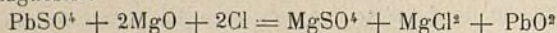
**Le haricot à acide cyanhydrique**, par M. L. GUIGNARD (*Revue de viticulture*, 5 juillet 1906).

Etude historique, botanique et chimique de ce haricot particulier. L'article est accompagné d'une très belle planche en couleurs.

CH. C.

**Nouveau procédé de préparation du peroxyde de plomb**, par MM. FRIEDRICH, MALLET et GUYE (*Moniteur Scientifique*, p. 514, juillet 1906).

Procédé basé sur l'utilisation du sulfate de plomb. Action du chlore sur le sulfate de plomb en présence de magnésie :



On emploie le sulfate neutre ou basique. On baratte pour 5 kg. de  $\text{SO}_4\text{Pb}$ , avec :

Eau . . . . .	13 litres
MgO . . . . .	1 k. 200
Cl . . . . .	1 k. 2

Le peroxyde brut obtenu contient au moins 90 0/0 de  $\text{PbO}_2$ . Purifié par traitement à la soude et à l'acide, sa richesse monte à 97 0/0.

CH. C.

**Le principe odorant du musc naturel**, par HEINRICH WALBAUM (*Journal für prakt. Chemie*, 73. 488).

L'auteur a soumis du musc naturel à un entraînement prolongé à la vapeur d'eau ; l'eau de distillation a été salée et extraite à l'éther ; par évaporation de ce dissolvant on a obtenu 1,4 0/0 d'un produit brun foncé à odeur de musc très impur.

Par distillation fractionnée dans le vide, environ la moitié passe à  $200-210^{\circ}$  sous 9 mm. ; cette portion jaune brunâtre, épaisse, possède une odeur de musc pas encore très fine ; l'action de la potasse alcoolique bouillante n'en modifie pas l'odeur.

Cette fraction contient encore de l'azote et du soufre ; le bisulfite de soude ne s'y combine pas ; elle ne se colore pas en rouge.

Ce produit donne une semicarbazone bien cristallisée.

Par chauffage avec  $\text{SO}^4\text{H}^2$  cette semicarbazone fournit une odeur pure de musc très intense.

Le principe odorant du musc est donc constitué par une cétone.

Cette cétone, préparée à l'aide du musc tonkin, a été dénommée muskone par l'auteur ; elle bout à  $142-143^{\circ}$  sous 2 mm. ; à  $327-330^{\circ}$  sous 756 mm. ; par distillation sous pression atmosphérique il se forme des produits de décomposition.

Son poids moléculaire lui donne la constitution  $\text{C}^{16}\text{H}^{30}\text{O}$ .

Cette cétone est peu soluble dans l'eau, facilement dans l'alcool.

Elle possède une très forte et très agréable odeur de musc.

La muskone partage avec l'ionone la propriété de fatiguer rapidement les nerfs olfactifs. On ne perçoit donc que pendant un temps très court l'odeur de la muskone.

Les parties bouillant à  $65-160^{\circ}$  sous 7 mm. qui accompagnent la muskone, possèdent une odeur suffocante et répugnante qui n'empêche du reste pas l'odeur musquée de se manifester dans l'essence éthérée de musc.

Cette fraction n'est pas encore complètement étudiée, elle paraît être un dérivé du pyrrol.

Il est donc maintenant hors de doute qu'il n'y a aucune similitude de composition chimique entre le musc naturel et le musc artificiel.

J. D.

**Les éléments de la construction chimique** (*Chem. Eng.*, janvier 1906).

**Bois.** — Lorsque du bois doit être placé près d'une surface chaude, il faut l'employer bien sec pour des raisons évidentes.

Le pitchpin est généralement la variété de bois la plus convenable à disposer aux endroits exposés aux fumées étant donnée l'action protectrice de la résine.

Le bois de cyprès est le meilleur pour les réservoirs étant donné sa faible dilatation et son peu de retrait, sa fibre droite, et le peu de couleur ou d'odeur qu'il abandonne aux liquides.

Suit une table donnant pour la plupart des bois le poids par pied cube, la résistance à la flexion, à l'écrasement, etc., etc.

**Fonte, fer et acier.** — Bien que le fer soit attaqué par la plupart des acides, il est fréquemment employé pour la fabrication des réservoirs à cause de son bon marché.

La fonte est beaucoup moins attaquable que le fer par les acides et, même à haute température, résiste bien aux composés soufrés et alcalins.

L'acide sulfurique peut être contenu dans des récipients en fer si sa densité ne dépasse pas 1,7 et s'il est froid. De l'acide plus concentré peut être renfermé et même chauffé dans des récipients de fonte.

La résistance de l'acier à la corrosion par les acides est fonction et augmente avec la proportion de carbone com-



biné. Deux recherches sur l'action de substances variées sur les métaux ont été réalisées en pesant des feuilles polies, les plongeant dans les solutions à température convenable, puis après séjour les enlevant, nettoyant et pesant. La perte de poids indiquait la corrosion.

**Cuivre.** — Il sert en distillerie pour les condenseurs et digesteurs à cause de sa conductibilité, de sa malléabilité et sa ténacité. Le principal agent à éviter est l'ammoniaque liquide ou en vapeurs ainsi que celles des acides minéraux. Les acides nitrique, sulfurique et chlorhydrique attaquent le cuivre alors que les acides minéraux faibles ont peu ou pas d'action sur lui. Le métal des canons et le bronze au manganèse constituent d'importants alliages de cuivre qui résistent à l'acide sulfurique dilué et sont d'une application importante pour les pompes à acides, etc.

**Plomb.** — Il est surtout employé à cause de sa résistance à l'action des acides et sa ductilité. Il est fort peu attaqué par l'acide sulfurique de densité inférieure à 1,7; aussi est-il choisi pour construire les chambres à acides et les tours dénitrantes ou à récupération des produits niteux (Glovers et Gay-Lussac). On en fait usage dans les chaudières à concentration, mais dès que la densité de l'acide sulfurique dépasse 1,7 la fonte est préférable.

Les soudures se font par fusion des surfaces à unir au moyen du chalumeau à hydrogène. Quand il y a pression sur des parois en plomb, on les protège extérieurement avec du bois ou un métal résistant. La tuyauterie de plomb convient à beaucoup d'usages chimiques mais doit être protégée contre les chocs ou actions mécaniques.

L'étain a beaucoup d'applications pour des serpentins de condensation et le doublage du cuivre.

**Aluminium.** — Ce métal a des propriétés analogues à celles du cuivre comme résistance aux acides organiques. Il sert notamment pour les serpentins et la tuyauterie dans les manufactures d'acide acétique.

Une table donnant les diverses propriétés physiques (densité, conductibilité de la chaleur et l'électricité, etc.), ainsi que le prix des métaux les plus importants, est donnée.

**Grès.** — Son inattaquabilité aux acides le fait souvent choisir pour les contenir surtout dans le cas de l'acide chlorhydrique. Le fer recouvert de porcelaine a aussi des emplois. On emploie des grès à densité élevée et l'ardoise.

