

# 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° 201

TOME XVII

SEPTEMBRE 1906

### La fabrication moderne du ciment Portland

(Suite)

Par M. L. FABRE, ingénieur

#### B. — Procédé à pâte épaisse

Avec des matières premières tendres, mais contenant des pierres, du sable, des rognons de silex, etc., le délayage permet de séparer les impuretés plus lourdes et nuisibles à la fabrication du ciment portland. On peut opérer de deux manières : traiter ensemble ou séparément l'argile et le calcaire préalablement pesés. Dans ce dernier cas, on délaye l'argile dans une quantité fixe d'eau, ensuite on l'envoie dans un bassin doseur où l'on ajoute la quantité voulue de calcaire ou de pâte de calcaire.

Il faut viser à produire la pâte aussi épaisse que possible (environ 30 0/0 d'eau) et dans ce but faire le délayage dans de grands appareils spécialement construits.

Le délayeur (fig. 17) consiste en un grand bassin dans lequel de puissantes herses sont entraînées par des chaînes, fixées à une forte charpente métallique animée d'un mouvement horizontal de rotation. Les herses peuvent être relevées de temps à autre pour permettre aux cailloux, etc., de se déposer. Ce dépôt

peut être enlevé périodiquement et même automatiquement.

Souvent la pâte épaisse contient encore de petits grains, très durs, dont la réduction ne peut être faite par le délayage. Dans ce cas, on fait usage d'un tube-broyeur Dana spécial à pâte (fig. 18), ce qui permet par exemple d'obtenir une fine pâte arrivant seulement à 5 0/0 de refus au tamis de 4.900 mailles, finesse pratiquement impossible à obtenir par les procédés à sec.

La pâte ainsi produite coule dans de grands bassins-doseurs munis d'agitateurs (fig. 19). Pendant qu'un de ces bassins se remplit on corrige éventuellement le contenu du second et on vide le troisième. Chacun des bassins est assez grand pour contenir la pâte produite en 24 heures par l'atelier du cru.

La fabrication à pâte épaisse (dont la fig. 20 donne une idée) permet non seulement l'exploitation avantageuse des fours rotatifs qui la reçoivent et la cuisent directement, mais encore elle facilite la fabrication avantageuse des briques pour les autres systèmes de fours. Dans ce cas, il suffit d'une addition relativement faible de poudre crue pour obtenir la consistance convenable pour briqueter.

La force nécessaire pour une installation de délayage peut être estimée approximativement à 10 ou 15 chevaux-vapeur effectifs, par tonne de ciment produit par heure, si un broyage postérieur n'a pas



été nécessaire. Si, après le délayage, on veut tuber la masse dans le Dana spécial, il faut compter environ 15 à 25 chevaux-vapeur effectifs par tonne de ciment.

### C. — Nouveau procédé par voie mixte

Pour le traitement des calcaires de grande et

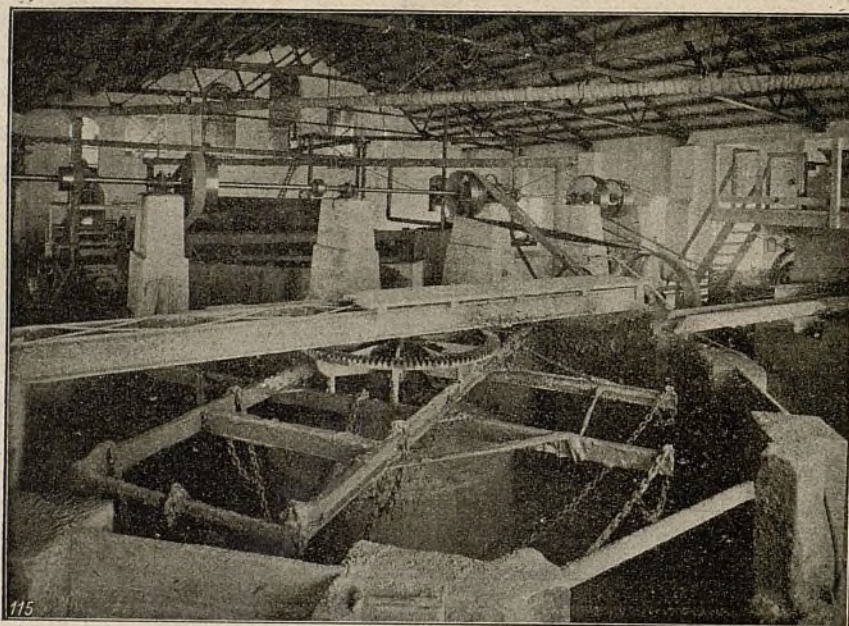


Fig. 17. — Délayeur

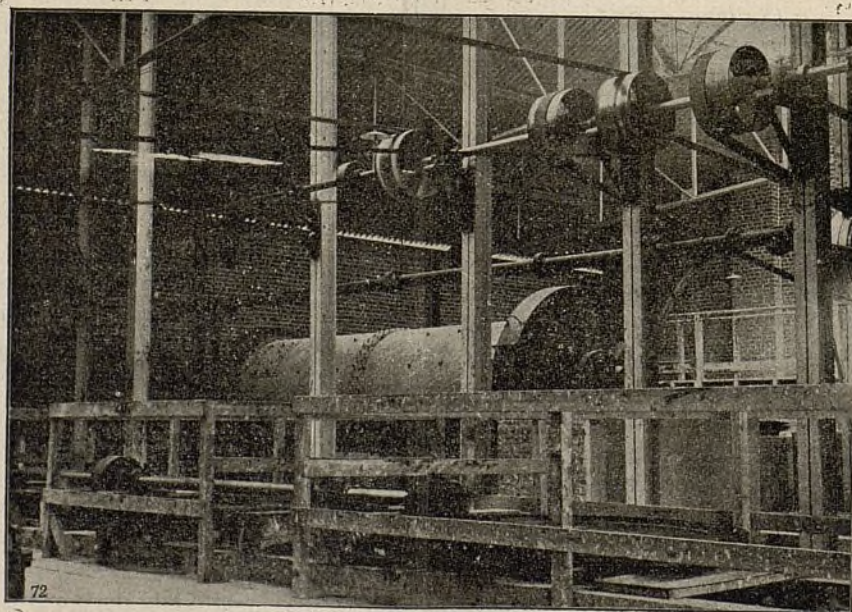


Fig. 18. — Tube-broyeur Dana à pâte

moyenne dureté, nécessitant toujours beaucoup de force et usant le matériel si l'on veut atteindre une grande finesse, on peut, en broyant à l'eau, doubler

le mouvement d'une même force à une même finesse et ce, à l'aide du tube Dana.

On n'a pas ainsi à sécher les calcaires pour les pul-



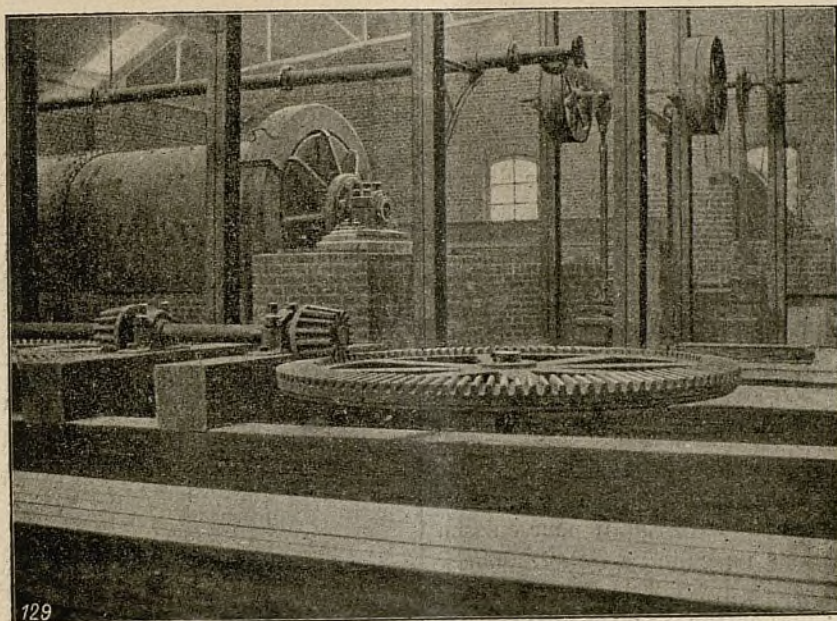


Fig. 19. — Bassins de correction à pâte de ciment

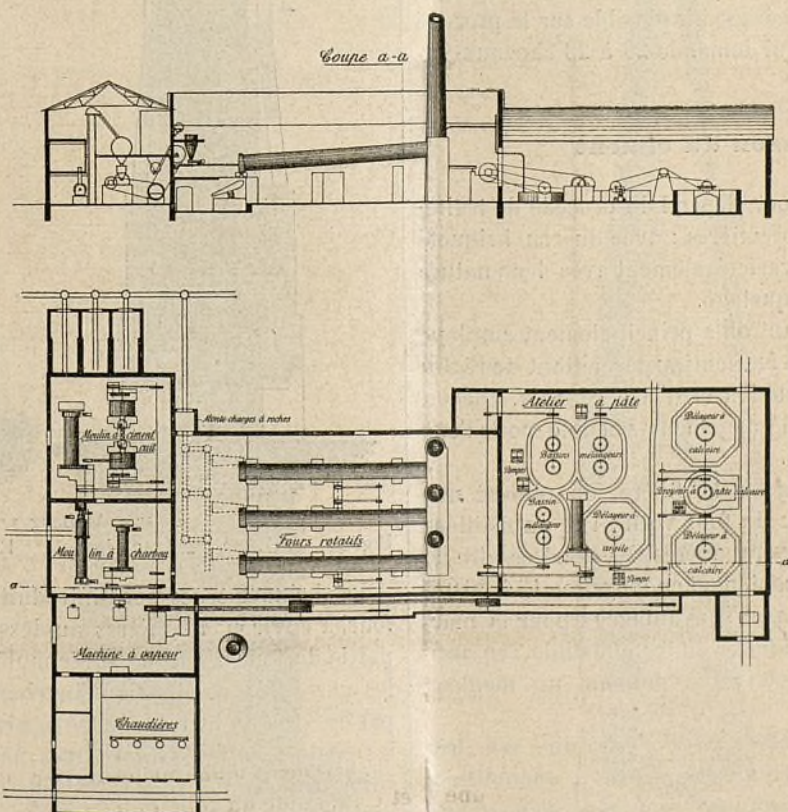


Fig. 20. — Usine à ciment. Procédé « B » à fours rotatifs. — Coupe. — Plan.



vérifier et la pâte obtenue convient plus spécialement pour la cuisson par four rotatif.

Le calcaire est dégrossi, avec son humidité de carrière dans un concasseur à mâchoires ; il passe ensuite dans des kominors spéciaux : s'il s'agit de traiter plusieurs sortes de calcaires, on les mélange dans le rapport voulu, avant de les passer dans le concasseur. Par contre s'il s'agit de préparer, en même temps, des calcaires durs et de l'argile tendre et plastique, l'argile est délayée à l'eau et ce n'est que le calcaire qui est préparé, comme il a été dit plus haut. Le mélange des grains de calcaire et de la pâte d'argile se fait immédiatement avant l'introduction dans le tube-broyeur Dana à pâte spécial où s'opère la réduction en une pâte épaisse et de grande finesse.

Dans les deux cas la pâte épaisse peut être introduite directement dans le four rotatif pour cuisson ou bien elle passe dans un cylindre-séchoir pour y être partiellement séchée au point de pouvoir passer à la filière. Les briques obtenues sont ensuite séchées comme il a déjà été dit.

La force nécessaire par ce procédé est de 15 à 20 chevaux-vapeur effectifs par tonne de ciment fabriqué par heure, d'où économie sensible sur le procédé entièrement à sec qui demande 20 à 28 chevaux-vapeur effectifs.

### Cuisson du ciment

Le système de four dépend du procédé de traitement des matières premières ; avec du cru briqueté le système de four varie également avec leur nature et leur mode de briquetage.

Jusqu'à maintenant on a principalement employé les fours verticaux à feu continu permettant de régler facilement la production et d'être réparés, chacun séparément, sans dérangement sensible pour l'exploitation de l'usine.

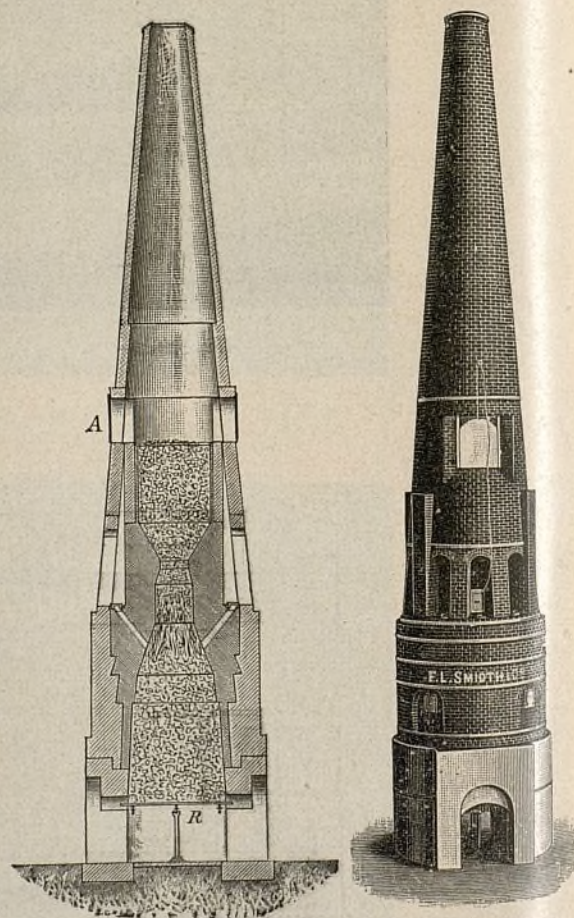
Avec le briquetage à la filière, on obtient une marche avantageuse du four vertical et un meilleur mélange des matières premières. Il est nécessaire de sécher les briques (contenant en moyenne 15 à 200/0 d'eau), mais ce séchage est avantageux pour la marche du four et économise du combustible, en augmentant la production et en donnant un meilleur ciment cuit.

Les briques préparées à sec (c'est-à-dire avec très peu d'eau) par des pilons des presses à genouillères ou des presses hydrauliques sont généralement fournies sans aucun séchage préalable et dans ce

cas on choisit généralement le four annulaire, construit suivant le principe Hoffmann.

Actuellement on emploie de plus en plus le four rotatif, ayant quelque analogie avec les fours revolvers introduits dans les usines de produits chimiques.

Parmi les fours verticaux à marche continue, il faut signaler le four « Aalborg » (fig. 21 et 22) qui, inventé par M. Schofer, a subi des modifications très importantes.



Four « Aalborg »

Fig. 21. — Coupe transversale.

Fig. 22. — Elévation.