L. P.

#### Le prix des minerais rares (Eng. Min., janv. 1906).

	Prix de la tonne
Minerais de vanadium à 3 à 5 O/O $V_2O_5$ . . .	500 doll.
— tungstène, 70 O/O $WO_3$ . . .	280 »
— molybdène, 90-95 O/O $MoS_2$ . . .	450 »
— tantale, 22 O/O $Ta_2O_5$ . . .	440 »
— uranium cornatite, 3 à 5 O/O $U_3O_8$ . . .	400 »
— pitchblende, 50 O/O $U_3O_8$ . . .	1.500 »

L'emploi de ces métaux rares a lieu dans des aciers spéciaux et s'est développé rapidement.

L. P.

**L' « Oxyliquit »**, par SIEDER (*Zeitschr. ges. Schiess. u. Sprengstoffwesen*, 1906, p. 87).

Au commencement de l'année 1897 Linde constata qu'un mélange d'air liquide et de charbon de bois en poudre constitue un explosif brûlant au contact d'un corps en ignition à la façon du coton-poudre et détonant par une amorce de fulminate, avec une puissance explosive considérable.

Cet explosif fut protégé par un brevet allemand en 1898 et déjà à la fin de 1897. Il était déposé sous le nom d'« oxyliquit ».

C'est le meilleur marché des explosifs connus et il est surtout extrêmement intéressant comme explosif de grande masse.

En effet, si l'on admet que le kilogramme d'air liquide revient par le procédé Linde à 10 pfennig, le prix de 1 kilo d'oxyliquit préparé au kieselguhr (terre d'infusoires) et au pétrole ressort à :

500 gr. oxygène liquide. . .	15 pfennig
300 gr. kieselguhr . . . . .	4 »
200 gr. huile de pétrole. . .	7 »
Emballage. . . . .	9 »
1 kilo oxyliquit . . . . .	35 pfennig
	= 0 fr. 44

On a admis dans ce calcul qu'il fallait 1 k. 500 d'air liquide pour obtenir 0 k. 500 d'oxygène disponible.

Comme on le voit l'oxyliquit est appelé à un très grand avenir. On peut l'employer avec des trous de mine jusqu'à 4 cm. de diamètre. J. D.

#### Un essai des propriétés siccatives de vernis à l'huile de lin basé sur la capillarité (*The oil and colourmans Journal*, 23 juin 1906).

La méthode Steensdrup établit une relation entre les propriétés siccatives des vernis à l'huile de lin et la hauteur à laquelle il s'élève par l'action capillaire dans une bande de papier buvard. Plus le vernis s'oxyde rapidement moins il monte haut, étant donné qu'il ne s'élève plus quand il a atteint un certain degré d'oxydation.

L'appareil se compose d'une boîte de 12 pouces de haut, 4 de large et 20 de long, dont deux faces opposées sont en verre pour permettre l'examen.

Les vernis à essayer sont mis dans de petites cuvettes. Les morceaux de papier buvard ont un peu moins d'un pouce de large et huit de long, ils plongent d'un cinquième de pouce dans les vernis, naturellement on doit toujours employer la même espèce de papier et prendre les bandes dans la même direction d'une feuille. Pour l'essai on les épingle sur le rebord d'une petite plaque de liège de façon à les amener exactement au-dessus des échantillons de vernis et à les plonger en même temps.

Quand on examine des vernis commerciaux, étant donné que la consistance joue un rôle puisqu'un vernis peu dense s'élève plus vite qu'un plus épais, on doit faire un essai au viscosimètre. Par contre, il n'est pas indispensable, quand



on opère avec des échantillons obtenus avec la même huile et ayant même température.

L. P.

**Le graphite dans l'Inde** (*The oil and colourmans Journal*, 23 juin 1906).

On annonce la découverte d'importantes quantités de graphite à Seethareddipadu, en territoire anglais, à 70 milles de Godavery, une des principales firmes européennes de Madras aurait envoyé un expert en faire l'examen. Une découverte analogue aurait été faite au bas de la colline Sise entre Perakoonda dans l'Etat du Nizan et la rivière Godavery. Des mines de graphite sont également exploitées à 89 milles environ de Godavery.

L. P.

**Le personnel ouvrier à la Badische Anilin et Soda Fabrik** (*Jahresbericht der Königl. Bayerischen Fabrik und Gewerbe Inspektoren für 1905*).

D'après le document ci-dessus la Badische occupait, en 1904, 7.251 ouvriers auxquels elle a payé pour l'année 9.112.732 marks.

Le salaire moyen journalier en marks dans les dix dernières années a été de :

1895 : 3 M. 38; 1896 : 3 M. 46; 1897 : 3 M. 54; 1898 : 3 M. 76; 1899 : 3 M. 91; 1900 : 4 M.; 1901 : 3 M. 95; 1902 : 3 M. 93; 1903 : 3 M. 98; 1904 : 4 M. 01.

La classification du personnel d'après l'ancienneté à l'usine s'établit comme suit :

Jusqu'à 5 ans. . . . .	3.623 ouvriers
6 à 10 » . . . . .	1.466 »
11 à 15 » . . . . .	883 »
16 à 20 » . . . . .	617 »
21 à 25 » . . . . .	416 »
26 à 30 » . . . . .	166 »
31 à 35 » . . . . .	54 »
36 à 40 » . . . . .	25 »
au-dessus de 40 » . . . . .	1 »

Total. . . . . 7.251 ouvriers

La classification d'après l'âge est la suivante :

14 à 16 ans. . . . .	325 ouvriers
16 à 21 » . . . . .	883 »
21 à 25 » . . . . .	938 »
25 à 30 » . . . . .	1.591 »
30 à 35 » . . . . .	1.390 »
35 à 40 » . . . . .	884 »
40 à 45 » . . . . .	565 »
45 à 50 » . . . . .	323 »
50 à 55 » . . . . .	180 »
55 à 60 » . . . . .	100 »
60 à 65 » . . . . .	51 »
65 à 70 » . . . . .	16 »
au-dessus de 70 » . . . . .	5 »

Sur la quantité totale des ouvriers, 66 0/0 reçoivent un salaire hebdomadaire moyen de 18 à 24 marks, soit 900 à 1.200 marks pour l'année.

La journée de travail normale est de 10 heures, mais

pour les chauffeurs, machinistes ou autres ouvriers conduisant des appareils qui ne peuvent être abandonnés dans les heures de repas, ce temps peut être de 11 et même 12 heures.

La société alloue également en fin d'année des gratifications ou primes pour le travail, dont le chiffre s'est monté en 1904 à 45.625 marks pour 934 ouvriers.

L. P.

**La production du brome en 1904** (*J. Franklin Inst.*, janvier 1906).

En Amérique le brome s'extrait principalement des salines du Michigan et dans diverses autres contrées.

Il est obtenu par traitement des liqueurs résiduelles et eaux mères provenant des manufactures de sel. Une fois qu'elles ont été traitées par l'acide sulfurique en vue de donner naissance à l'acide bromhydrique on procède à une oxydation par le chlorate de potasse ou le manganèse qui met le brome en liberté.

En 1904 il a été produit 897.100 livres d'une valeur de 269.130 dollars.

L. P.





## DEUXIÈME PARTIE

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

## 360.875. — Production du monoxyde de silicium

PAR M. HENRI NOEL POTTER

La présente invention est relative à la fabrication d'un nouveau composé de silicium et d'oxygène, d'une grande importance théorique et pratique, notamment du monoxyde de silicium exprimé par la formule  $\text{SiO}$ .

En essayant de fondre le bioxyde de silicium sur une tige de graphite chauffée par le passage du courant électrique, le demandeur a trouvé que, quand cette opération avait lieu dans une chambre dont on avait en partie enlevé l'air, et que la température était assez élevée, les parties exposées de l'intérieur de la chambre étaient recouvertes d'une poudre brune d'une extrême finesse que le demandeur sait maintenant être du monoxyde de silicium brut. Il a trouvé ensuite que le rendement pouvait être augmenté en entourant la tige d'un mélange de bioxyde de silicium et de carbone dans la proportion nécessaire à la réduction partielle du bioxyde de silicium à savoir: douze parties (12) de carbone pour 60 et quatre dixièmes (60,4) parties de bioxyde de silicium. Le noyau lui-même étant capable de fournir du carbone on a trouvé qu'il est avantageux d'employer un excès de bioxyde de silicium, et en pratique on a employé douze (12) parties de carbone pour soixante-cinq (65) parties de bioxyde de silicium.

Il a été en outre constaté qu'il n'est pas nécessaire d'opérer sous une pression réduite, mais que le monoxyde de silicium est également produit sous la pression atmosphérique ordinaire dans une atmosphère quelconque qui est incapable de le détruire. Il a été également constaté que le même résultat peut s'obtenir en commençant avec des mélanges de bioxyde de silicium et de carbure de silicium, ou de

bioxyde de silicium et de la substance complexe connue sous le nom de carborundum, qui actuellement est supposée être un mélange de carbure de silicium, de silice, de carbone et d'oxycarbures de silicium de composition inconnue, exprimé par la formule générale  $\text{Si}_x\text{C}_y\text{O}_z$ . Les rapports de mélange, lorsqu'on emploie le carbure de silicium ou le carborundum doivent être déterminés par l'analyse et sont tels que la proportion de carbone combiné et de carbone libre présent est juste suffisante pour réduire partiellement le bioxyde de silicium. Au cas où la quantité de carbone en présence est légèrement en excès, la réduction se traduira en général par la production de silicium métallique en outre du monoxyde de silicium.

Il semble que les deux atomes d'oxygène dans la molécule de bioxyde de silicium ne sont pas unis à l'élément métallique avec la même force, et d'une manière analogue au bioxyde de carbone, il est apparemment possible d'éliminer le premier atome d'oxygène avec production de monoxyde à une température plus basse que celle qui est nécessaire pour éliminer le deuxième atome d'oxygène du monoxyde, pour produire l'élément. Il y a en conséquence une tendance inhérente à la production du monoxyde, et par là au maintien de la charge à une température trop basse pour l'élimination du deuxième atome d'oxygène, la réduction du monoxyde s'opérant probablement à une température plus élevée. En conséquence, toutes les fois que par un moyen quelconque, le monoxyde est éliminé du champ de réaction à mesure qu'il est formé, il y a plutôt tendance à continuer la production du monoxyde, que d'un produit de réduction complète. Le monoxyde de silicium produit de cette manière se présente d'une poudre amorphe d'une remarquable finesse, aucune particule individuelle n'étant perceptible par les essais ordinaires. L'extrême finesse se remarque aussi par ce fait qu'une grande partie de la poudre reste pendant des semaines en suspension dans l'eau. La matière produite de la manière susdécrite contient

(1) La publication in extenso des Brevets d'invention d'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.



d'habitude une quantité faible mais variable d'impuretés consistant en carbone, bioxyde de silicium, carbure de silicium et traces de composés de fer et d'aluminium dérivant des impuretés contenues dans la matière première. Un échantillon spécialement pur fabriqué avec un choix soigné de silice et de carbone employés pour la réduction, et l'emploi d'un conducteur de chaleur en graphite très pur d'Acheson agissant dans un vide partiel dont l'atmosphère restante consistait en hydrogène, ont donné une matière de la composition suivante :

SiO <sub>2</sub> . . . . .	91,28 0/0	38
SiO <sub>2</sub> . . . . .	3,42	100
SiC . . . . .	1,03	10
C . . . . .	2,54	10
un composé de fer pris pour être :		
FeSi <sub>2</sub> . . . . .	0,80	10
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	0,93	10
	100,00	10

Le monoxyde de silicium se distingue chimiquement du bioxyde de silicium en ce qu'il est remarquablement plus soluble dans l'acide fluorhydrique et remarquablement moins soluble dans les alcalis caustiques dilués.

Il se distingue aussi du bioxyde de silicium en ce qu'il brûle si on le chauffe en présence d'oxygène, et il est plus perméable aux rayons Roentgen. A l'état de division extrêmement fine il brûle aussi à l'air, la combustion progressant petit à petit à travers la masse.

La matière diffère du silicium original par sa faible pesanteur spécifique et par une augmentation de poids d'environ 36 0/0 lorsqu'il est converti en bioxyde de silicium, tandis que le silicium métallique augmente approximativement de 113 0/0.

En conséquence, il est évident que cette matière peut facilement se distinguer des autres. Il est possible de déterminer quantitativement l'augmentation de poids d'un échantillon donné par oxydation de SiO en SiO<sub>2</sub>, soit par oxydation directe, soit par dissolution dans des alcalis caustiques et reprécipitation par l'acide chlorhydrique, en prenant les précautions ordinaires. Des analyses répétées ont montré que l'augmentation de poids est bien de 1 0/0 de celle nécessitée par les considérations théoriques.

En outre de l'importance théorique de cette découverte, la manière elle-même est d'une grande importance pratique, car c'est un mordant d'une dureté et d'une finesse telles qu'elle a une grande valeur comme poudre à polir les métaux.

Le volume de cette poudre est aussi extrêmement

grand par rapport à son poids, sa densité apparente étant d'environ 0,04, de sorte qu'un mètre cube pèse environ 31 kilogrammes.

Sa véritable pesanteur spécifique est d'environ 2,24 et il est par suite évident qu'une très grande quantité d'air est enfermée entre les particules de poudre. Pour cette raison la poudre est une matière non conductrice de la chaleur à un très haut degré, la meilleure en réalité, de toutes les substances minérales connues par le demandeur. A cause de sa couleur agréable et de son extrême finesse, elle constitue une matière colorante de valeur pour la peinture, soit seule ou en combinaison avec d'autres couleurs. La matière peut aussi être comprimée en briquettes et être cuite en une masse compacte solide, soit seule ou en combinaison avec l'alumine, la magnésie ou d'autres substances pour former des meules ou pierres à affûter ou user ou pour tout autre usage.