Les briques crues sont introduites par A, dans le four, à environ 14 mètres au-dessus du sol ; cette partie du four constitue le réchauffeur parcouru par les gaz de la combustion. Le charbon est introduit par des canaux inclinés qui se trouvent à mi-hauteur : les roches cuites sont retirées par la grille R. Par suite du tirage des roches, la masse entière descend dans le four. Les roches sortent froides, leur refroidissement est produit par l'air froid nécessaire à la



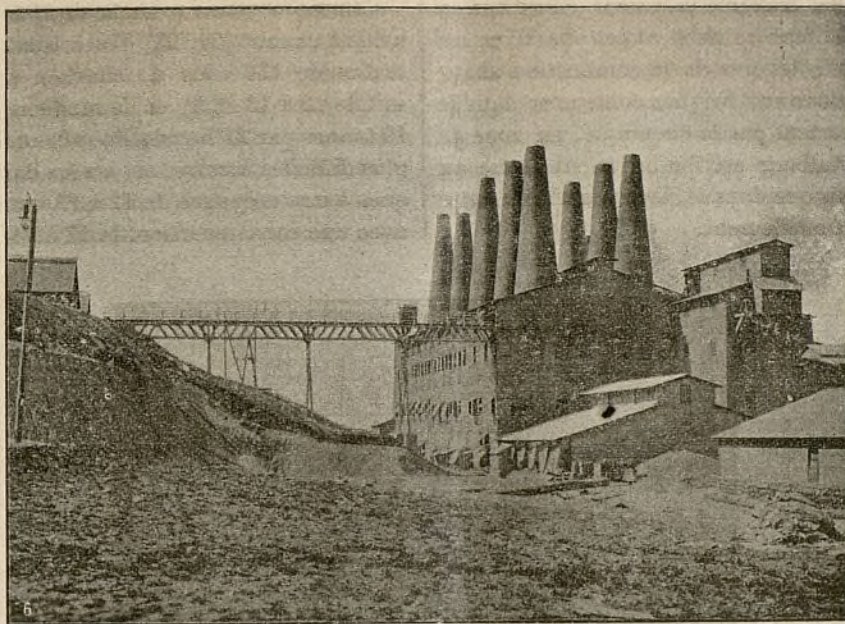


Fig. 23. — Bâtiment du four Aalborg. Fabrique de ciment en Danemark. Système F. L. Smidth et C<sup>o</sup>.

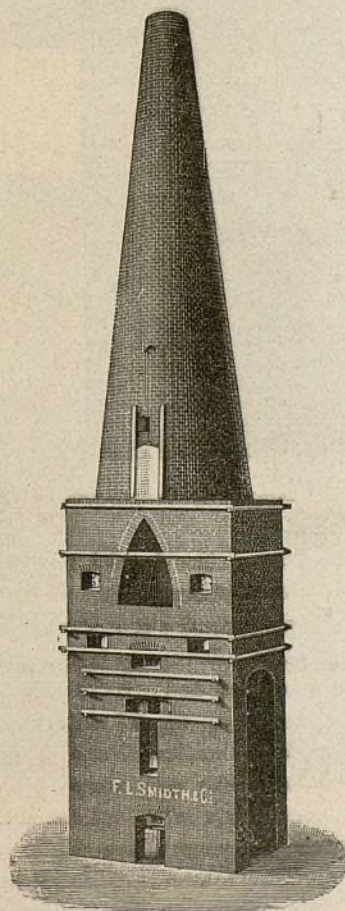


Fig. 25. — Elévation.

Four « R »

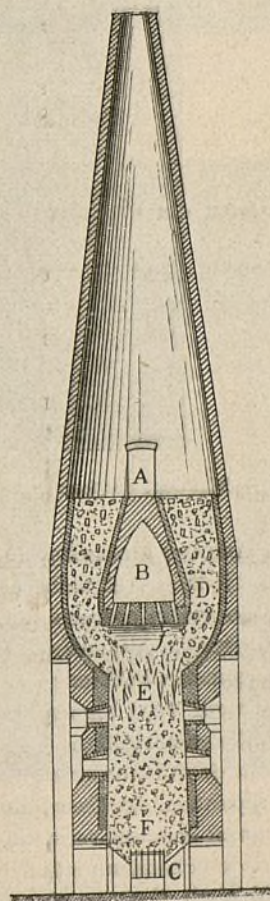


Fig. 26. — Coupe transversale



combustion, lequel traverse la couche de roches en se réchauffant à leur contact avant d'arriver au foyer. De leur côté, les gaz de la combustion abandonnent leur chaleur aux briques contenues dans le réchauffeur et sortent par la cheminée. La zone de cuisson du four Aalborg est toujours maintenue au même point tandis que dans le four annulaire cette zone change continuellement.

Comme moyenne annuelle de 10 fours d'une grande usine à ciment (fig. 23), l'on a constaté une consommation de 130 kilos de charbon anglais par tonne soit de 12 à 13 0/0 et le rendement était de 17 à 19 tonnes par 24 heures. Pour des matières premières plus difficiles à cuire, on arrive dans d'autres fabriques à une moyenne de 12 à 14 tonnes par 24 heures avec une consommation de 13 à 14 0/0 de charbon.

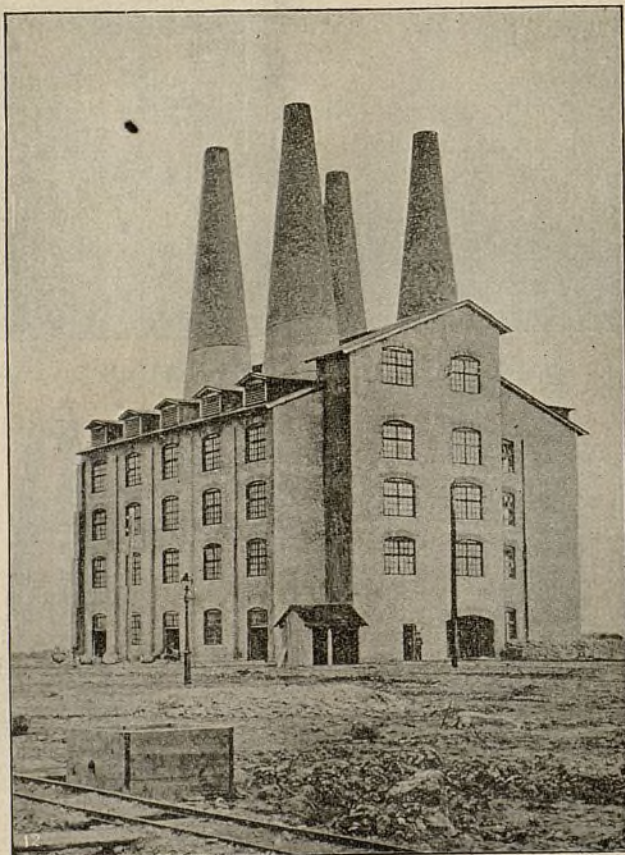


Fig. 24. — Bâtiment des fours « R » (Smidth et Co). — Fabrique de ciment Portland en Russie.

En général le four « Aalborg » marche sans réparation pendant 18 mois à 2 ans et ne nécessite pour son service que deux ouvriers par poste. La cheminée du four reposant sur la maçonnerie extérieure, il s'ensuit que la maçonnerie intérieure et le revêtement réfractaire peuvent être renouvelés indépendamment du reste de la construction.

A côté de ce système de four, on rencontre les fours Dietzsch, les plus répandus, les fours Emelé, etc., qui sont loin d'être aussi économiques, au point de vue du rendement et de la consommation de houille.

Avec le système Dietzsch, l'on compte en moyenne

une consommation de 16 à 17 0/0, soit 160 à 170 kilos par tonne de ciment cuit.

Le four vertical « R » semble être le plus perfectionné et le mieux approprié à la cuisson au charbon du ciment de Portland (fig. 24). La caractéristique de ce four (fig. 25 et 26) est un passage B à travers le réchauffeur D et juste au-dessus de la zone de cuisson. Par ce passage, les ouvriers ont accès aux conduits d'introduction du charbon dans ce four, ce qui permet une facile surveillance de la chambre de cuisson. Ces conduits sont fermés par des couvercles amovibles en fonte. Grâce à ce mode



de chargement, les collages de la masse aux parois du four sont entièrement supprimés.

Le ciment cuit, sous forme de briques ou de blocs de pâte séchés est introduit dans le four par les por-

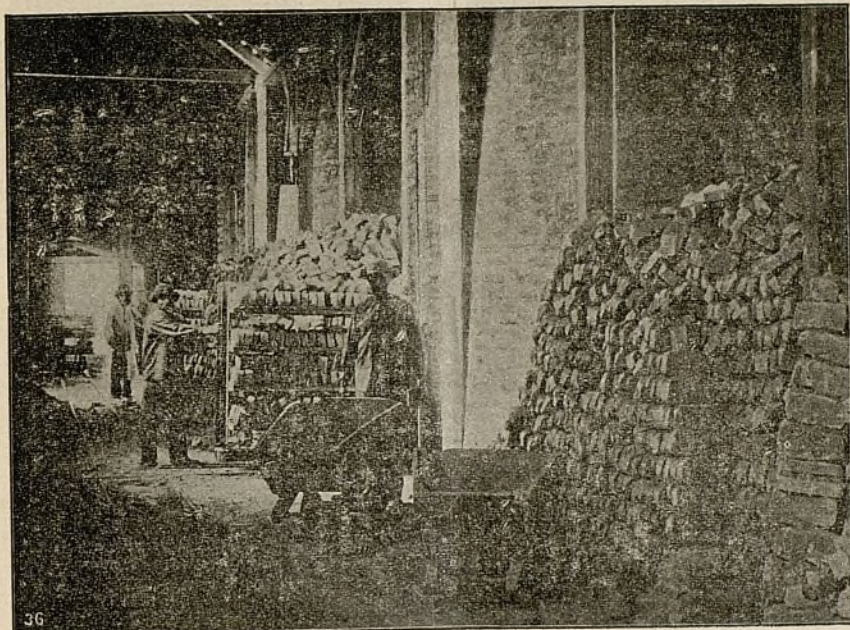


Fig. 27. — 4<sup>e</sup> étage d'un bâtiment de fours « R ».



Fig. 28. — 3<sup>e</sup> étage.

tes A du réchauffeur. Les wagonnets de briques peuvent être poussés jusque dans le réchauffeur et y

verser leur contenu, d'où économie de main-d'œuvre. Chaque chambre de cuisson a deux réchauffeurs qui



contiennent ensemble suffisamment de matière pour 20 tonnes de ciment et sont séparés par la voûte

construite au-dessus du passage B. Ils communiquent directement avec la chambre de cuisson que

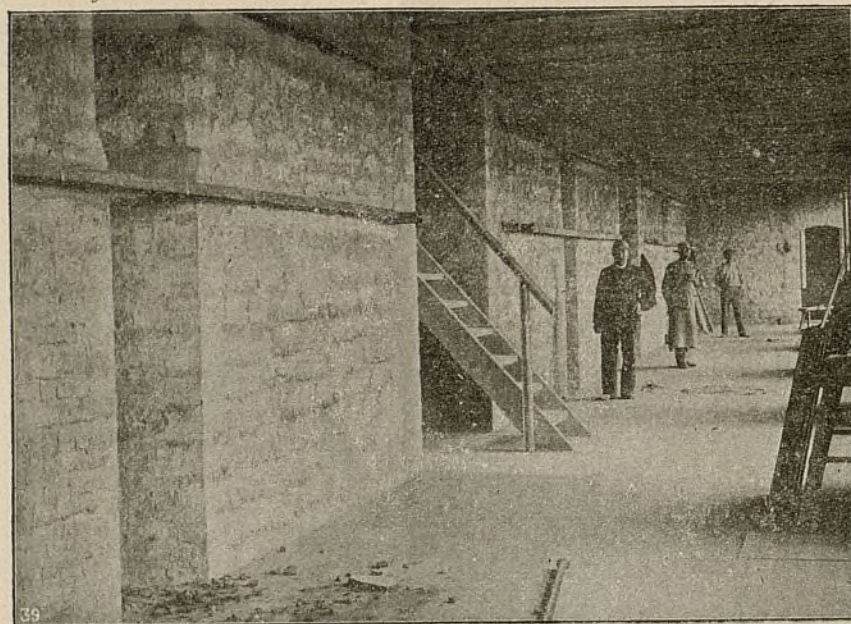


Fig. 29. — 2<sup>e</sup> étage.

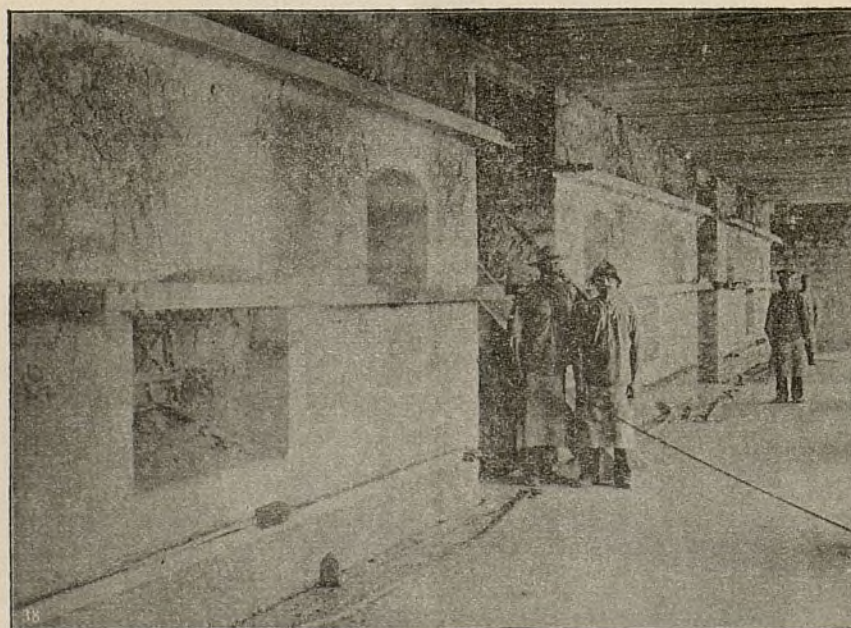


Fig. 30. — 1<sup>er</sup> étage.

recouvre une voûte réfractaire où sont ménagés les conduits de chauffage. Des réchauffeurs D, la masse crue tombe d'elle-même dans la chambre de cuisson

et se mélange au charbon introduit par les conduits de chauffage. La cuisson proprement dite, c'est-à-dire jusqu'à ramollissement, s'opère en E avant que



les roches descendent dans la chambre de refroidissement F. Les roches cuites finies sont retirées par la grille C.

Les chambres de cuisson et de refroidissement peuvent contenir environ 85 tonnes de klinders, de sorte que ceux-ci peuvent rester environ quatre

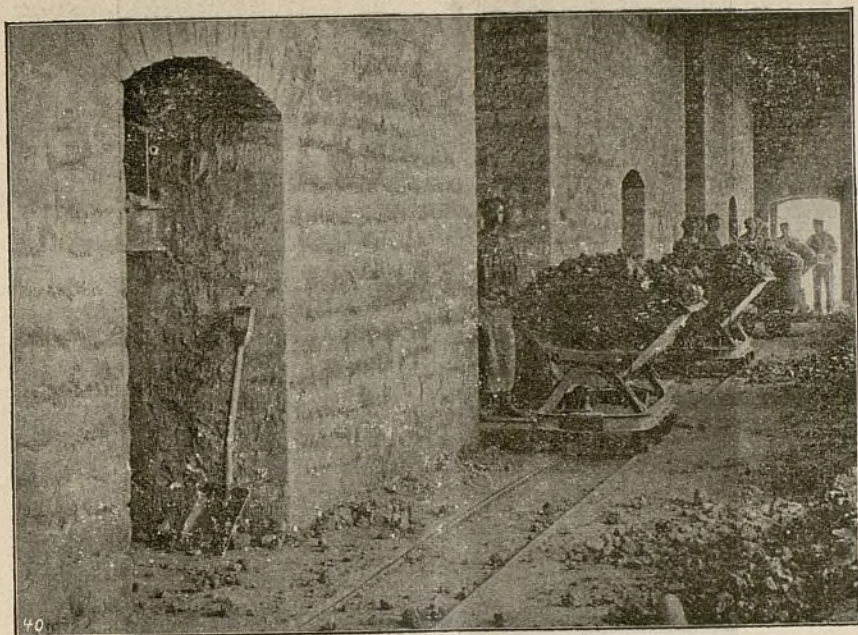


Fig. 31. — Rez-de-chaussée.

jours dans la chambre de refroidissement, toujours exposés à l'air froid qui traverse cette chambre et l'emménagement des roches est aussi considérablement accéléré.