Le demandeur a également découvert une forme vitreuse de la même matière qui a la même pesanteur spécifique et les mêmes caractères chimiques, et une dureté suffisante pour mordre le verre. Sous la forme vitreuse il est facile de montrer que la matière est non conductrice de l'électricité, ce qui la distingue du silicium métallique en cristaux.

La forme vitreuse se présente parfois adhérente à la charge dans la mise en pratique du procédé sus-décrit, et l'invention objet de cette demande est destinée à couvrir les deux formes de cette substance.

### 361.154. — Procédé de fabrication d'un savon sec à base de colophane et de soude.

PAR MARCEL DOUXAMI

Le procédé qui fait l'objet de cette invention a pour but la fabrication d'un savon sec à base de colophane et de soude, entièrement soluble dans l'eau et propre à servir à l'encolage des papiers selon la méthode habituellement employée dans les papeteries avec les savons ordinaires de résine, ainsi qu'à tous les emplois auxquels servent habituellement ces savons.

Ce nouveau produit est obtenu en procédant de la manière suivante : dans une chaudière en fonte ou en tôle chauffée directement, on fond doucement 100 parties de colophane (brai résiduel provenant de la distillation de l'essence de térébenthine). Lorsque la fusion est complète, on ajoute, par petites quantités, en remuant constamment la masse en



fusion, 20 à 25 parties de carbonate de soude genre Solvay. Il se produit un vif dégagement d'acide carbonique et de vapeur d'eau.

Lorsque tout le carbonate de soude a été ajouté, on continue de chauffer en brassant continuellement la masse fondue. Celle-ci s'épaissit peu à peu et la réaction est terminée lorsque la masse ne peut plus être brassée que difficilement. On tire alors le feu du foyer et on laisse refroidir. On obtient ainsi un corps jaunâtre, très cassant, entièrement soluble dans l'eau, contenant un léger excès de carbonate de soude, et précipitant les solutions d'alun et de sulfate d'alumine.

Dans cette opération, le mélange d'acides en  $C^{20}H^{30}O_2$  qui constituent la colophane se sont combinés à la soude du carbonate en donnant un mélange de pinate, sylvate, etc., de sodium solubles dans l'eau.

### 360.895. — Procédé de traitement de la kératine.

Par M. JULIUS HOFMEIER

Les kératines, telles que la corne, les poiles, etc., présentent une grande résistance aux dissolvants de l'albumine et aux réactifs chimiques en général. Non décomposées elles ne sont pas solubles dans les alcalis, et dans quelques cas solubles à une dilution telle que la préparation de kératine soluble est très coûteuse et impraticable pour les usages techniques.

Le présent procédé a pour but de donner aux kératines la propriété de se gonfler et de devenir très solubles dans les solutions alcalines étendues, même à température ordinaire. Le procédé consiste à traiter les kératines, telles que la corne, les poils, etc., pendant longtemps et à température pas trop élevée, par des acides dilués, de préférence l'acide chlorhydrique, puis par des matières à réaction alcaline (telles que les alcalins, les alcalino-terreux, l'ammoniaque sous pression), de préférence une solution d'alcali, tandis qu'on ajoute des substances oxydantes. On ne peut continuer le traitement par les matières alcalines que jusqu'à ce que la masse gonfle, et l'on obtient alors par pression un produit final corné homogène ou bien on laisse se poursuivre l'action des matières alcalines jusqu'à complète dissolution, après quoi l'on évapore la solution neutralisée (par l'acide carbonique) et obtient un produit final ayant des propriétés analogues à celles de la caséine.

### Exemples :

I. Sur 100 kilogrammes de déchets de corne (ou de poils) on verse 200 kilogrammes d'acide chlorhydrique brut étendu (à environ 15 0/0) et laisse reposer environ 10 jours à température ordinaire. Après avoir exprimé l'acide et lavé le résidu à l'eau, ce dernier est mélangé à 100 kilogrammes de solution de soude à teneur de 6 0/0 de soude caustique, et on laisse reposer 24 heures à température ordinaire. Après addition de 2 kilogrammes de permanganate de potassium (dissous dans l'eau), on laisse encore reposer 12 heures, puis on lave et ensuite comprime en plaques sous une pression de 400 atmosphères. Le produit obtenu peut être additionné des matières les plus diverses pour augmenter son volume, et aussi être durci par le traitement au moyen de formaldéhyde.

II. Les déchets de corne ou poils traités comme dans l'exemple I, par l'acide chlorhydrique, sont mis en présence d'une solution de soude, à température ordinaire, jusqu'à complète dissolution, on injecte ensuite de l'acide carbonique, puis après décantation, et au besoin filtration, la solution est mise à évaporer. Pour obtenir un produit final clair, on emploie un oxydant tel que l'eau oxygénée ou le permanganate.

Le produit final obtenu peut être employé comme la caséine, et au besoin être rendu insoluble dans l'eau par le traitement au moyen de formaldéhyde.

### 360.912. — Celluloïd ininflammable et son procédé de fabrication.

Par MM. HIPPOLYTE LAGNEAU, EMILE-JULES NEBEL et MARIE-EMMANUEL VIGNES

La présente invention a pour objet un celluloïd ininflammable et néanmoins complètement transparent.

Le procédé de fabrication consiste essentiellement à prendre un sel pouvant résister à l'action de la chaleur, soluble en grande quantité dans l'eau ou dans un dissolvant de la nitrocellulose, et à mélanger la solution du sel avec la dissolution de nitrocellulose. Ce sel, après évaporation du dissolvant par cylindrage, recristallise en enrobant les particules de celluloïd formé et donne une masse de celluloïd ininflammable et transparent.

En particulier, le sel résistant à l'action de la chaleur peut être du sulfate de magnésie, très soluble dans l'eau, et alors la nitrocellulose est dissoute dans l'acétate d'amyle.



Le mode opératoire est le suivant :

On prépare une solution sursaturée de sulfate de magnésie dans l'eau. Cette solution est versée dans un récipient *ad hoc* et l'on y ajoute de l'acétate d'amyle dans la proportion de 2,5 parties pour 4 parties de la solution de sulfure et une partie de camphre qui se dissout dans l'acétate. L'acétate surnage au-dessus de la solution de sulfate. On incorpore à l'acétate une partie de nitrocellulose qui se dissout au bout d'un certain temps dans le mélange d'acétate d'amyle et de camphre. La solution ainsi obtenue continue à surnager au-dessus de la solution de sulfate de magnésie.

En laissant reposer le tout pendant un certain temps, la nitrocellulose, le camphre et l'acétate d'amyle forment, à la surface du bain, une sorte de collodion de consistance d'huile lourde; à ce moment, on malaxe la masse de collodion avec le sulfate jusqu'à homogénéité complète.

La pâte ainsi obtenue est alors passée entre des cylindres chauffés et se transforme en feuilles de celluloid qu'on utilise de la manière ordinaire.

Au lieu d'opérer comme il vient d'être décrit, il est possible de faire séparément, d'une part la solution de sulfate de magnésium, d'autre part la dissolution de la nitrocellulose et du camphre dans l'acétate d'amyle et de mélanger ensuite les deux solutions; mais le résultat est moins bon parce que, si les deux solutions sont faites dans le même vase, l'élévation de température due aux réactions facilite la pénétration du sulfate à l'intérieur du collodion.