On peut donner au four « R » des dimensions bien plus grandes qu'aux autres fours verticaux à marche continue, du fait que dans le passage B le charbon est susceptible d'être distribué facilement et uniformément dans toute la chambre de combustion sans nécessiter une augmentation de personnel, mais réduisant notablement le prix de revient.

*Fours verticaux ordinaires et fours cylindriques à marche continue.* — Dans le cas où le coke est relativement bon marché et que les matières premières ne peuvent supporter la cuisson par les fours verticaux à marche continue, on emploie des fours verticaux cylindriques à feu intermittent ou bien des fours cylindriques sans réchauffeur. Les premiers sont surtout employés en Angleterre ; mais la consommation en combustible est naturellement plus élevée qu'avec les fours précédemment décrits. Les seconds (fig. 32), dont les frais de premier établissement et d'entretien sont moins onéreux que les fours « Aalborg » ou « R », demandent une attention soutenue

et peuvent aussi donner des klinders supérieurement cuits.

*Four rotatif.* — Grâce à ce dispositif, on arrive à cuire directement le ciment, sans briqueter le cru, c'est-à-dire les matières premières finies, soit en poudre plus ou moins humectée, soit à l'état de pâte contenant de 30 à 38 0/0 d'eau suivant la nature des matières premières.

En Amérique où le four rotatif donna un essor très considérable à l'industrie du ciment, on se servit jusqu'en 1897 exclusivement d'huiles minérales (fig. 33) comme combustible, ce qui était très coûteux, même dans le voisinage des puits américains.

Grâce à l'emploi plus économique du charbon très finement pulvérisé comme combustible l'emploi du four rotatif s'est généralisé en Europe.

Le four rotatif (fig. 34 et 35) se compose d'un long corps cylindrique ou tube incliné, tournant lentement ; il est revêtu intérieurement de briques réfractaires. Le tube ou four est cerclé de trois bandages ou chemins de roulement, par lesquels il tourne sur des galets : une couronne dentée placée vers son milieu lui imprime le mouvement de rotation. L'extrémité supérieure du four pénètre dans une chambre à



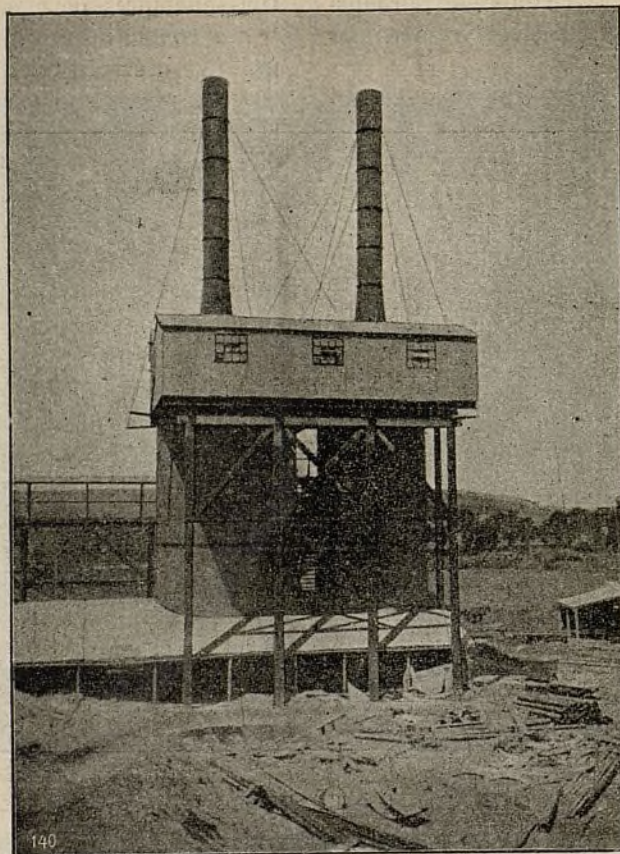


Fig. 32. — Bâtiment de fours cylindriques continus (en Angleterre).

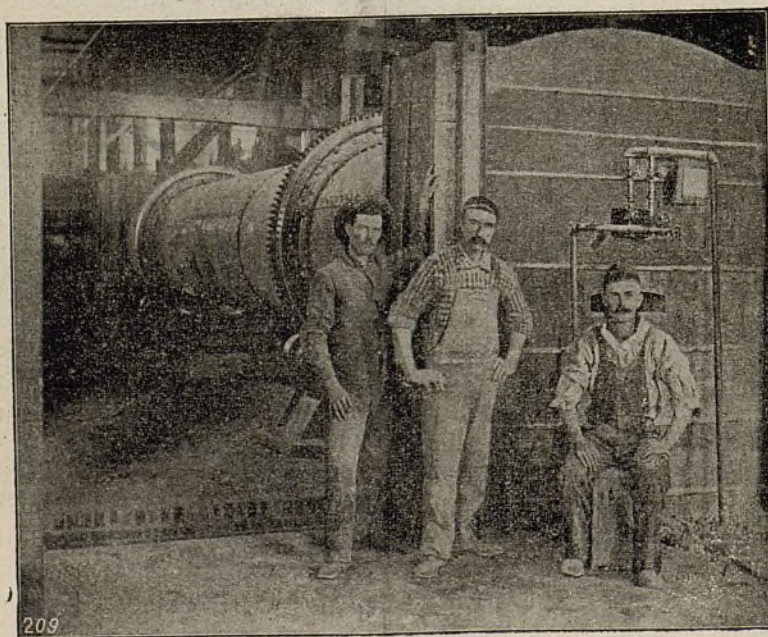


Fig. 33. — Four rotatif, chauffé aux huiles minérales.



fumées, en maçonnerie, qui communique soit avec une cheminée, soit avec les appareils de séchage des matières premières. La matière entre dans le four du

côté de la cheminée et du fait de la rotation lente du tube, avance vers l'autre extrémité inférieure. Pendant ce parcours l'eau d'humectage de la poudre

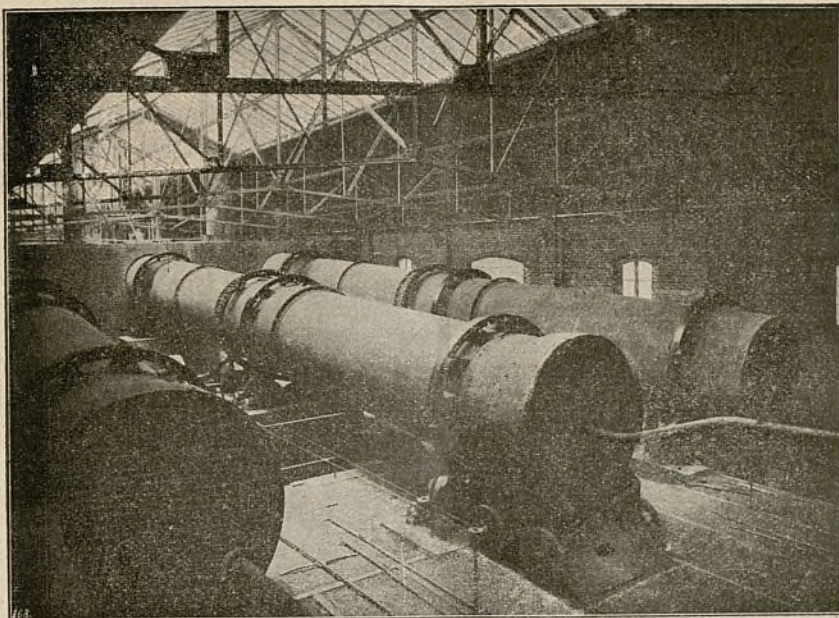


Fig. 34. — Atelier de fours rotatifs.

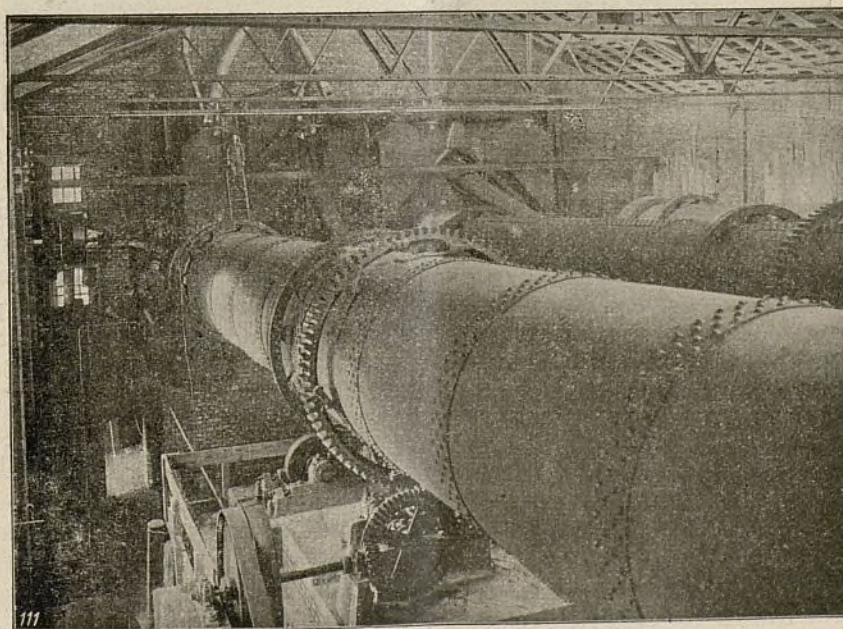


Fig. 35. — Atelier des fours rotatifs d'une installation pour la cuisson en pâte épaisse.

sèche ou bien l'eau contenue dans la pâte est vaporisée, l'acide carbonique est expulsé, la masse est chauffée jusqu'à ramollissement sous l'influence

d'une flamme de charbon pulvérisé produite à l'extrémité inférieure du tube cuiseur.

Les roches cuites sortent par le bout inférieur du



tube à la grosseur de noix ou de noisettes et tombent directement dans un refroidisseur (fig. 36) à courants inverses, installé sous le four rotatif. Ce refroidisseur est spécialement construit pour la récupération de l'air chaud. Les roches incandescentes sortant du four et refroidies dans cet appareil, par un courant d'air, sont ensuite conduites soit au hangar à roches, soit au moulin à ciment à l'aide de wagons ou de transporteurs automatiques.

A l'aide d'appareils spéciaux, le charbon pulvérisé est dosé et insufflé dans le four rotatif par un courant d'air constant. Un conduit concentrique à celui du charbon amène l'air nécessaire à la combustion ; cet air est préalablement chauffé au contact des klinders auxquels il prend leur chaleur en les refroidissant. La quantité d'air de combustion est ainsi réglée suivant la quantité de charbon brûlé et la partie d'air réchauffé par les klinders et non utilisé au

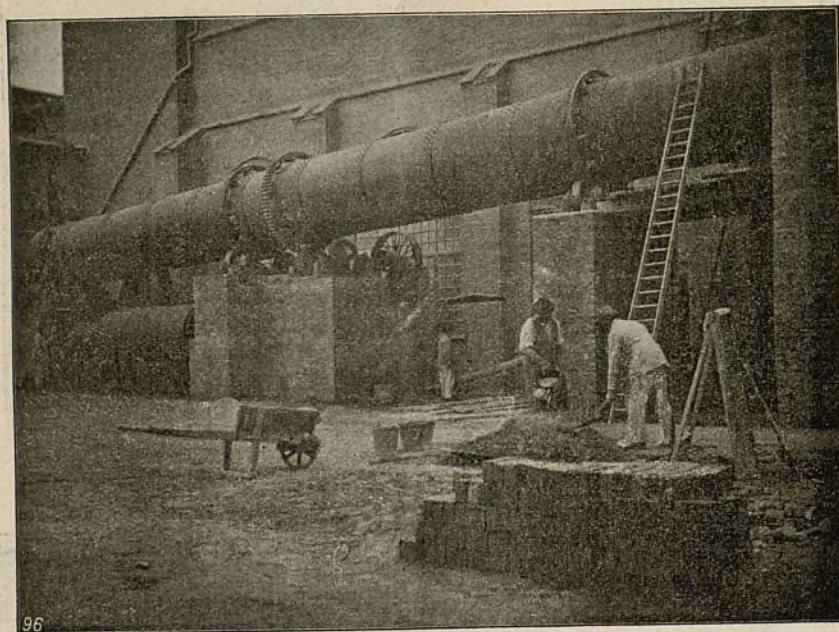


Fig. 36. — Four rotatif avec refroidisseur cylindrique, à Klinders — Type Smidth et C<sup>o</sup>.

foyer est employée au séchage du charbon avant pulvérisation.

En insufflant le charbon pulvérisé sous un courant d'air constant, il s'enflamme toujours au même endroit du four, c'est-à-dire que la position de la zone de cuisson ne change pas : si, au contraire, on amène l'air de combustion par le même conduit que le charbon ce qui a lieu dans d'autres systèmes la vitesse du courant d'air, qui varie nécessairement, déplace constamment la zone de cuisson, ce qui a pour résultat d'augmenter la consommation de combustible.

La construction des fours, dans ses grandes lignes, est la même, aussi bien pour les matières premières les plus diverses que pour le traitement du cru, soit en poudre soit en pâte. Les fours cuisant la pâte sont un peu plus longs, leur revêtement n'est pas tout à fait pareil et ils ont une disposition spéciale pour l'échappement des fumées qui assure parfaitement l'évaporation de l'eau.

En combinaison avec les fours cuisant de la poudre sèche, on installe souvent des cylindres-séchoirs parcourus par les gaz de combustion et assurant à peu de frais le séchage des matières premières.

Dans ce cas les cylindres-séchoirs doivent subir une température montant jusqu'à 600° et 700° C. et être disposés pour que la matière séchée en sorte froide.

La préparation du charbon pour les fours rotatifs se fait dans un moulin. Le charbon desséché dans un séchoir rotatif par de l'air chaud passe dans un tube broyeur d'où il est déversé à l'état pulvérisé au moyen d'une chaîne à godets et d'une hélice dans les trémies placées devant chaque four. Chacune d'elles suffit pour l'alimentation du four pendant 8 heures et le combustible doit autant que possible être du charbon riche en gaz.

La force totale nécessaire pour la marche d'un four rotatif, y compris le moulin à charbon, monte à environ 40 chevaux-vapeur effectifs.



La cuisson du ciment demande 18 à 23 0/0 de charbon pour la poudre sèche et 22 à 30 0/0 pour la pâte par tonne de ciment cuit. Pour cette cuisson, il faut 19 à 24 chevaux-vapeur par tonne de ciment cuit à l'heure selon qu'on cuit en poudre ou en pâte.

La production d'un four rotatif varie de 35 à 70 tonnes par 24 heures suivant la nature des matières premières.

**Broyage du ciment.** — Les roches obtenues par les anciens fours, annulaires ou verticaux, intermittents ou continus varient beaucoup comme grosseur : on a des morceaux de 30 à 40 centimètres et aussi de la poussière. On les fait passer au concasseur à mâchoires, au broyeur-préparateur ou « kominor », moulin à boulets spécial et delà au finisseur en tube-broyeur.

Avec les fours rotatifs, on a un produit granulé de la grosseur d'une noix à un petit pois. Ces klinders transportés mécaniquement peuvent être broyés directement au kominor et au tube Dana.

Le ciment finement pulvérisé est terminé au point de vue de la fabrication. Il est ensaché ou mis en silos suivant les besoins de l'usine.

## REVUE

### DES PÉRIODIQUES FRANÇAIS & ÉTRANGERS

**Préparation électrolytique du chloroforme et du bromoforme**, par M. R. TRECKZINSKI (*Journal de pharmacie et de chimie*, août 1906, p. 178).

Porter à 55° : 50 gr. de  $\text{CaCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ , en solution dans 100 cc. d'eau ; ajouter 0 gr. 6 d'alcool et faire passer le courant (force électromotrice 2,5 à 5 volts). Il se forme, par électrolyse, du chlorure de chaux, agissant sur l'alcool aqueux.

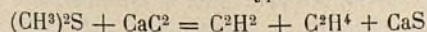
En remplaçant  $\text{CaCl}_2$  par  $\text{CaBr}_2$ , on obtient du bromoforme. CH. C.

**Vases vinaires et conservation du vin**, par M. L. FONTAINE (*Revue de viticulture*, août 1906, p. 152).

Etude documentée et curieuse : emploi des outres, des amphores romaines, foudres, cuves, etc. Description des cuves à vin en maçonnerie, verrée à l'intérieur, d'après le système de Saint-Gobain. CH. C.

**Fabrication d'hydrocarbures et élimination du soufre** (*Journal du Pétrole*, juillet 1906, p. 228)

Description avec figures du procédé Spencer Blackmore, pour obtenir un gaz d'éclairage en utilisant les pétroles sulfurés de Lima et la réaction type suivante :



On peut aussi se servir de la réaction pour purifier les pétroles sulfurés. CH. C.

**Moyen de surmonter les difficultés que peut présenter le dosage du sucre dans les urines pauvres en glucose**, par M. J. BLAISE (*Annales de chimie analytique*, août 1906, p. 285).

On détermine la précipitation de l'oxyde de cuivre en ajoutant, au préalable, quelques cc. d'une solution de glucose titrée. L'auteur a reconnu une légère augmentation ou une légère diminution du titre réel. Le petit tour de main lui permet d'affirmer que la méthode a beaucoup gagné en précision. CH. C.

**La fermentation**, par M. G. MOREAU (*Annales de la brasserie et de la distillerie*, août 1906, p. 355).

Compte rendu d'une conférence faite au Congrès des brasseries coopératives, à Tourcoing, le 29 juillet 1906. Examen théorique et pratique de la fermentation. CH. C.

**De l'action conservatrice des chlorures de sodium et de calcium sur l'eau oxygénée médicinale**, par M. ALLAIN (*Journal de pharmacie et de chimie*, août 1906, p. 162).

L'auteur signale comme agents de conservation bien supérieurs aux acides phosphorique ou sulfurique, les chlorures de sodium ou de calcium, à la dose de 10 gr. par litre. La décomposition est dix fois moins rapide (résultat d'expériences consignées dans un tableau). Le meilleur résultat est obtenu en employant le chlorure de sodium et un flacon en verre jaune. CH. C.

**Sur l'acidité des jus de diffusion**, par M. AL. GROSJEAN (*Bulletin de l'Association des chimistes en sucrerie et distillerie*, juin 1906, p. 1418).

La quantité de glucose est faible, la pureté apparente peu changée, tant que l'acidité ne dépasse pas 0,120 d'acide oxalique. Avec une acidité plus grande les réducteurs augmentent, la pureté diminue. Il y a une relation étroite entre l'acidité et la quantité des réducteurs. CH. C.

**Sur l'attaque du platine par l'acide sulfurique**, par L. QUENNESSEN (*Bull. Soc. Chim.*, 3<sup>e</sup> sér., t. XXXV, p. 619, août 1906).

Avec le platine du commerce et de l'acide sulfurique à 94 0/0 de  $\text{SO}_4\text{H}_2$ , exempt de produits nitreux, à 400°, pendant 1 heure, l'attaque a été de 0 gr. 001 par décimètre-heure dans le vide et de 0 gr. 124 dans l'oxygène.

Avec le platine pur, dans les mêmes conditions, les attaques ont été de 0 gr. 0006 et 0 gr. 0227.

L'action de l'oxygène est donc très nette.

L'auteur conclut « avec un acide tel que celui livré par l'industrie au commerce, c'est l'oxygène de l'air qui intervient comme agent oxydant ; tandis qu'avec de l'acide sul-



furique à titre élevé en l'absence d'oxygène libre, c'est l'anhydride sulfurique en solution dans l'acide sulfurique qui fournit l'oxygène nécessaire à l'oxydation.

Ch. C.

**Actions chimiques du radium**, par MM. BELLINI et VACCARI (*Bull. Soc. Chim.*, 3<sup>e</sup> sér., t. XXXVI, p. 884, août 1906).

Avec 0 gr. 5 de bromure de radium, dans un tube recouvert d'une lame d'aluminium, entourée d'un autre tube, les auteurs ont constaté la décomposition nette en 10 jours, des iodures de propyle et d'isopropyle en solution à 16 0/0 dans le chloroforme.

Ch. C.

**Sur le dosage de l'ammoniaque dans les eaux par le réactif de Nessler**, par M. ALBERT BUISSON (*C. R. Acad. des Sciences*, 143, 289).

L'auteur après une étude du procédé arrive aux conclusions suivantes :

La réaction n'est pas totale, il s'établit un état d'équilibre entre les divers éléments en présence.

Le dosage de l'ammoniaque dans les eaux, effectué par le dosage du mercure dans le précipité, est inexact, la totalité de l'ammoniaque n'étant pas précipitée et la composition du précipité n'étant pas celle qu'on lui attribue.

Quant au procédé colorimétrique, on admettra qu'il est empirique, une partie seulement de l'ammoniaque contribuant à donner la coloration qui sert de base au dosage.

Il est vraisemblable de plus, qu'en raison même de la réaction limitée, l'intensité de la coloration varie d'une façon différente dans la solution type et dans la solution à titrer, si les causes qui agissent sur les états d'équilibre : chaleur, dilution, etc., s'exercent différemment sur les deux solutions.

J. D.

**Influence de la température de déshydratation de l'albâtre sur la prise du plâtre obtenu**, par E. LEDUC et MAURICE PELLET (*C. R. Acad. des sciences*, 143, 317).

Il est admis couramment que le plâtre déshydraté au-dessus de 300° à 350° ne manifeste plus aucune énergie de prise et que plus il a été déshydraté lentement plus il prend lentement et inversement.

Pour vérifier ces opinions l'auteur a déshydraté de l'albâtre, qui est un sulfate de chaux hydraté, à des températures variables et a déterminé la courbe de prise à l'aide du prisomètre Périn.

Pour chaque essai la température a été maintenue 2 heures au minimum, jusqu'à poids constant.

Pour les températures de 120° et 250° l'auteur a employé un bain d'huile, à 430° un bain de plomb et pour les températures supérieures un four électrique à résistance de nickel ou un four à gaz.

Les gâchages ont été faits avec 85 0/0 d'eau.

Pour 120° le commencement de la prise n'a lieu qu'à la 8<sup>e</sup> minute, la fin vers la 16<sup>e</sup>.

Pour 250° prise beaucoup plus rapide commençant à la 4<sup>e</sup> finissant à la 6<sup>e</sup>.

Pour 430° prise à la 4<sup>e</sup> minute, mais retard de la fin de la prise qui n'est pas terminée complètement au bout de 5 heures 30.

Pour 600° la masse était très dure le lendemain.

Pour 650° le produit gâché n'a donné aucune prise même après plusieurs jours, il en est de même pour les produits chauffés à 700° et 800°.

Pour le produit déshydraté à 250° on a constaté une élévation de température pendant la prise, maximum après 12 minutes.

La prise de l'albâtre, déshydraté à 450°, n'a pas donné lieu à une élévation sensible de température.

J. D.

**La séparation du fer d'avec le manganèse, le nickel, le cobalt et le zinc par le procédé à l'acétate**, par W. FUNK (*Ztschr. anal. chem.*, 45, 181).

D'après l'auteur, la précipitation du fer par l'acétate dépend du rapport de la proportion d'acétate de soude employée à celle de l'acide acétique.

Dans aucun cas la séparation n'est quantitative si cette proportion est plus petite que celle donnée par le rapport 1 à 4, en comptant en acétate de soude cristallisé. Ceci n'a de valeur que si la quantité d'acétate est au moins double de la quantité nécessaire théoriquement.

Du fer reste en solution si l'on emploie la quantité théorique d'acétate de soude quand le rapport de l'acétate à l'acide acétique est de 7 à 1.

En pratique, la précipitation du fer en acétate basique, en tenant compte des considérations de la communication du Dr O. Brunck (1), s'opère ainsi :

La solution des chlorures métalliques est évaporée au bain d'eau après addition de 0 gr. 35 de chlorure de potassium par 0 gr. 1 de fer ; le résidu est écrasé avec l'agitateur et chauffé quelques minutes encore.

On introduit 10 à 20 cc. d'eau et une et demi à deux fois la quantité d'acétate de soude dissous dans l'eau et éventuellement acidulée légèrement par l'acide acétique et on dilue de façon à avoir 400 à 500 cc. pour 0 gr. 2 de fer.

On chauffe ensuite en agitant et l'on maintient quelque temps à 60-70°, puis on filtre le précipité.

D'après les recherches de l'auteur on obtient ainsi du premier coup une séparation quantitative du fer d'avec le manganèse, le nickel, le cobalt et le zinc.

J. D.

(1) *Chem. Zeitung*, 1904, p. 511.



## DEUXIÈME PARTIE

BREVETS D'INVENTION DE L'INDUSTRIE CHIMIQUE <sup>(1)</sup>**364.587. — Procédé de décomposition d'huiles et corps organiques similaires,**

PAR M. EDWARD SIMPSON.

La présente invention concerne la décomposition d'huiles et de corps organiques similaires, tels que les glycérides, et elle a surtout pour objet d'effectuer cette décomposition d'une manière plus satisfaisante et expéditive que jusqu'ici et, dans le cas des glycérides, d'obtenir les produits de décomposition à un état plus pur et de plus de valeur, bien que le prix de revient soit moins élevé que par les procédés ordinaires employés actuellement, tel que celui de la décomposition en vase ouvert par les alcalis, ou la décomposition sous pression dans les autoclaves.

Suivant la présente invention, on fait subir à l'huile neutre, au glycéride, ou autre substance analogue, pendant qu'il est sous l'influence d'un vide tout au moins partiel, une action électrique ou galvanique et l'action directe de la vapeur surchauffée; la substance en traitement est portée et maintenue à la température voulue par tout moyen convenable. L'action électrique ou galvanique est préférablement obtenue au moyen d'une ou de plusieurs paires de plaques électro-positives et électro-négatives situées à l'intérieur du récipient et immergées dans la substance à traiter; lesdites plaques sont reliées aux bornes d'une machine dynamo-électrique ou autre source appropriée d'électricité, ou simplement reliées ensemble, sans l'intermédiaire d'une source étrangère d'électricité, si l'action galvanique seule doit être utilisée.

A titre d'exemple, un mode de réalisation de l'invention va être décrit.

Un vide partiel est produit de la manière ordinaire dans un récipient ou autoclave d'un genre convenable quelconque, et on y introduit une charge

d'huile à traiter, le volume de cette charge étant d'un tiers environ de la capacité du récipient. On fait circuler de la vapeur surchauffée, à une pression d'environ 4,3 kilogrammes par centimètre carré, à travers un tuyau placé dans le récipient et disposé avantageusement en serpentin; l'effet de cette circulation est de porter la température de l'huile à environ 270 degrés centigrades. Ensuite, on fait subir à la charge d'huile contenue dans le récipient l'action directe de vapeur surchauffée qu'on laisse passer librement à travers et en contact avec l'huile, en l'agitant ainsi, en facilitant sa décomposition et aussi en l'empêchant de se brûler ou de se carboniser. Dès que la vapeur surchauffée libre a été admise dans l'huile, un circuit électrique, comprenant un couple zinc et cuivre, ou tout autre couple galvanique ou électrique convenable, est complété à travers une machine dynamo-électrique ou autre source d'électricité, d'où il résulte qu'un courant électrique à un voltage d'environ cent dix volts par mètre cube d'huile, passe entre les électrodes dudit couple et à travers l'huile, et que la décomposition de l'huile procède régulièrement à la condition de ne pas laisser la température descendre au-dessous de celle indiquée ci-dessus, c'est-à-dire 270 degrés. Pendant cette opération, les produits de décomposition, c'est-à-dire la glycérine et les acides gras, distillent; on les condense et les sépare partiellement en recevant les produits condensés vaporisés dans de nombreux condenseurs et récipients collecteurs appropriés. Le récipient dans lequel l'huile est traitée est muni d'un tube indicateur permettant de constater à tout moment la quantité d'huile décomposée, et on fournit au récipient de nouvelles quantités d'huile pour remplacer les produits de décomposition distillés, de façon à rendre ainsi le procédé continu. La durée pendant laquelle le procédé peut être continué varie suivant la nature de l'huile qu'on décompose; les huiles qui contiennent une quantité considérable d'impuretés, matières colorantes, tissus organiques, albumine, etc., se coagulent et deviennent intraita-

(1) La publication in-extenso des Brevets d'invention n'engage que l'inventeur, et la rédaction de la *Revue de Chimie industrielle* entend rester dégagée de la valeur scientifique et de la rédaction des brevets.



bles beaucoup plus tôt que les huiles exemptes de ces impuretés.

Il est extrêmement important d'assurer que la température de l'huile dans le récipient ne dépasse pas sensiblement celle indiquée ci-dessus, car une chaleur excessive produit une décomposition nuisible et la formation d'acroléine par la carbonisation de l'huile et la décomposition de la glycérine ; de plus, il faudrait nettoyer et recharger le récipient beaucoup plus fréquemment, ce qui entraînerait une grande perte de temps.

Les métaux formant le couple galvanique ou électrique devront être examinés périodiquement et renouvelés lorsqu'il le faudra, car avec le temps l'action électrique ou galvanique les détruit.

Le vide dans le récipient n'a pas besoin d'être détruit sauf pendant les opérations de nettoyage, les condenseurs et récipients collecteurs étant placés les uns au-dessus des autres et munis de conduits de communication ayant des soupapes adaptées pour commander et intercepter le passage du contenu desdits condenseurs et récipients de l'un à l'autre de sorte que les produits de décomposition peuvent être enlevés d'un condenseur pendant que la condensation a lieu dans un autre.

Les acides gras et la glycérine résultant de la décomposition des huiles, comme il est décrit ci-dessus, sont enlevés, au moyen d'une pompe ou autrement, des condenseurs et récipients collecteurs, et amenés dans des cuves revêtues de plomb à l'intérieur, dans lesquelles on les laisse se décanter après les avoir traitées à la vapeur pendant une heure environ. Ensuite, la glycérine est soutirée dans des bâches, puis conduite ou aspirée dans des chaudières d'évaporation où elle peut être concentrée jusqu'à ce que la solution titre quatre-vingt-seize à quatre-vingt-dix-huit pour cent sans d'autre traitement chimique, après quoi on la distille. Les acides gras qui restent après la séparation de la glycérine de ces acides seront à un état de pureté tel qu'ils pourront être employés directement par le fabricant.