Le sulfate de magnésie est employé de préférence, mais il peut être remplacé par des sulfates de chrome ou d'urane et par les sels solubles en grande quantité dans l'eau ou dans les dissolvants de la nitrocellulose tels que les iodures de sodium, de lithium, de strontium, les iodures de cadmium et ammonium, de cadmium et potassium, cadmium et sodium, les bromures de baryum, strontium, de zinc, cadmium et ammonium, cadmium et sodium, cadmium et potassium, le platinocyanure d'ammonium, le sulfocyanure de potassium, l'azotate d'urane, le stannite de sodium, l'anhydride arsénique et autres.

De même l'acétate d'amyle peut être remplacé par d'autres dissolvants de la nitrocellulose : acétone, acétate d'éthyle, acide acétique, solution concentrée de stannate de sodium, etc.

On obtient un produit plus souple en ajoutant une

faible proportion d'huile de ricin dans le collodion au moment du malaxage.

Le produit ainsi obtenu a toutes les qualités du celluloid ordinaire y compris la transparence; en outre, il est inflammable. Il se prête donc à toutes les applications qu'a eu jusqu'ici le celluloid ordinaire et, en plus, à celles dont le danger d'incendie excluait le celluloid ordinaire.

Il est bien entendu que toutes les modifications de détail au procédé défini comme ci-dessus, en particulier : changement dans les proportions des corps employés, pourront être apportées sans modifier le principe de l'invention.

### 360.904. — Procédé de fabrication d'un sel double de la théobromine-barium facilement soluble.

Société dite : ACTIEN-GESELLSCHAFT FÜR ANILIN-FABRIKATION

Le procédé qui forme l'objet de la présente invention est basé sur cette constatation que le sel de barium de théobromine, qui est difficilement soluble dans l'eau, peut être transformé dans une forme aisément soluble en le combinant avec du sel de sodium de l'acide salicylique. Pour effectuer cette combinaison en sel double, on fait réagir le sel de barium de théobromine avec le sel de sodium de l'acide salicylique, la quantité de ce dernier étant fixée à quatre molécules, si l'on prend une molécule de théobromine-barium ( $C^7H^7N^1O^3$ )  $^2Ba$  (voir l'exemple 1).

Mais il n'est pas nécessaire d'isoler le sel de barium de la théobromine avant de le combiner avec l'autre composant; on peut aussi faire la réaction entre le sel de sodium de la théobromine (2 molécules) et le sel de sodium de l'acide salicylique (4 molécules), en ajoutant un sel de barium soluble dans l'eau en quantité correspondante, comme par exemple le chlorure de barium (1 molécule) (voir l'exemple 2).

Ou bien on peut faire réagir le sel de sodium de la théobromine (2 molécules) avec le sel de barium de l'acide salicylique (1 molécule), en ajoutant encore deux molécules de sel de sodium de l'acide salicylique, de sorte qu'on a, après la réaction, quatre molécules du sel de sodium de l'acide salicylique correspondant à une molécule de théobromine-barium. Dans chaque cas on recueille le produit de la réaction par évaporation, de préférence sous l'action du vide.



Les exemples suivants feront clairement comprendre l'invention.

1. — 4,95 parties de sel de barium de théobromine à l'état sec, ou bien la quantité correspondante de ce sel encore humide, mais bien lavé, sont dissoutes à tiède dans une solution de 6,4 parties de sel de sodium de l'acide salicylique dans 50 parties d'eau. On recueille le produit de la réaction en filtrant et en évaporant la solution dans le vide.

On obtient ainsi une poudre blanche facilement soluble dans l'eau. Cette solution aqueuse sépare du carbonate de barium si l'on introduit un courant d'acide carbonique; par l'addition d'un peu de perchlorure de fer ( $\text{FeCl}_3$ ), on obtient une coloration violette. En chauffant le nouveau produit avec une solution aqueuse de potasse caustique, il est décomposé en donnant lieu à un dégagement d'ammoniacque.

Si l'on évapore une solution aqueuse du produit après avoir ajouté une faible quantité d'une solution aqueuse de chlore, on obtient un résidu jaune orange, se dissolvant dans la soude caustique en prenant une coloration jaune orange. En évaporant cette solution, la coloration tourne en violet et donne un résidu pourpre qui devient bleu par l'addition d'ammoniacque.

2. — 9 parties de théobromine sont dissoutes dans une solution de deux parties de soude caustique dans 125 parties d'eau. On mélange ensuite cette solution avec une autre préparée en dissolvant 16 parties de chlorure de barium dans 125 parties d'eau. On laisse reposer quelque temps, puis on filtre et on évapore la solution dans le vide. Le produit obtenu d'après cet exemple diffère du produit obtenu d'après l'exemple 1 par une teneur en sel marin, se formant par l'action du chlorure de barium avec la théobromine-sodium.

3. — On dissout 9 parties de théobromine dans 25 parties d'eau additionnées de 2 parties de soude caustique; on y ajoute une solution de 8 parties de sel de sodium de l'acide salicylique et 25 parties d'eau. Cette solution mixte est mélangée avec 10,7 parties de sel de barium cristallisé de l'acide salicylique ( $\text{C}^6\text{H}^4\text{OHCOO})_2\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$ ; puis on filtre la masse et on la fait sécher par l'évaporation dans le vide. Le produit est le même que celui obtenu d'après l'exemple 1.

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

PAR M. FÉLIX CAPRON

Si l'on prend comme types 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 obten-



tion 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 ce 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 diminution complète des gaz moins denses en appliquant toujours le même principe de différences de vitesse d'écoulement à travers les cloisons poreuses.

### 362.237. — Bitume synthétique

Par M. PIERRE-BERNARD LOYEAU

Cette invention a pour objet, en même temps que son mode d'obtention, un produit destiné à remplacer les bitumes naturels d'importation. Le produit obtenu est un bitume réel, constitué par voie chimique et ayant les mêmes propriétés que les bitumes naturels.

Le bitume synthétique se compose d'un mélange de goudron, d'huile minérale, de chlorure de sodium, de soufre, de noir minéral et de chaux hydraulique.

Le mélange est dosé, comme suit, selon qu'il y entre un goudron de houille ou un goudron de schiste ordinaire.

Première composition pour cent kilogrammes :

Goudron de houille ordinaire visqueux : soixante-seize kilogrammes.

Huile minérale ou pétrole lourd : quatre kilogrammes.

Chlorure de sodium : deux kilogrammes.

Soufre en fleur : un kilogramme et demi.

Noir minéral (carbone) : un kilogramme.

Chaux hydraulique sèche : quinze kilogrammes et demi.

Deuxième composition pour cent kilogrammes :

Goudron de schiste ordinaire visqueux : soixante-quatorze kilogrammes.

Huile minérale ou pétrole lourd : deux kilogrammes.

Chlorure de sodium fin : un kilogramme.