### 363.645. — Procédé d'enveloppement des charges d'explosifs pour projectiles, mines ou torpilles.

PAR M. CHRISTIAN EMIL BICHEL

Pour remplir les projectiles, les mines ou les torpilles, on est obligé de donner à l'explosif qui est destiné à cet emploi et qui peut être d'ailleurs quelconque, une forme déterminée par coulée ou compression.

De manière à pouvoir loger dans un espace restreint beaucoup d'explosif, la compression de l'explosif doit être aussi élevée que possible afin d'obtenir une densité aussi grande que possible dudit explosif.

Les explosifs qui supportent une forte pression lors de la compression, par exemple le trinitrotoluène, peuvent par suite recevoir des formes quelconques, en ayant une densité très élevée.

Pour pouvoir résister aux chocs ou à la destruction lors d'une chute, il est très avantageux de recouvrir ces explosifs par un tissu élastique genre tricot formant manchon ou bas, de manière à les empêcher de se briser et de tomber en morceaux, les rendre ainsi plus résistants et permettre de les conserver. Le tissu peut être formé par toutes matières extensibles empruntées à l'industrie des textiles, qui conviennent dans le but ci-dessus spécifié, que ces matières soient d'origine animale ou végétale. L'épaisseur de l'enveloppe en tricot peut être choisie différemment. Ladite enveloppe présente par rapport aux enveloppes en carton employées jusqu'à présent en général un grand avantage, en ce sens qu'elle prend beaucoup moins de place et offre en outre une grande protection contre les ébranlements auxquels sont exposées les charges d'obus, lors du tir du projectile et du choc de ce dernier contre le but.

On peut procéder en enfilant un tissu très mince sur le corps explosif, de manière que le tissu épouse la forme de celui-ci et soit bien assujéti. Les extrémités peuvent être rabattues et collées ou coupées. Après avoir muni de cette manière le corps explosif du revêtement en tricot, ce revêtement peut être maintenu en position et sa résistance peut être renforcée en le recouvrant d'une couche de laque ou vernis ou en le trempant dans une de ces matières.

Le but de ce procédé est, ainsi qu'on l'a déjà mentionné ci-dessus, d'empêcher les corps explosifs fragiles de se briser et de tomber en morceaux pendant leur manipulation et leur conservation. Il va sans dire qu'un pareil revêtement procure également une augmentation de la résistance du corps explosif contre l'absorption de l'humidité, ainsi que cela a déjà été indiqué dans d'autres procédés.

### 364.896. — Procédé pour la fabrication d'un produit contenant de la lécithine et servant à l'extraction de la lécithine libre,

PAR ERNST ZIEGLER.

Jusqu'à présent on a utilisé presque exclusive-



ment le jaune d'œuf à la production industrielle de la lécithine, parce qu'on ne connaissait pas d'autres matières premières pour son extraction ou parce que le rendement était trop insignifiant; il est, par exemple, impossible d'extraire, d'une manière industriellement satisfaisante, la lécithine des pois, parce qu'elle est concentrée dans une partie très petite des pois, savoir dans le germe, que l'on ne peut pas séparer mécaniquement des autres parties pauvres en lécithine, de ces graines. Pour cette raison les pois constituent une matière inutilisable à l'extraction de la lécithine. Pour les mêmes raisons d'autres parties végétales contenant de la lécithine n'ont pas pu être utilisées à l'extraction industrielle de cette substance.

Or, puisque l'importance de la lécithine a été reconnue de plus en plus depuis quelques années, étant donné qu'elle constitue à la fois une substance réconfortante pour les nerfs et une substance qui influence d'une manière très favorable l'alimentation générale, il est devenu nécessaire de disposer d'un procédé simple et peu coûteux pour l'extraction de ce corps. Il est encore à remarquer qu'il résulte des analyses et expériences, que les lécithines de provenances différentes exercent en général la même action favorable.

Le procédé qui fait l'objet de cette invention est basé sur l'emploi d'une matière première dont on peut toujours disposer d'une manière régulière et à bon marché, savoir des germes de froment. Ces germes conviennent tout particulièrement pour l'extraction de la lécithine. Pour le procédé lui-même, il importe qu'en raison de certaines propriétés physiques, cette matière première se prête à une extraction facile. D'une manière semblable se comportent d'autres céréales, telles que par exemple le maïs, le seigle, l'orge, etc. Là aussi il devient possible de séparer le germe de la partie farineuse des graines, de sorte que ces céréales conviennent également à l'extraction de la lécithine, mais en général le froment sera en question en première ligne.

Pour extraire la lécithine d'une telle matière première, les germes de froment, débarrassés de l'humidité et formant une masse très meuble, sont convenablement débarrassés de l'huile, par exemple par l'extraction avec l'acétone ou avec l'éther de pétrole, ensuite on traite la masse meuble, qui reste, par l'alcool et on précipite la lécithine dans cette dissolution par l'addition de certains sels

minéraux, tels que par exemple le chlorure de barium.

Il est d'une importance très grande pour le procédé décrit, que l'extrait, obtenu par le traitement par l'alcool, contienne à part de la lécithine, de l'albumine, beaucoup de sucre et des faibles quantités de substances minérales et aromatiques. La forte teneur en sucre de cet extrait assure d'une part une très bonne conservation et d'autre part le sucre acquiert de l'importance pour la séparation ou pour l'extraction parfaite de la lécithine en une seule opération. Il a été constaté, en effet, qu'en dissolvant cet extrait dans de l'alcool à environ 70 0/0 et en précipitant par des sels minéraux, tels que par exemple le chlorure de barium, on obtient la décomposition parfaite aussi bien de la combinaison « lécithine-sucre » que de la combinaison « lécithine-albumine », de sorte qu'il se forme de la lécithine libre, additionnée seulement de peu de substances secondaires; il est très probable qu'en même temps des combinaisons, sous forme de sels, telles que les combinaisons du chlorure de barium avec du sucre ou avec de l'albumine se forment.

Ceci est d'autant plus surprenant, que tout ce qui a été connu jusqu'à présent sur la réaction de la lécithine avec les sels minéraux ou sur les réactions de dissolutions alcooliques de la lécithine, ou sur les réactions de la lécithine en présence d'albumine, faisait supposer le contraire. On trouve par exemple dans la littérature (*Zeitschrift fuer physikalische Chemie*, vol. XV, p. 406) l'indication que la lécithine se trouve dans des graines probablement en combinaison meuble avec une substance albumineuse, qui se décompose par suite du chauffage dans l'esprit-de-vin. Une telle décomposition d'une combinaison meuble de la lécithine avec un autre corps, lors du chauffage de la matière première dans de l'alcool est également supposée dans la *Zeitschrift fuer physikalische Chemie*, vol. XIII, p. 374.

On trouve encore quelques notices sur les réactions de la lécithine envers des sels métalliques ou sur la précipitation de dissolutions alcooliques de lécithine par de tels sels. Il est par exemple dit (*Zeitschrift fuer physikalische Chemie*, vol. XV, p. 408) que la lécithine de graines de vesces ou de lupins est précipitée dans une dissolution étherique alcoolique par du chlorure de cadmium et cela, comme il résulte de la description du corps sous forme d'un sel double : lécithine et chlorure de cadmium. Finalement il est encore dit (*Zeitschrift fuer physikalische Chemie*, vol. XXXVII, p. 184) que des véritables sels



de la lécithine se forment avec le cadmium, le plomb, etc., dans une dissolution alcoolique, savoir même exclusivement dans une dissolution alcoolique; il est à remarquer toutefois qu'il s'agit dans ce cas de lécithine extraite de la cervelle.

Envers ces observations et indications, les réactions de la lécithine obtenue par l'application du nouveau procédé paraissent excessivement surprenantes. Il est probable que la nature spéciale de la matière première employée (germes au lieu des graines entières) fait obtenir une espèce particulière de lécithine, qui se comporte d'une manière bien différente de celles des lécithines connues, notamment de celle dite « ovoléithine ».

Si la lécithine obtenue par le procédé décrit doit subir une épuration ultérieure, ce qui du reste n'est pas nécessaire pour beaucoup de ses emplois, on la récupère dans les dissolvants connus, tels que par exemple l'éther ou le chloroforme, en la dissolvant, en éliminant par la filtration les petites quantités d'impuretés et en évaporant le dissolvant. Une lécithine préparée de cette manière est très pure (90 à 95 0/0) et elle convient parfaitement pour le traitement ultérieur ou pour ses différents emplois.

*Exemple I.* — 4 parties de germes frais de froment, séchées à environ 70° C., sont traitées dans l'un des appareils d'extraction connus, par environ 16 parties d'acétone, en opérant de manière que les germes soient toujours traités par de l'acétone frais, tandis que la dissolution huileuse est recueillie dans la partie inférieure de l'appareil. Quand l'extraction est terminée, on débarrasse le résidu du restant d'acétone en le chauffant (de préférence en utilisant le vide); mais on peut aussi faire éliminer l'acétone par un courant d'air chaud et sec.

La masse très meuble qui reste, et dont la teinte est devenue plus claire, subit une nouvelle extraction dans un appareil avec environ 10 parties d'alcool (90 à 95 0/0). L'appareil est dans ce cas disposé de préférence de manière telle que l'extraction se fait par le contact entre la masse à traiter et de l'alcool chaud, tandis que l'extrait est recueilli dans la partie inférieure de l'appareil.

Quand l'extraction progresse et se rapproche de sa fin, cette dissolution alcoolique chaude précipite par suite de sa concentration croissante, une masse sucrée, de couleur brune claire, qui ressemble à du miel et qui renferme la lécithine avec des corps d'albumine et avec des substances aromatiques. L'extrait peut être conservé longtemps dans cet état et on peut à tout moment le traiter en vue de l'extraction

de la lécithine ou l'employer à la préparation de produits alimentaires.

Quand on veut en extraire la lécithine on élimine l'alcool de cet extrait par la distillation (de préférence dans le vide). La masse épaisse est uniformément distribuée par l'alcool en ébullition, ce qui est favorable pour la dissolution suivante dans de l'alcool de 60 à 80 0/0. Pour extraire la lécithine du résidu on dissout 15 parties de ce dernier dans environ 150 parties d'alcool à 70 0/0; on en élimine par la filtration les faibles quantités de substances non dissoutes et on précipite par l'addition de chlorure de baryum. On opère cette précipitation en ajoutant à la dissolution alcoolique une dissolution aqueuse chaude à 10 0/0 de ce sel et en agitant jusqu'à ce qu'une épreuve ne donne plus aucune précipitation de lécithine.

La présence du sucre empêche pendant ce travail la décomposition de la lécithine, dont la plus grande partie est précipitée à l'état libre, tandis que le sel métallique employé reste dissous. La lécithine contient bien encore des petites quantités d'impuretés. Pour les éliminer on dissout le produit brut dans environ 5 parties de chloroforme, on élimine les petites quantités d'impuretés par la filtration et on obtient la lécithine par l'évaporation du dissolvant, de préférence dans le vide, et par une dessiccation aussi parfaite que possible. 15 parties dudit résidu de l'extrait donnent en moyenne une partie de lécithine. Le produit, ainsi obtenu, est une masse brune claire, grasse au toucher et ressemblant à de la cire; il a une odeur aromatique caractéristique, contrairement à la lécithine obtenue du jaune d'œuf, qui a en général une odeur rance. A part cela ce produit se comporte normalement comme les autres lécithines; le dosage du phosphore a donné une teneur moyenne de 92 0/0 de lécithine pure.

*Exemple II.* — Dans beaucoup de cas il n'est pas nécessaire de récupérer la lécithine à l'état pur, il suffit au contraire, surtout pour la fabrication de produits alimentaires, d'employer la masse sucrée qui, ressemblant à du miel, a été obtenue par le traitement des germes déshuilés par de l'alcool de 90 à 95 0/0 et renferme la lécithine en présence d'albumine et de substances aromatiques.

Pour préparer cette masse, on peut opérer comme dans l'exemple I ou on peut opérer de la manière suivante :

A la place de l'acétone, employé dans l'exemple I, l'éther de pétrole, par exemple celui qui a son point d'ébullition environ entre 55 et 57°, convient aussi



très bien pour l'extraction ; on en emploie à peu près 20 parties sur 4 parties de germes et on conduit l'extraction comme dans l'exemple I, c'est-à-dire en se servant d'un appareil d'extraction approprié. Là aussi le dissolvant précipite, en s'enrichissant progressivement en substances dissoutes, une masse non homogène, ressemblant au miel. Cette masse consiste en une substance sucrée, dans laquelle la lécithine est distribuée irrégulièrement et qui contient en outre de l'albumine et des substances aromatiques.

Si on veut obtenir de l'extrait par le traitement de cette masse, il devient nécessaire de la distribuer uniformément, ce qu'on peut obtenir en la pressant par un tamis en crin ou en procédant d'une autre manière appropriée. On arrive aussi au même résultat, si on évapore le restant d'alcool dans un vide prononcé en accroissant en même temps la concentration. On obtient ainsi un sirop à peu près homogène et très épais, dans lequel la lécithine est distribuée d'autant plus finement et uniformément, que la masse est plus concentrée. D'après les remarques faites jusqu'à présent, la masse augmente sa consistance pendant un repos prolongé et devient finalement solide, sans perdre rien de ses propriétés précieuses. L'extrait ainsi obtenu se compose principalement d'un mélange de lécithine, de sucre et d'albumine ; le sucre consiste en sa plus grande partie en sucre de canne et en une petite partie en raffinose. Il y a encore de faibles quantités de substances minérales, que l'extraction a également retirées des germes.

La composition entière de cet extrait, formé de lécithine, de sucre et d'albumine et représentant le mélange naturel de ces substances, démontre qu'il a une grande valeur nutritive. De plus il se conserve durant un temps presque illimité, particularité propre par exemple au miel. Cet extrait se prête donc particulièrement à la préparation de cacao à sels nutritifs, de chocolat, de farines nutritives, etc. ; il sert en outre comme addition à d'autres matières ou mélanges, dont il augmente considérablement les propriétés nutritives.

Les exemples qui précèdent sont deux formes typiques de l'application du procédé, mais on peut naturellement opérer des modifications variées pour se conformer aux conditions respectives, en remplaçant par exemple l'acétone pour déshuiler les germes, par de l'éther de pétrole, du sulfure de carbone ou de l'éther ou en modifiant les quantités de ces dissolvants, selon la nature des appareils em-

ployés. A la place de l'alcool éthylique on peut aussi employer de l'alcool méthylique à l'extraction des germes déshuilés ; l'extraction même peut s'opérer à froid ou à chaud, suivant les conditions particulières dont on doit tenir compte.

Pour préparer la lécithine pure de l'extrait il n'est pas nécessaire d'éliminer entièrement l'alcool, etc., de l'extrait par l'évaporation ; il suffit aussi d'éliminer une partie de l'alcool par la distillation et d'obtenir ensuite une dissolution de l'extrait dans de l'alcool à approximativement 70 0/0, par l'addition de quantités correspondantes d'eau ou d'alcool dilué, selon la nature du blé ou des germes employés. Mais dans ce cas il est avantageux de rendre la masse uniforme par un traitement mécanique pour obtenir une dissolution régulière de l'extrait, qui est utile pour la précipitation ultérieure de la lécithine.

Quand on procède à la précipitation de la lécithine, il est avantageux de maintenir d'abord chaude la dissolution alcoolique à traiter et de la laisser refroidir ensuite quand un échantillon indique la précipitation parfaite. Il suffit de laisser refroidir à la température ordinaire, mais rien ne s'oppose à ce qu'on refroidisse à la température de 0° C. ou même à une température plus basse. Au lieu de précipiter avec du chlorure de barium on peut employer beaucoup d'autres sels minéraux, tels que par exemple le chlorure de zinc, le chlorure de cadmium, le chlorure de sodium, le chlorure de potassium, etc. Là aussi les conditions spéciales établies par des essais déterminent le choix du sel à employer et l'emploi de ce sel en solution aqueuse ou en solution alcoolique.

Pour la dissolution de la lécithine en vue de la porter à un degré de pureté de 90 à 95 0/0 on peut aussi utiliser, en dehors des dissolvants usuels : chloroforme, alcool, sulfure de carbone, de l'éther, de l'éther acétique, du benzol, etc.

Le nouveau procédé fait obtenir comme sous-produits les germes traités et l'huile de germes ; cette dernière peut être traitée en vue de la production de glycérine et d'acides gras, ou, en sa qualité d'huile siccative, elle peut servir à la fabrication de laques et de vernis. Les germes traités ont encore une teneur assez élevée en albumine et puisqu'ils n'ont pas subi de modifications chimiques importantes, on peut les utiliser par exemple pour la nourriture du bétail.



### 364.713. — Fabrication du lithopone stable à la lumière,

Par M. WILHELM OSTWALD.

On fabrique la matière colorante blanche dite « lithopone » en précipitant, de manière connue, le sulfure de baryum obtenu par réduction de la baryte sulfatée naturelle, par des dissolutions de sels de zinc contenant surtout des sulfates de zinc mais pouvant contenir en outre encore d'autres sels de zinc. On sèche le mélange de sulfure de zinc ou de sulfate de baryte ainsi obtenu, on le chauffe, on le saisit en le plongeant dans l'eau et on le broie en poudre fine qui constitue la matière colorante.

A côté de propriétés très précieuses, notamment son innocuité relative et sa stabilité vis-à-vis de l'hydrogène sulfuré, cette matière colorante a cependant un défaut que, jusqu'ici, l'on n'est pas parvenu à supprimer : à la lumière du soleil, en effet, elle devient grise et redevient blanche dans l'obscurité. L'on ne sait encore à quoi attribuer ce phénomène, pas plus qu'on n'a pu le supprimer.

Or, la présente invention est basée sur le fait inconnu jusqu'ici que le lithopone, qui devient gris à la lumière du soleil, est rendu stable à la lumière si on la traite par une combinaison saline capable de précipiter les dissolutions de sels de zinc et n'ayant pas de réaction acide. Les sels qui conviennent le mieux pour ce procédé sont ceux du sodium et du potassium. Ainsi l'on obtient du lithopone stable à la lumière en laissant le lithopone ordinaire reposer pendant quelque temps avec une solution de soude et en éliminant ensuite par lavage les sels solubles. Au lieu de soude on peut employer du carbonate de potasse, ou des phosphates alcalins, des borates, des cyanures, des bicarbonates, des ferrocyanures, des sulfures, des sulfhydrates, des hydrates ainsi que des mélanges de ces sels. Les sels ammoniacaux ne conviennent pas en général parce qu'ils finissent à la longue par devenir acides en perdant leur ammoniaque. Par contre, on peut employer dans bien des cas, en outre des sels de bases alcalines, ceux des bases alcalino-terreuses.

Le mode de traitement peut consister à ajouter simplement à la matière, à sec, les susdits sels en quantité voulue pour produire l'effet qu'on désire obtenir ; ou bien aussi en laissant la matière reposer pendant quelque temps avec des dissolutions des sels mentionnés, en employant par exemple ces dissolutions pour parachever le projet humide broyé. L'effet voulu ayant été obtenu on peut éliminer par lavage

les sels solubles, mais il est préférable de ne pas éliminer les sels ajoutés.

On peut ainsi utiliser une dissolution d'un ou de plusieurs de ces sels pour refroidir, en l'y déversant, le mélange chauffé de sulfate de baryte et de sulfure de zinc.

Quant à la quantité de ces sels à employer, elle doit être telle qu'elle ne puisse pas avoir pour résultat de transformer complètement les combinaisons du zinc existant dans le lithopone. La quantité des sels est déterminée par des essais. En général des quantités égales à moins de 10 0/0 de celle du lithopone suffiront. Le procédé est applicable aussi à des lithopones renfermant encore d'autres combinaisons, par exemple des combinaisons de calcium.

### 364.807. — Procédé pour la fabrication d'une matière colorante appropriée à la préparation de laques,

Société : LUCIUS et BRUNING.

Par condensation de la formaldéhyde avec la paraxylidine, on obtient la tétraméthylamidodiphénylméthane qui, diazoté et combiné avec le « sel R » donne une matière colorante tétrazoïque.

Or, on a trouvé que cette matière colorante se prête d'une manière remarquable à la préparation de laques. Elle est fixée facilement d'après les méthodes usuelles sur des substrata y étant absolument résistante à l'eau et donne alors des laques qui se distinguent par leurs nuances rouge bleu brillantes de grande pureté.

On obtient la matière colorante, par exemple, comme suit :

25 kilog. 4 de tétraméthylamidodiphénylméthane sont diazotés avec 60 kilogrammes d'acide chlorhydrique et 13 kilog. 8 de nitrite. La solution diazotée est ensuite introduite dans une solution de 70 kilogrammes de « sel R » avec 40 kilogrammes de soude calcinée. On achève la matière colorante de la manière usuelle.

Pour préparer une laque de cette matière colorante, on procède, par exemple, comme suit :

200 kilogrammes de baryte sont empâtés avec une solution de 30 kilogrammes de sulfate d'aluminium contenant 18 0/0 d'alumine en ajoutant dans leur ordre les solutions de 25 kilogrammes de soude calcinée, de 20 kilogrammes de colorant, de 80 kilogrammes de chlorure de barium cristallisé. La laque ainsi obtenue peut être employée sous forme de pâte ou à l'état sec.



364.803. — **Procédé de fabrication d'explosifs à base de nitroglycérine difficilement congelables.**

Par M. CONRAD CLASSEN.

Le danger d'explosion résultant de la manipulation d'explosifs contenant de la nitroglycérine lorsque ladite nitroglycérine est congelée a provoqué depuis plusieurs années de nombreuses tentatives pour abaisser par addition de corps convenables le point de congélation de la nitroglycérine.

Déjà, en 1866, A. E. Rudberg a décrit un procédé dans lequel le benzène ou le nitrobenzène est employé comme moyen produisant l'abaissement du point de congélation. Parmi les corps qui ont été proposés successivement il convient de mentionner l'acétine, l'acétate d'éthyle, l'acétone, le nitrotoluène, en outre les nitrates aliphatiques et en particulier aussi la mono et la dinitroglycérine. On a objecté contre l'emploi de ces corps qu'ils ne produisent que d'une manière incomplète l'effet voulu ou bien qu'ils donnent lieu à une diminution de la force explosive ou bien encore qu'ils dégagent des gaz nuisibles à la santé, et aussi qu'ils sont solubles dans l'eau.

Dans le brevet allemand 38.957, du 17 août 1890, A. Vohl propose de faire usage, pour abaisser le point de congélation, d'une addition de polyglycérine qu'il cherche à obtenir en chauffant la glycérine avant la nitration par de l'acide sulfurique concentré. Dans ce procédé dont l'exécution a été mise en doute (*Nauckhoff Zeitschrift für angewandte Chemie*, 1905, volume 1, page 13), l'acide sulfurique, d'après l'expérience du demandeur, engendre des impuretés considérables (les acides de la série thioniques ou d'autres produits dont la nature est complètement inconnue).

Le demandeur n'a pas réussi à déceler la formation de polyglycérines; de même il n'a pas été apporté aucune démonstration expérimentale d'après laquelle il se forme dans cette réaction des di ou polyglycérines. Le procédé n'a d'ailleurs pas trouvé son application dans la pratique, évidemment pour les raisons précédentes.

Le demandeur a trouvé que la glycérine du commerce peut être transformée par simple chauffage et sans addition en diglycérine lorsqu'on la porte à l'ébullition pendant un certain temps à la pression ordinaire et que l'on a en même temps le soin de faire en sorte que l'eau formée puisse distiller et que la glycérine reste dans le résidu. La température s'élève dans cette opération peu à peu en même

temps que la solution s'enrichit en diglycérine. Si l'on fait tomber la température jusqu'à 10, 15° au-dessus du point d'ébullition de la glycérine pure, il se forme alors environ de 60 à 70 0/0 de glycérine et simultanément une petite quantité de polyglycérines.

On peut alors ajouter à la glycérine la diglycérine ainsi obtenue, directement dans le produit de la réaction ou après son épuration par la distillation dans le vide, avant la nitration de la glycérine, ou encore la nitrer séparément et ensuite mélanger le produit nitré (tétranitrodiglycérine) avec la trinitroglycérine dans des proportions quelconques. Ce produit s'est comporté beaucoup mieux que tous les produits connus jusqu'à présent, pour produire l'abaissement du point de congélation de la nitroglycérine. Par exemple, une nitroglycérine obtenue par nitration d'une glycérine contenant 25 0/0 de diglycérine ne se congèle pas pour un refroidissement de - 18° centigrades, ce qui est un succès qui n'a jamais pu être obtenu d'après les essais du demandeur dans les mêmes conditions avec les corps additionnels connus jusqu'à présent.

364.690. — **Procédé de fabrication d'une substance plastique ininflammable remplaçant le celluloïd,**

Par M. ANTOINE BLANCHIN.

Le procédé consiste à produire, par l'effet de la dénitration de la nitro-cellulose, une substance plastique ininflammable, opaque ou translucide, susceptible de remplacer le celluloïd dans tous ses emplois.

Pour cela on dissout 10 kilos de cellulose nitrée et blanchie par les procédés ordinaires, dans un mélange d'alcool et d'éther, dans du méthylène, de l'acétone ou tout autre dissolvant de la nitro-cellulose.

On ajoute à cette solution :

Huile de ricin . . . . .	} 0 k. 500 à 1 k. 200.
ou glycérine . . . . .	
ou camphre. . . . .	
Acide sulfurique à 66° . . . . .	0 k. 300 à 1 k. 000.
Chlorure de calcium . . . . .	1 k. 000 à 2 k. 500.
Chlorure de manganèse . . . . .	0 k. 500 à 1 k. 500.

On peut encore ajouter à volonté un chlorure de carbone (di-tri ou tétra) 10 à 500 grammes, suivant le chlorure employé, afin de donner à la matière un aspect plus brillant, sans diminuer pour cela l'effet ignifuge produit.

Le mélange ci-dessus est introduit dans un appa-



reil distillatoire dans le vide, muni d'un agitateur à palettes et on distille pour recueillir une partie du dissolvant.

On retire le résidu lorsqu'il présente la consistance d'une pâte épaisse, puis on lui fait subir quelques tours au laminoir avant de le porter sous la presse hydraulique pour en former un bloc destiné à être découpé en plaques et séché de la même manière que le celluloid. On peut également lui donner toutes les formes obtenues avec ce dernier.

On a ainsi, à l'état sec, une matière inodore et sans saveur si elle est exempte de camphre et de plus rendue ininflammable par l'effet de la dénitrification produite au moyen des sulfates de calcium et de manganèse introduits à l'état naissant par la combinaison des chlorures de calcium et de manganèse avec l'acide sulfurique.

La substance peut être transparente ou opaque, incolore ou colorée, suivant qu'on y ajoute les sels ou colorants chimiques nécessaires employés pour le celluloid.

Le but de cette invention consiste donc à obtenir une matière plastique ininflammable identique au celluloid et dont les qualités nouvelles permettront de l'appliquer non seulement aux mêmes usages, mais encore à d'autres nouveaux.

L'inventeur a donné à ce produit le nom spécial de Pyrosa.

#### 364.641. — Liège artificiel,

Par M. GASTON CHANDON DE BRIAILLES.

Par analogie avec l'écorce du chêne-liège, qui se compose d'un enchevêtrement de cellules à cloisons imperméables en cellulose, le liège artificiel faisant l'objet du présent brevet, se compose de cellulose granuleuse et amorphe, dans certains cas, de cellulose fibreuse et de cellulose agglutinante.

La cellulose amorphe dérive des moelles de jonc, des coques de noix de cocotier, d'écorces d'arbres divers, des pâtes à papier, etc.

La cellulose fibreuse dérive de duvets tenaces, de textiles débarrassés du ligneux, de fibres diverses, etc. La cellulose agglutinante est de la cellulose épurée et nitrée et qu'on peut dissoudre dans certains solvants entièrement volatils, ou toute autre cellulose dissoute dans une liqueur cuproammonique ou autre analogue.

En mélangeant intimement en proportions convenables ces trois sortes de cellulose et en les agglomérant sous pression, dans des moules appropriés,

puis en les soumettant aux effets du vide, on obtient de la cohésion, de l'élasticité et des surfaces lisses et glissantes dans les plaques ou objets moulés, en liège artificiel.

L'emploi du vide, pour extraire des agglomérés ci-dessus, le solvant volatil contenu dans la cellulose soluble, offre de grands avantages par rapport à l'emploi de la chaleur. Les cellules ne durcissent pas et les vapeurs des solvants peuvent se liquéfier par le jeu de la machine pneumatique, sans qu'il soit nécessaire de se servir d'appareils à distiller.

La fabrication du liège artificiel comprend les diverses opérations suivantes :

Le traitement de la cellulose amorphe consiste dans sa séparation des corps étrangers qui l'entourent ou qui sont enchevêtrés avec elle.

On broie les corps végétaux renfermant la cellulose amorphe, et on les réduit en poudre grossière, on les lexivie ensuite. La cellulose, plus légère, se sépare du bois, du ligneux et autres corps plus lourds.

La cellulose de noix de cocotier se sépare de ses fibres à l'aide de peignes tournant avec une grande vitesse. On peut séparer certaines moelles du ligneux peu consistant qui les enveloppe en les laissant exposées à l'air, aux actions du soleil et de la pluie.

La cellulose fibreuse se trouve dans les duvets de chardons divers et autres plantes analogues, dans le coton, et les textiles, l'alfa et le bois, etc.

On coupe cette cellulose suivant une longueur convenable de fibres.

La cellulose agglutinante s'obtient par l'épuration préalable et un traitement de nitratisation approprié. On fait dissoudre la cellulose nitrée dans un solvant composé d'éther sulfurique et d'alcool entièrement volatil.

Les trois sortes essentielles de cellulose étant préparées ainsi, on les mélange en proportions convenables, puis on moule la pâte homogène obtenue dans diverses sortes de moules.

On peut obtenir directement les bouchons de formes et de dimensions voulues ou bien des plaques calibrées, d'épaisseur, dans lesquelles on peut découper les objets à volonté avec des emporte-pièces, des burins ou des couteaux divers.

L'intérieur des moules doit être très lisse, afin que la pâte agglutinante ne s'accroche pas aux aspérités. On peut, pour obtenir ce résultat, employer un revêtement intérieur en verre.

Les moules de bouchons pour toutes les dimensions se composent d'une série d'éléments sembla-



bles, comprenant une partie cylindrique et deux couvercles lisses, calibrés et perpendiculaires à la génératrice du cylindre. Les couvercles laissent échapper facilement les vapeurs par leur pourtour, suivant des orifices très petits. La pâte est empilée, tassée et comprimée dans chaque moule. Les couvercles de celui-ci sont assujettis sous pression.