Soufre en fleur : trois kilogrammes.

Noir minéral (carbone) : quatre kilogrammes.

Chaux hydraulique sèche : seize kilogrammes.

Dans chacune de ces deux compositions, toutes les matières employées sont versées à froid dans une chaudière ayant au moins une contenance double du volume introduit.

Le tout est malaxé soigneusement avant de commencer le chauffage qui doit être conduit progressivement et à petit feu pendant six à sept heures.

La température finalement atteinte ne devra pas dépasser 205 degrés centigrades, car à cette dernière température les réactions et combinaisons sont réalisées.

Pendant le chauffage, et surtout aux premières heures, période pendant laquelle se produit un fort moussage, il faut malaxer avec soin les matières introduites.

On reconnaît que le produit est obtenu quand, à sa surface, il présente l'aspect d'un miroir bien brillant.

Les produits, obtenus à l'aide de l'une ou l'autre composition, répondent, par leurs qualités, à toutes les conditions exigées généralement en France des bitumes pour l'asphaltage et peuvent être fabriqués, à bas prix, dans toute commune dans laquelle existe une usine à gaz.

De plus, ces produits peuvent servir à la reconstitution de tous les mastics bitumeux employés ainsi qu'à celle de toute la série des produits asphaltiques en usage dans l'industrie, par l'addition de carbonates appropriés au cas.

Par exemple, pour le mastic d'asphalte (matière servant à l'établissement des surfaces de trottoirs) on prendra environ trente pour cent de bitume synthétique, obtenu comme indiqué précédemment, et environ soixante-dix pour cent de carbonate de chaux sec ; on fait chauffer ensuite, en ajoutant au mélange obtenu, soixante pour cent de son poids de gravier fin très sec.

Il est à remarquer que, par l'emploi de la première composition, pour l'obtention du bitume synthétique, la réaction chimique a détruit l'odeur ammoniacale provenant de la décomposition des végétaux dans la formation de la houille et que, par suite, les travaux à exécuter avec ce produit ne seront plus désagréables comme ceux dans lesquels sont employés les bitumes factices actuels.

Il est bien évident que les dosages pour les première et deuxième compositions, peuvent légèrement varier, suivant l'état des matières composantes employées.

### 362.417. — Mode de préparation des formiates

Société dite : ELEKTROCHEMISCHE WERKE

Dans la préparation des formiates en partant d'alcalis caustiques et d'oxyde de carbone à chaud et



sous pression, on a jusqu'ici jugé nécessaire d'employer l'alcali caustique aussi finement divisé que possible. Dans quelques-uns des procédés, l'alcali caustique est, dans ce but, finement pulvérisé et éventuellement encore mélangé à des agents de division tels que de la chaux et du charbon; on emploie, dans d'autres procédés, l'alcali en solutions que l'on amène par agitation en contact intime avec le courant d'oxyde de carbone.

On a trouvé qu'il n'était pas nécessaire d'employer l'alcali caustique sous forme finement pulvérisée, mais qu'on peut aussi obtenir un rendement théorique quand on l'emploie en morceaux grossiers, et sans y mélanger des corps divisant la masse, comme de la chaux ou du charbon. Il suffit, pour exécuter le procédé, que l'on concasse en gros morceaux l'alcali caustique du commerce, qu'on amène ces morceaux avec la teneur en humidité qu'ils possèdent (4 0/0 environ) dans l'appareil où doit se faire la réaction et qu'on fasse réagir sur les morceaux le gaz oxyde de carbone sous pression à une température initiale de 100 à 120° (mesurée à l'endroit de l'appareil de chauffe). On fait tourner les morceaux au moyen d'un agitateur approprié et l'on a constaté que, par ce mode de travail, la formation de formiates se produit aussitôt avec dégagement de chaleur. Le formiate formé sur les surfaces des morceaux d'alcali tombe, en permettant au gaz de réagir de nouveau sur les morceaux d'alcali débarrassés du formiate et tout l'alcali est en peu de temps transformé en formiate.

Une fois que les deux tiers de l'alcali caustique employé sont transformés, on ajoute encore un peu d'eau, 2 p. 0/0 environ seulement de la soude caustique employée, pour agglomérer la masse devenue pulvérulente et pour mettre en liberté les particules de soude caustique non encore complètement transformées. L'eau ajoutée ne sert pas ici en quelque sorte de véhicule de l'oxyde de carbone à l'alcali caustique, mais joue un rôle purement physique. La réaction est si rapide et si violente dans ce procédé, qu'après une courte durée de réaction, il est nécessaire de refroidir l'appareil.

On doit ici mentionner que Berthelot a indiqué par des recherches de laboratoire la possibilité de la préparation de formiate en partant d'oxyde de carbone et d'alcali caustique (*Annales de Chimie et de Physique*, 3<sup>e</sup> série, t. XLVI, p. 479). Berthelot préparait le formiate en mettant en présence dix grammes de potasse caustique légèrement humectée et de l'oxyde de carbone pur dans une cornue d'un demi-litre, en fermant la cornue à la lampe et en la chauffant

longtemps à 100° au bain-marie. On constatait en ouvrant la cornue qu'un vide s'était produit et qu'il s'était formé du formiate.

Il est clair que l'on ne peut comparer ce procédé exécuté à titre d'essai, avec le mode actuel de préparation qui consiste dans la préparation industrielle de formiate sous une pression élevée d'au moins 1 atmosphère et des températures de 150° à 170° avec emploi de potasse caustique en gros morceaux.

On sait en effet que l'on ne peut préparer industriellement du formiate suivant la manière indiquée par Berthelot. Il est nécessaire, au contraire, de travailler sous une pression élevée de 6 à 7 atmosphères et à des températures de 150° à 170° (voir brevet allemand n° 86.419 en date du 29 novembre 1894).

Berthelot ne pouvait, dans ses essais, obtenir qu'une faible pression initiale. De plus, avec une quantité de substance de 10 grammes, telle que celle que Berthelot employait, il ne peut être question de l'emploi de la potasse caustique en gros morceaux. Berthelot n'indique pas qu'il employait la potasse caustique en un seul morceau et cette interprétation doit être exclue, parce que, comme l'ont prouvé les expériences, on n'obtenait, dans les conditions indiquées par Berthelot, aucune diminution de pression. On doit encore ajouter que Berthelot pouvait, dans ses recherches, travailler avec de l'oxyde de carbone pur, tandis que, dans l'industrie, il ne peut être question que d'un gaz de générateur à 32 p. 0/0 environ de teneur en oxyde de carbone. Les conditions dans lesquelles travaillait Berthelot ne sont donc pas à comparer avec les conditions du présent mode de préparation et il en résulte qu'elles conduisent à des résultats très différents.

Le présent procédé a, sur le procédé qui fait l'objet du brevet susmentionné, l'avantage qu'il n'y a pas à réduire en poudre et à mêler les alcalis caustiques, ce qui constitue, ainsi que le sait tout technicien, une opération des plus désagréables et dans laquelle la soude caustique, notamment par temps humide, attire facilement l'acide carbonique et l'eau, ce qui constitue des pertes et rend, par suite de sa teneur élevée en humidité, la soude caustique impropre à la préparation de formiate. Comme l'alcali caustique n'est pas mélangé à d'autres corps pour en diviser la masse, le formiate préparé suivant le présent procédé se présente immédiatement sous forme commerciale et utilisable.