Le moulage en plaques, du liège artificiel, s'effectue dans des moules du même principe, à plus grandes dimensions. On peut mouler à l'aide de séries de moules ou employer des moules multiples. Les pièces moulées sont placées sous des cloches à vide. Une machine pneumatique, mue par un moteur, aspire continuellement les vapeurs des solvants de la cellulose agglutinante. Ces vapeurs sont refoulées dans un récipient, ou à froid, sous l'effet de la détente d'abord, puis de la compression, elles se liquéfient.

On récupère ainsi tout le solvant employé. On se base sur la quantité de solvant à retirer des objets placés sous les cloches à vide et l'on n'arrête l'opération que si, à la liquéfaction, on constate la présence d'un volume sensiblement égal.

Les solvants étant entièrement volatils, et étant complètement extraits par l'action du vide, les objets en liège artificiel sont considérés comme à l'état sec et complètement sans odeur.

La nitro-cellulose se contracte par la dessiccation et exerce une action de cohésion très grande sur toutes les particules élastiques et imperméabilisées à leur pourtour.

La cellulose fibreuse sert à augmenter cette cohésion et à rendre le liège artificiel incassable.

Les objets en liège artificiel séchés dans le vide sont ensuite soumis à l'action d'un désoxydant qui a pour effet de transformer la nitro-cellulose en cellulose.

L'acide nitrique du groupe éther cellulosique s'élimine sous la forme de bioxyde d'azote ou d'hypoazotite. On fait suivre la désoxydation, de lavages amenant la neutralisation totale.

La cellulose dérivant de la cellulose nitrée et plus encore celle dérivant d'une solution cuproammonique est plus sensible à l'action de l'humidification que la cellulose ordinaire.

Pour la rendre réfractaire à l'action de l'eau et des liquides alimentaires avec lesquels elle se trouvera en présence, on l'immerge pendant un certain temps dans une solution alcaline faible d'oxyde de tungstène ou de tout autre métal analogue.

On élimine l'alcali par un dernier lavage acide,

puis on laisse sécher le liège artificiel comme à l'ordinaire.

La faible porosité que ce liège a présentée pour les diverses réactions a permis la pénétration par des liquides doués d'un grand pouvoir de pénétration; mais l'eau et les liquides alimentaires ne sont pas doués des mêmes propriétés.

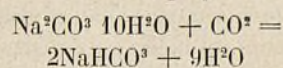
### 365.059. — Procédé de fabrication des bicarbonates alcalins.

PAR M. JOHANN GOTTLIEB BEHRENS.

La présente invention comporte un procédé pour la fabrication du bicarbonate de soude et du bicarbonate de potasse, en faisant agir, sur les monocarbonates anhydres, un mélange gazeux contenant de l'acide carbonique (anhydride carbonique) et de la vapeur d'eau, en quantités équimoléculaires, ce traitement ayant lieu sous une pression élevée correspondant à la température de décomposition du bicarbonate à obtenir.

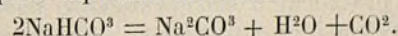
On obtient d'habitude les bicarbonates alcalins en dissolvant le monocarbonate dans de l'eau et en faisant passer dans la solution un courant d'acide carbonique.

Il existe cependant encore un autre procédé de fabrication de bicarbonate de soude, qui consiste à faire passer de l'acide carbonique sur du carbonate de soude cristallisé ordinaire. Dans ce procédé, une partie de l'eau de cristallisation est séparée et entraîne, pendant son écoulement, les impuretés du carbonate de soude brut employé. On a, en effet :



La première méthode fournit une dissolution du bicarbonate, tandis que, par la dernière méthode, on obtient le bicarbonate à l'état solide.

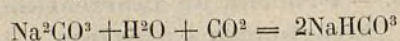
C'est surtout en vue de l'obtention de l'acide carbonique liquide que l'on a recours au procédé de fabrication du bicarbonate sous forme liquide, vu qu'une telle solution dégage déjà, à la température d'ébullition, la moitié de sa teneur en acide carbonique, que l'on obtient de cette manière à l'état de pureté, tandis que du monocarbonate reste en solution d'après l'équation suivante :



Or, comme les solutions employées pour l'exécution de ce procédé ne contiennent ordinairement que 15 0/0 de bicarbonate, il est évident que l'on réduirait de beaucoup les frais de fabrication en provo-



quant la dissociation du bicarbonate par le chauffage du bicarbonate sous forme d'une poudre sèche, au lieu de faire bouillir la solution ne contenant que 15 0/0 de bicarbonate. En opérant ainsi la dissociation de la poudre de bicarbonate sèche on obtient naturellement, comme résidu, du monocarbonate sec, que l'on doit de nouveau transformer en bicarbonate en lui faisant absorber de l'acide carbonique et de l'eau, d'après l'équation :



Or, la réalisation pratique de cette dernière réaction offre de grandes difficultés, étant donné que la réussite dépend essentiellement de la manière dont on fait entrer l'eau dans la réaction. En effet, en aspergeant d'eau la poudre sèche de monocarbonate de soude, celui-ci perd sa porosité et se prend en masse, de sorte que la saturation avec de l'acide carbonique ne peut s'accomplir qu'imparfaitement. C'est pourquoi cette manière de procéder n'a pu trouver d'application dans l'industrie.

Le problème posé est donc celui-ci : trouver un procédé permettant de fabriquer du bicarbonate sec avec du monocarbonate anhydre.

On a essayé de résoudre ce problème en mélangeant, avec la quantité de vapeur d'eau nécessaire, les gaz de combustion du coke, qui contiennent de l'acide carbonique, en vue d'obtenir une répartition uniforme de l'eau, et en conduisant les gaz ainsi saturés sur le monocarbonate à transformer.

Toutefois, dans le mémoire descriptif du brevet pris pour ce procédé, il est dit que, pour éviter la condensation de la vapeur d'eau il faut maintenir à 70° la température du mélange de gaz et de vapeur.

Or, l'inventeur du procédé faisant l'objet de la présente invention et décrit ci-après, a établi, par des expériences spéciales, que le monocarbonate de soude sec n'est plus à même d'absorber, à la température de 70° et sous la pression atmosphérique, l'acide carbonique et l'eau contenus dans le mélange précité de gaz de combustion et de vapeur d'eau en raison de ce que cette température est trop rapprochée de la température de décomposition du bicarbonate pour qu'une réaction puisse avoir lieu.

En poursuivant ses expériences, l'inventeur a toutefois constaté qu'il était néanmoins possible de faire naître la réaction en faisant agir, sur le monocarbonate, le mélange de gaz et de vapeur, après l'avoir comprimé. C'est sur cette découverte qu'est basée la présente invention. Le degré de compression auquel il faut avoir recours correspond naturel-

lement à la température de décomposition du bicarbonate, car la pression partielle du mélange d'acide carbonique et de vapeur d'eau dilué par l'azote doit surmonter la tension de décomposition du bicarbonate à cette température. Pour la réussite de la réaction, ce n'est pas seulement la pression qui joue un rôle important, mais aussi la présence de l'azote contenu dans le mélange de produits de combustion gazeux.

En effet, si on voulait comprimer un mélange d'acide carbonique pur et de vapeur d'eau, il y aurait à craindre que, par suite de l'élévation de la pression, la vapeur d'eau ne soit condensée prématurément. C'est pourquoi la présence d'un gaz indifférent, en l'occurrence de l'azote, est d'une grande importance pour maintenir, de toute façon, l'eau à l'état de vapeur dans le mélange comprimé.

La découverte décrite ci-dessus peut trouver son application industrielle dans la fabrication de l'acide carbonique liquide, en opérant de la manière suivante : de longs tuyaux de petit diamètre, disposés horizontalement, contiennent une telle quantité de monocarbonate en poudre que la moitié environ de la section du tuyau en est occupée.

L'autre moitié de la section reste libre pour permettre le passage du mélange de produits de combustion gazeux contenant l'acide carbonique et la quantité équimoléculaire de vapeur d'eau. C'est donc dans ces tuyaux que s'accomplissent les réactions. Or, tandis que, dans les procédés connus jusqu'à présent, l'absorption de l'acide carbonique était effectuée, par principe, sous la pression atmosphérique normale et à basse température, et la séparation de l'acide carbonique à une température élevée, mais sous la même pression, c'est exactement l'inverse qui a lieu dans le présent procédé, dans lequel la pression varie, tandis que la température reste la même. Précisions. Le carbonate sec en poudre, contenu dans les tuyaux chauffés de l'extérieur, est maintenu constamment à la température de décomposition du bicarbonate et, dès que le mélange de gaz et de vapeur contenant l'acide carbonique vient en contact avec le monocarbonate, après avoir été suffisamment comprimé, on doit obtenir, d'après les principes exposés ci-dessus, du bicarbonate de soude, malgré la température élevée. Mais si, dans la suite, on abaisse la pression, le bicarbonate se décompose aussitôt en dégageant de l'acide carbonique et de l'eau. Cette dernière est éliminée par condensation et dessiccation, et l'acide carbonique pur restant est liquéfié par compression. L'absorption de

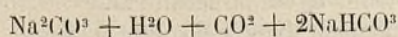


l'acide carbonique est donc obtenue par l'élévation, la remise en liberté, par l'abaissement de la pression. Cette modification de la pression à la même température présente, sur la modification de la température à la même pression (atmosphérique), l'avantage d'être plus commode.

En effet, il est très difficile de faire varier les températures, étant donné que le carbonate et le bicarbonate secs en poudre sont de très mauvais conducteurs de la chaleur. Le procédé que l'on vient de décrire permet de retirer, des gaz de combustion, environ 75 0/0 de leur teneur en acide carbonique.

Un procédé pour la fabrication de bicarbonate de soude qui, à première vue, paraît avoir quelque analogie avec le présent procédé, a été proposé par Babbitt. Cet auteur veut accélérer l'absorption en effectuant le traitement du carbonate de soude par l'acide carbonique, sous pression, dans une chambre en fer offrant une forte résistance. Dans ce procédé, la pression n'a qu'un effet accélérant, car, comme Babbitt veut travailler sans élever la température, la réaction s'accomplit aussi sans le concours de la pression, quoique plus lentement. Si, par contre, on veut faire l'absorption de l'acide carbonique à une température élevée correspondant à la température de décomposition du bicarbonate, il est impossible de travailler sous la pression normale, et l'on est forcé de travailler, de toute façon, à une pression plus élevée, pour surmonter la tension de décomposition. Donc, dans le présent procédé, la pression n'augmente pas simplement, comme dans le procédé Babbitt, la vitesse d'absorption; elle constitue, au contraire, un facteur essentiel, indispensable, sans lequel la réaction ne peut s'accomplir. C'est dans ce fait que réside la différence fondamentale entre les deux procédés.

Pour l'application industrielle du procédé, il est nécessaire de conduire, par-dessus le monocarbonate sec, l'acide carbonique et l'eau en proportions moléculaires selon l'équation de réaction :



Il faut, de toute façon, éviter un excès de vapeur d'eau, vu que, dans ce cas, la poudre sèche de carbonate absorberait cet excès d'eau et se transformerait en une masse cristalline, dure et impénétrable. Il est évident que cet accident arrêterait toute la réaction. La porosité permanente de la masse d'absorption, tant à l'état de monocarbonate que sous forme de bicarbonate, est donc un facteur essentiel pour la réussite du procédé et de la réaction et, pour cette raison, il y a lieu de veiller à ce qu'en tout

temps le volume voulu de vapeur d'eau soit introduit dans le mélange de gaz de combustion contenant l'acide carbonique.

Le moyen le plus sûr et le plus simple pour arriver au résultat précité est d'employer les gaz d'échappement d'un moteur à gaz pauvre, ou gaz de générateur. En effet, comme le gaz produit dans le générateur d'après l'équation  $\text{C} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + \text{H}_2$ , est brûlé dans le cylindre du moteur selon l'équation  $\text{CO} + \text{H}_2 + \text{O}_2 = \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ , les gaz d'échappement contiennent l'acide carbonique et la vapeur d'eau en proportions exactement moléculaires et peuvent, par conséquent, être conduits directement sur le monocarbonate sec. D'autre part, les gaz d'échappement étant fortement dilués d'azote, il n'y a aucun danger que, même en cas de forte compression du mélange gazeux, il y ait condensation prématurée de vapeur d'eau. Il résulte de ce qui précède que la composition spéciale des gaz d'échappement d'un moteur à gaz pauvre fournit la base pour la meilleure forme d'exécution de la présente invention.

L'idée d'utiliser les gaz d'échappement d'un moteur à gaz pour la fabrication de bicarbonates n'est pas nouvelle mais il n'existe qu'une seule forme d'application de cette idée, qui consiste à faire passer les gaz dans une solution aqueuse de monocarbonate, pour isoler, par absorption, l'acide carbonique contenu dans le mélange gazeux. L'azote ne joue donc aucun rôle dans la réaction, et la teneur des gaz en vapeur d'eau est sans importance, puisque les gaz sont conduits dans une lessive aqueuse. Le rôle que jouent les gaz d'échappement dans les deux formes d'application est donc tout à fait différent. Dans le procédé déjà connu, les gaz servent simplement de source d'acide carbonique, tandis que, dans le procédé qui fait l'objet de la présente invention, chacune des trois parties constitutives des gaz d'échappement joue un rôle spécial, la vapeur d'eau et l'acide carbonique entrant dans la réaction chimique, et l'azote empêchant la condensation anticipée de la vapeur d'eau.

N° 364.368. — **Traitement de certaines huiles ou graisses, notamment de celles du genre du karité en vue d'obtenir une matière gommeuse.**

SOCIÉTÉ ROCCA, TASSY ET DE ROUX.

Cette invention a pour objet l'obtention d'une matière gommeuse par le traitement de certains corps



gras, en particulier des huiles ou graisses du genre karité, shea nyt, etc., et d'autres matières grasses contenant en dissolution une matière gommeuse.

Ce procédé consiste en principe à traiter cette huile ou graisse par un acide fort avec lequel le corps gras est laissé en contact un temps suffisant.

Voici, à titre d'exemple, un mode opératoire qui convient notamment pour le traitement du karité :

On introduit dans l'huile un acide fort (plus spécialement de l'acide sulfurique, à la dose de 5 p. 100 et au titre de 63° Baumé) et on laisse la masse ainsi pendant deux jours à la température d'environ 50° C., puis on additionne de trois fois son volume d'eau chaude.

La masse est laissée en contact pendant le temps nécessaire pour retirer une grande partie de l'huile par décantation et recueillir à la partie inférieure la matière gommeuse qu'il s'agit de recueillir, et qui s'est trouvée ainsi transformée, isolée et ensuite séparée.

On n'a plus alors qu'à éliminer de la matière gommeuse ainsi obtenue les impuretés et l'huile qu'elle contient encore. A cet effet, on lui fait subir des lavages successifs à l'eau et à un dissolvant de corps gras, ou on a recours à tout autre moyen approprié pour purifier la matière gommeuse ainsi extraite.

L'acide fort auquel le corps gras est soumis agit sur la gomme qu'il contient, soit par coagulation, soit en formant avec elle une combinaison qui est ensuite détruite par l'eau, le résultat étant que la gomme se trouve séparée.

Les solutions ainsi obtenues présentent le très grand avantage, vis-à-vis de toutes celles connues jusqu'ici, d'être stables au moins cinq fois plus longtemps à la même température sans se décomposer et sans devenir impropres à la production de fils.