De plus, le présent procédé a, sur celui dans lequel on emploie des solutions d'alcalis, l'avantage que



les appareils servant à la préparation du formiate ne sont pas attaqués par l'alcali caustique solide, tandis que c'est ce qui se produit dans une large mesure quand on fait usage d'une solution. L'emploi d'alcali caustique solide est, par suite, de très grande valeur et ce d'autant plus que les appareils sont soumis à une pression élevée et qu'il peut arriver facilement avec l'emploi de solutions que la pression fasse sauter un appareil, même lorsqu'il n'est, en apparence, que peu attaqué. Le produit doit aussi, par suite de la corrosion du récipient en fer par la solution alcaline, avoir naturellement une forte teneur en fer.

Dans ce procédé, on a, de plus, besoin, pour la transformation en formiate, d'une température beaucoup plus élevée et par suite d'une quantité de vapeur considérablement plus grande que dans le présent procédé, où l'on n'a besoin, comme on l'a déjà dit, que d'échauffer la masse, la réaction elle-même produisant l'élévation de température nécessaire à la continuation de l'opération. Il n'y a pas besoin, finalement, de laisser les tubes d'amenée des gaz déboucher dans l'appareil en dessous des alcalis caustiques. Il suffit absolument que ces tubes soient introduits par en haut puis ressortent de telle sorte qu'il ne peut pas se produire d'engorgement.

Le présent procédé demande également un appareil extrêmement simple, tandis qu'il faut un appareil très compliqué pour le travail avec des solutions, principalement lorsqu'il faut retenir l'eau de vaporisation.

**363.675. — Procédé pour préparer des émulsions aqueuses consistantes ou fluides, stables à froid ainsi qu'à l'ébullition, à l'aide d'huiles, de graisses et de matières grasses.**

Par M. OSCAR AUGUST HUBERT HUGO KOSTERS

On a de tout temps essayé de tirer des huiles, graisses et matières grasses d'origine quelconque des émulsions aqueuses d'une homogénéité aussi complète que possible et d'une stabilité absolue.

Jusqu'à ce jour on prépare ces émulsions en introduisant les huiles ou matières grasses à émulsionner dans des solutions de savon de diverses natures.

D'autre part, on a cherché à communiquer aux graisses et matières grasses une plus grande faculté d'absorption de l'eau en les alliant aux amides des acides gras supérieurs ou aux dérivés acidylés des bases aromatiques.

Les émulsions obtenues par le premier procédé, au moyen de savons, présentent la propriété, préjudiciable à leur utilisabilité industrielle, que, sous la simple influence d'un échauffement modéré, comme aussi d'une addition de glycérine ou d'autres corps augmentant le poids spécifique de l'eau, elles se séparent et restent séparées en permanence.

D'après le procédé visant une augmentation de la faculté d'absorber l'eau des graisses et substances analogues, on ne pouvait, jusqu'à présent, incorporer aux graisses, malgré des additions importantes peu économiques de corps des groupes susmentionnés, qu'un supplément d'eau d'environ 20 0/0, car une addition dépassant notablement cette limite a pour résultat une dissociation de la graisse et de l'eau.

Cette invention rend possible l'obtention d'émulsions de graisses et d'huile d'une teneur en eau aussi élevée qu'on le désire, qui restent absolument stables à froid de même qu'à la température de l'ébullition, et, par exemple, dans le cas d'une addition de glycérine, qui est très précieuse pour bien des applications techniques, grâce à quoi le champ d'utilisation des émulsions préparées conformément à cette invention est extraordinairement agrandi.

Le procédé consiste à faire bouillir des amides d'acides gras supérieurs, par exemple l'amide de l'acide stéarique, ou des dérivés acidylés des bases aromatiques, par exemple l'anilide stéarique, avec de l'eau, et à introduire dans ce mélange les huiles ou matières grasses à émulsionner avec addition de petites quantités de sels des acides gras supérieurs. Par suite de cette addition des sels cités en dernier lieu, on arrive à ce résultat surprenant que les huiles ou matières grasses à toute température, même à celle de l'ébullition, s'émulsionnent d'une façon parfaitement homogène avec le mélange ci-dessus décrit d'amide ou d'anilide et, par refroidissement, donnent, suivant le degré de dilution, des émulsions onctueuses, crémeuses ou laiteuses de stabilité durable. La propriété caractéristique de ces émulsions doit, par opposition à toutes celles connues jusqu'à ce jour, être envisagée dans le fait que la stabilité des émulsions est complètement indépendante de l'importance de l'addition d'eau, résultat que l'on a bien souvent cherché jusqu'à présent sans toutefois l'avoir encore atteint.

Des exemples de mise en pratique du présent procédé sont les suivants :

*Exemple 1.* — Préparation d'une émulsion huileuse consistante à coloration jaune au moyen de l'amide



de l'acide stéarique et de l'huile lourde, foncée, pour cylindres :

- 400 grammes d'amide d'acide stéarique sont chauffés avec
- 240 grammes de soude d'acide gras et
- 4.000 grammes d'eau.

Dans le liquide laiteux obtenu de cette manière on verse :

- 2.000 grammes d'huile lourde pour cylindres et
- 4.000 grammes d'eau bouillante.
- 10.640 grammes au total.

Tout ce mélange est bouilli à fond, opération pendant laquelle l'huile minérale se répartit d'une manière tout à fait homogène dans l'émulsion.

Pour finir on remue toute la masse jusqu'à refroidissement. On obtient une graisse consistante qui est colorée en jaune et accuse une teneur en huile d'environ 20 0/0.

*Exemple 2.* — Préparation d'une émulsion huileuse consistante blanche au moyen de l'amide de l'acide stéarique et d'huile lubrifiante plus claire.

Mêmes prescriptions que dans l'exemple 1 avec 2.000 grammes d'huile lubrifiante claire.

*Exemple 3.* — Préparation d'une émulsion huileuse consistante, comme celle décrite dans les exemples 1 et 2, au moyen d'anilide stéarique et d'une huile minérale :

Mêmes prescriptions que dans les exemples 1 et 2, avec cette différence qu'au lieu de 400 grammes d'amide d'acide stéarique on emploie 300 grammes d'anilide stéarique.

Les émulsions grasses et huileuses préparées par ce procédé présentent sur celles obtenues par les procédés connus, outre les propriétés déjà signalées, les avantages suivants :

1° Elles sont tout à fait stables à la température de l'ébullition, de sorte qu'elles peuvent trouver leur application même dans les cas où les émulsions essayées jusqu'à ce jour ne réussissaient pas, par exemple pour l'imprégnation des fibres textiles en vue d'en augmenter la textilité, en particulier pour la préparation du jute qui se fait à chaud.

2° Elles absorbent facilement la glycérine et autres matières augmentant le poids spécifique de l'eau, sans se séparer. Cette propriété est d'une grande importance, par exemple, au point de vue de son utilisation dans l'industrie textile, et recherchée depuis longtemps sans succès, d'autant plus que la glycérine assure un plus fort conditionnement des fibres textiles et influe favorablement sur la bonne main du tissu.

En outre on peut, en mélangeant du carbonate d'ammonium aux émulsions, créer un moyen protecteur qui garantit les canons des armes à feu contre les effets nuisibles de la poudre nitrée.

3° Elles s'approprient éminemment à la lubrification des organes en mouvement des machines plus ou moins soumis à l'échauffement, par exemple à celle des cylindres à vapeur surchauffée, parce qu'il ne peut se produire aucun durcissement de l'agent lubrifiant.

4° La grande consistance réalisable des émulsions les rend bien utilisables comme agents d'ensimage de la laine parce que, d'une part, les appareils à ensimer usuels dans les filatures ne permettent d'employer que des agents d'ensimage consistants et que, d'autre part, les émulsions préparées par le présent procédé sont facilement délavables et, par suite, ne laissent dans le produit aucune tache de graisse qui influe défavorablement sur les travaux de teinture et d'apprêt.

5° Elles sont totalement inoffensives, car les amides non saponifiables et non décomposables des acides gras supérieurs, comme aussi les dérivés acidylés des bases aromatiques constituent des corps parfaitement neutres qui ne subissent pas de transformations chimiques.

6° On peut, sans hésiter, employer ces émulsions en présence des sels de nature les plus diverses et traiter sans danger les matières textiles qui, plus tard, viennent en contact avec de la chaux et de l'eau contenant de la magnésie.

7° L'effet lubrifiant de ces émulsions huileuses est plus élevé parce que les amides des acides gras supérieurs ou les dérivés acidylés des bases aromatiques présentent déjà par eux-mêmes un caractère graissant.

8° Les émulsions préparées par le présent procédé peuvent, en outre, après un traitement approprié, être employées comme cosmétiques et en médecine.

9° On peut aussi dans la fabrication des savons, comme dans l'impression sur tissu ou sur papier, utiliser avantageusement les émulsions préparées par le présent procédé.

10° La fabrication de ces émulsions est peu coûteuse, car une faible quantité seulement (environ 2 à 3 0/0 de l'émulsion finie de grande valeur) de matières actives de prix modérés par elles-mêmes est nécessaire. Enfin le mode de préparation de ces émulsions est d'une simplicité peu commune, car il suffit pour les fabriquer d'une dépense minime de chaleur et d'appareils aussi simples qu'on peut l'imaginer.



### 362.780. — Procédé de décoloration des extraits tannants.

SOCIÉTÉ BADISCHE ANILIN et SODA-FABRIK

Les extraits d'écorces tannifères sont souvent si fortement colorés qu'on ne saurait s'en servir directement pour le tannage des cuirs, parce qu'ils teindraient ces derniers. Jusqu'à ce jour on a tâché de remédier à cet inconvénient en traitant les extraits tannants par l'acide sulfureux. Mais cet agent ne donne pas toujours les résultats voulus; dans bien des cas la décoloration est insuffisante ou seulement passagère.

On a trouvé, suivant la présente invention, que la décoloration des extraits tannants réussit de façon remarquable à l'aide de formaldéhydesulfoxyates, soit à l'état pur, soit en combinaison avec des formaldéhydebisulfites, si l'on fait agir ces substances à chaud sur les extraits aqueux. On opérera ce traitement de préférence pendant la concentration des extraits.

Tandis que les agents réducteurs tels que les bisulfites ou les hydrosulfites ne détruisent pas toujours les matières colorantes, mais les transforment seulement en leurs leucos qui, au bout de quelque temps, régénèrent les colorants, le présent procédé les détruit complètement et produit de ce fait une décoloration durable.

*Exemple.* — On ajoute à un litre d'un extrait aqueux de bois de châtaignier à 4° Baumé environ 5 grammes de rongalite C (formaldéhydesulfoxylate de sodium à environ 90°) et on évapore à siccité dans le vide.

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

Par M. JOHAN AUGUST JENSEN

L'objet de la présente invention est un produit pour l'imprégnation du cuir, au moyen duquel ce dernier est rendu imperméable à l'humidité sans toutefois empêcher la pénétration de l'air, en même temps qu'il en augmente la souplesse et la flexibilité ainsi que la solidité et la résistance à l'usure.

Ce produit d'imprégnation peut s'employer pour toutes sortes de cuirs, mais en particulier pour la chaussure, aussi bien pour la semelle que pour l'empeigne. Il s'emploie de préférence à l'état liquide et s'applique sur le cuir au moyen d'un pinceau ou de tout autre ustensile, pour commencer à des intervalles rapprochés et ensuite à des intervalles plus

éloignés. La consistance du produit peut d'ailleurs être plus ou moins ferme et le produit prendre l'aspect d'une pommade ou d'une graisse.

Le produit est fabriqué de la manière suivante et il est composé des ingrédients suivants :

On prend un mélange pommadeux d'une dissolution de résine et de laque en écailles (par exemple le ciment de linoleum qui se trouve dans le commerce) et on le pétrit avec à peu près son poids de dégras jusqu'à ce que la masse ait une consistance visqueuse et uniforme.

On mélange d'autre part une laque appropriée, par exemple la laque de préparation avec une solution épaisse de résine cuite, par exemple du vernis avec adjonction éventuelle d'un peu de carbolineum ou autre substance analogue pour neutraliser l'odeur du vernis, en employant pour cela, pour chaque partie de la solution de résine environ quatre parties de laque. On remue ensuite une partie du mélange ainsi obtenu avec deux parties de la masse pâteuse, mentionnée en premier lieu.

Lorsque ce mélange est bien trituré on y ajoute suffisamment de vernis ou d'une autre substance grasse liquide pour donner à la masse la consistance désirée plus ou moins liquide. Le produit est alors bon pour l'usage.

Le produit d'imprégnation ainsi obtenu conservera indéfiniment la consistance première sans qu'il ne se forme de dépôt sur le fond. On n'a donc pas besoin de le secouer avant de s'en servir. Il est complètement absorbé par le cuir et celui-ci peut ensuite se polir au moyen d'une brosse avec n'importe quel cirage.

364.249. Kirchhoff. — Procédé de fabrication de composés peroxydés.

364.265. Pezzolato. — Procédé pour la séparation du sulfate d'alumine et du sulfate de potasse.

364.279. Lagache. — Perfectionnements apportés dans la fabrication de la fleur de soude.

364.219. Farbenfabriken. — Production de colorants de la série de l'anthracène.

364.371. Lamy. — Application de peintures spéciales sur cartels au bois blanc.

364.314. Lavire. — Savon, brosse.

364.368. Rocca. — Traitement de certaines huiles ou graisses notamment du genre du karité en vue d'obtenir une matière gommeuse.

Le directeur gérant : Bernard TIGNOL

LAVAL. — IMPRIMERIE L. BARNÉOUD ET C<sup>ie</sup>.