En préparant les solutions il n'est pas nécessaire de tenir compte des proportions moléculaires. Même en prenant un excès de sel basique, relativement à l'ammoniaque ou à l'alkylamine, ce sel se dissout dès que la cellulose a été introduite, de sorte qu'on obtient une solution claire. Il est évident que l'excès ne devra pas être trop grand.

Les solutions obtenues sont introduites sous pression, de la manière connue, à travers des ouvertures capillaires dans un liquide coagulateur; pour la coagulation, on peut employer des acides, des alcalis, des solutions de sels et même certains liquides organiques, tels que des hydrocarbures, l'alcool, etc. Les fils ainsi formés sont alors enroulés sur des bobines

de la manière connue et traités ultérieurement dans cet état d'après les procédés connus.

Les dispositions ci-dessus ne sont données qu'à titre d'exemple; les détails d'exécution du procédé pourront varier suivant le cas sans modifier le principe de l'invention.

### 364.481. — Procédé de préparation du citral hydrolysé.

Société CHUIT, NAEF et C<sup>e</sup>.

L'action des acides sur le citral a été étudiée par Tiemann, mais ce savant n'a pu obtenir que des résines et du cymol; il constata en outre que sous l'influence des acides, la combinaison labile du citral-dihydro-disulfonate de sodium se transformait en combinaison stable, de laquelle le citral ne pouvait plus être régénéré par l'action des alcalis.

Les inventeurs ont trouvé cependant que dans certaines conditions cette combinaison labile du citral, peut se transformer sous l'action des acides en une nouvelle combinaison, non du citral, mais du cytral hydrolysé, combinaison de laquelle ce corps lui-même peut facilement être séparé.

Ce nouveau produit, dû à l'hydrolyse du citral: le citral hydrolysé possède une odeur douce spéciale, susceptible d'être utilisée en parfumerie et savonnerie; en outre, ce corps peut servir de matière première pour la préparation de nouveaux parfums; il donne de plus, facilement par condensation avec l'acétone ou ses homologues: la pseudoionone hydrolysée ou ses homologues, substances qui sont elles-mêmes des matières premières très avantageuses pour la fabrication de l'ionone et de ses homologues (voir le brevet français n° 326.982 du 3 décembre 1902).

Le citral hydrolysé possède les propriétés suivantes: huile incolore passant à 142-145° sous 8 mm. à la distillation et ayant la densité  $D_{20} = 0,960$ ; il se dissout facilement dans le bisulfite de soude.

*Exemple.* — On fait la combinaison dihydrodisulfonique du citral en dissolvant en agitant, 500 p. de citral dans 1.750 p. de sulfite de sodium cristallisé et 4.000 d'eau en ayant soin de laisser couler peu à peu de l'acide sulfurique étendu, de manière à neutraliser à mesure la soude caustique qui se produit dans la réaction de la dissolution. Après avoir éliminé les parties non dissoutes par un dissolvant, on ajoute à la solution sulfiteuse 2,580 p. d'acide sulfurique 50 0/0, en refroidissant extérieurement le



mélange vers 0°, on laisse ensuite celui-ci pendant 24 heures en contact à la température ordinaire.

Au bout de ce temps, on verse le mélange en remuant, dans 6 000 p. de solution de soude caustique à 30 0/0, et reprend au moyen d'un dissolvant l'huile mise en liberté; ce dissolvant chassé, on soumet le résidu à l'action des vapeurs d'eau, qui entraînent des parties volatiles et laissent le citral hydrolysé sous forme d'une huile jaune qui est distillée dans le vide; la plus grande partie passe entre 150 et 153° à 13 mm. sous forme d'une huile presque incolore, mais il se trouve aussi du bon produit dans les portions passant un peu plus haut et un peu plus bas.

On peut le purifier par une deuxième distillation ou par dissolution dans les sulfites alcalins.

Les proportions d'acide, les conditions de concentration, de temps, etc., peuvent naturellement être variées.

#### 364.480. — **Nouveau procédé pour la préparation d'ionone, de pseudoionone hydrolysée et de leurs homologues.**

Société CHUIT, NAEF et Co.

Il est connu que l'action des acides sur les produits de condensation du citral avec les acides cyanacétique et malonique et leurs éthers, ainsi qu'avec les amines primaires, transforme ceux-ci, suivant que cette action est plus ou moins énergique, en dérivés du cyclocitral et du citral hydrolysé.

Les inventeurs ont trouvé qu'en faisant réagir ces produits de condensation du cyclocitral ou du citral hydrolysé ou le citral hydrolysé lui-même sur l'acétone en présence d'agents alcalins, il se produit de l'ionone ou de la pseudoionone hydrolysée ou encore un mélange de ces deux combinaisons, si la matière première employée est elle-même un mélange.

Si l'on remplace dans cette réaction l'acétone par un de ses homologues, on obtient alors les homologues de l'ionone et de la pseudoionone hydrolysée.

La pseudoionone hydrolysée ou ses homologues peuvent servir à la préparation d'ionone ou de ses homologues suivant les procédés décrits dans le brevet français n° 326.982 du 3 décembre 1902.

Quant au nouveau procédé de préparation d'ionone qui fait l'objet du présent brevet, il présente l'avantage d'une plus grande simplicité que les procédés connus, qui isolent d'abord le cyclocitral pour le condenser ensuite avec l'acétone et permet d'obtenir de meilleurs rendements que ces procédés combinés,

ce qui peut facilement s'expliquer par le plus grand nombre d'opérations qui sont nécessaires dans ce dernier cas, et surtout par la facile destruction par les agents chimiques et l'oxydabilité à l'état libre du cyclocitral.

Lorsqu'on obtient des mélanges de pseudoionone hydrolysée et d'ionone, ces deux corps peuvent être aisément séparés par les moyens connus.

*Exemple.* — 1° Le mélange, contenant de l'acide cyclocitrylididencyanacétique et un peu d'acide citrylidencyanacétique hydrolysé obtenu en traitant 142 parties d'acide cytrilidencyanacétique par 700 parties d'acide sulfureux 80 0/0 à froid ou par de l'acide sulfurique étendu à chaud, est dissous dans 125 parties de potasse caustique 30 0/0 puis mis à l'ébullition avec 250 parties d'acétone pendant 48 heures; on distille ensuite l'acétone en excès, puis reprend à l'aide d'un dissolvant l'huile qui s'est formée; après distillation du dissolvant, l'huile restante est soumise à la distillation aux vapeurs d'eau, qui entraînent l'ionone, tandis que la pseudoionone hydrolysée qui a pris naissance par suite de la présence d'un peu de dérivé du citral hydrolysé à côté de celui du cyclocitral, reste avec la partie non volatile, de laquelle elle peut être extraite par distillation ou par traitement au moyen des sulfites alcalins.

La solution alcaline contenant encore des produits de condensation du cyclocitral et du citral hydrolysé peut de nouveau être additionnée d'acétone en excès et chauffée à l'ébullition jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de production d'ionone et pseudoionone hydrolysée; on peut également de suite faire bouillir ce mélange pendant un temps plus long ou bien le chauffer à une température plus élevée en autoclave; un peu d'un dissolvant: benzène, toluène, etc., peut être aussi ajouté au mélange pour soustraire les produits formés à l'action de la potasse caustique.

L'ionone obtenue est purifiée suivant les moyens connus:

2° 140 parties d'éther cytrilidencyanacétique hydrolysé sont mélangés avec une solution de 70 parties de potasse caustique dans 200 parties d'eau et avec un excès d'acétone, puis on fait bouillir le mélange pendant au moins 12 heures.

Après extraction par un dissolvant du produit obtenu, on le distille dans le vide, éventuellement après un traitement préalable aux vapeurs d'eau, qui éloignent un peu de parties volatiles; la portion du produit passant entre 150 et 210° à 10 mm. contient la pseudoionone hydrolysée qui peut être



employée telle quelle, pour la préparation de l'ionone, ou seulement après avoir subi une purification par distillation ou dissolution dans les sulfites alcalins ;

3° On ajoute peu à peu à un mélange de 100 parties de citral hydrolysé et de 200 parties d'acétone, 2 parties de peroxyde de sodium en refroidissant extérieurement. On laisse ensuite quelques heures en contact le mélange qui devient brun ; on ajoute de l'eau, éventuellement après distillation préalable de l'acétone en excès, puis reprend le produit par un dissolvant. Après avoir chassé celui-ci, le résidu qui contient la pseudoionone hydrolysée est distillé dans le vide ; on peut éventuellement purifier la pseudoionone hydrolysée obtenue, par une nouvelle distillation ou par dissolution dans les sulfites alcalins, mais pour la transformation en ionone, le produit brut peut être employé.

On peut employer comme agent de condensation à la place du peroxyde de sodium, d'autres produits tels que l'éthylate de sodium, le sodium-amide, la soude ou la potasse caustiques en poudres sèches, ou en solutions, etc.

#### 364.825. — Procédé pour la fabrication de peroxydes riches de magnésium et de zinc.

PAR M. FRIEDRICH HINZ.

La fabrication du peroxyde de magnésium, en faisant réagir du peroxyde de sodium sur des sels de magnésium solubles dans l'eau, est connue. Mais avec les applications jusqu'à présent connues de ce procédé, il n'était pas possible d'obtenir de bons produits dont la teneur en peroxyde dépasse sensiblement 20 0/0 de bioxyde de magnésium ( $MgO_2$ ), ce qui doit être attribué principalement à l'action décomposante de l'eau sur le bioxyde de magnésium fraîchement précipité.

En faisant l'application du procédé qui fait l'objet de cette invention, on évite l'action décomposante de l'eau sur le bioxyde de magnésium fraîchement précipité, en employant comme dissolvant du peroxyde d'hydrogène. Il a en effet été établi par des expériences nombreuses, que le bioxyde de magnésium fraîchement précipité ne se décompose que très lentement dans ce dissolvant. Pour cette raison il est aussi à peu près indifférent si on emploie pour la dissolution des sels de magnésium, une quantité plus ou moins grande de dissolution de peroxyde d'hydrogène. Il est utile d'employer le peroxyde d'hydro-

gène en abondance, parce qu'il se décompose plus facilement dans des dissolutions de sels concentrées que dans des dissolutions faibles.

Un autre avantage de la présente invention consiste en ce que la richesse en bioxyde de magnésium ( $MgO_2$ ) du produit obtenu ne dépend pas de la teneur en bioxyde de sodium ( $Na_2O_2$ ) du peroxyde de sodium employé. Il est connu que la teneur du peroxyde de sodium du commerce varie plus ou moins et à cela vient encore s'ajouter aux procédés actuels, qu'à l'introduction du peroxyde de sodium une partie de celui-ci se décompose sans être utilisée à la formation de peroxyde de magnésium. Le carbonate ou l'hydrate de soude ainsi formés diminuent la richesse en oxygène du peroxyde de magnésium obtenu. Mais ce défaut qui accompagne toujours l'emploi du peroxyde de sodium, disparaît entièrement quand on emploie du peroxyde d'hydrogène comme dissolvant. Même si la composition du peroxyde de sodium a été assez considérable, il résulte de la présence d'un large excès de peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ) que seuls du peroxyde de magnésium ( $MgO_2$ ) ou son hydrate sont précipités.

L'application de ce procédé, qui fait obtenir des préparations de peroxyde de magnésium avec une teneur de 40 à 50 0/0 de  $MgO_2$ , se fait de la manière suivante :

On dissout 3 kilogrammes de chlorure de magnésium dans 5 litres d'une dissolution concentrée neutre ou faiblement acide, de peroxyde d'hydrogène et en refroidissant et en agitant fortement on y ajoute peu à peu 1 kilogramme de peroxyde de sodium. Il est à observer qu'autant que possible la température ne doit pas monter au-dessus de 10° C. L'opération terminée on laisse reposer le produit pendant environ une heure, ensuite on soutire le précipité et sans enlever par le lavage les sels qui l'accompagnent, on le sèche le plus vite possible à une température allant jusqu'à 70° C. Après le séchage le produit est broyé, lavé et séché de nouveau.

La fabrication de peroxyde de zinc est absolument analogue. On dissout donc environ 2 kilogrammes de chlorure de zinc dans environ 5 litres de peroxyde d'hydrogène et en refroidissant fortement on y ajoute peu à peu 1 kilogramme de peroxyde de sodium. Le précipité reste environ une heure au repos, ensuite on le soutire et on le sèche le plus vite possible. Le produit obtenu est alors lavé et séché de nouveau.



### 364.604. — Procédé de fabrication de matières analogues au celluloid.

Par M. CONRAD CLAESSEN.

Dans ces derniers temps de nombreux brevets ont été pris pour l'utilisation de toute une série de substances organiques, qui gélatinise la nitro cellulose en vue de remplacer le camphre dans la fabrication du celluloid. Outre la propriété de produire la gélatinisation de la cellulose, les corps qui remplacent le camphre doivent remplir toute une série d'autres conditions. Jusqu'à présent on ne connaît pas de lois établissant une relation entre la faculté de fournir au moyen de la nitro-cellulose un celluloid utilisable et la composition chimique des corps. On en est réduit, en général, à des recherches purement empiriques. Le demandeur a découvert que dans les urées complètement substituées (telles que les urées dans lesquelles les quatre atomes d'oxygène des restes d'ammoniaque sont remplacés par des radicaux organiques) il existe des corps qui conviennent particulièrement bien pour remplacer le camphre dans l'industrie du celluloid. Contrairement aux urées incomplètement substituées telles que la diphenylurée qui ne possède aucune faculté de gélatinisation pour la nitro-cellulose, ces corps ci-dessus mentionnés gélatinisent le pyroxyle d'une manière parfaite. Ils fournissent, avec ou sans addition de camphre en les travaillant à la manière ordinaire, un celluloid résistant et ne cassant pas. La plupart de ces corps présentent par rapport au camphre toute une série d'avantages : ils permettent de fabriquer un celluloid sans odeur et suivant les besoins de préparer des celluloids qui peuvent être travaillés complètement à la température déterminée et désirée pour chaque cas particulier, car les urées tétrasubstituées peuvent être obtenues avec des points de fusion très différents. Ainsi la diéthylidiphenylurée asymétrique fond à 54° C., la diéthylidiphenylurée symétrique, à 79° C., la tétraphénylurée à 183° C. Par un choix convenable de l'urée ou d'un mélange des urées on est donc en mesure au moyen du point de fusion de modifier la température à laquelle les articles en celluloid peuvent être comprimés, et la possibilité de régler cette température peut être d'un grand avantage. Il suffit de rappeler l'importance qu'a la hauteur de la température qui doit être employée dans la fabrication du celluloid, en ce qui concerne la résistance ou la durée de la nitro-cellulose et par conséquent de l'article en celluloid.

Dans la fabrication du celluloid on procède par

exemple, lorsque l'on emploie la diéthylidiphenylurée, en travaillant à la manière ordinairement en usage dans l'industrie du celluloid par laminage et compression la nitro-cellulose avec environ la moitié de son poids d'urée. Pour certaines applications il convient d'ajouter du camphre pour la gélatinisation.

### 364.398. — Procédé de fabrication, au moyen des huiles résineuses, de produits résineux facilement solubles dans les alcalis dilués.

Par H. NOERDLINGER

La présente invention est relative à un procédé de fabrication de produits résineux facilement solubles dans les liquides alcalins, procédé permettant d'obtenir, en même temps, des produits de distillation huileux et aqueux.

Le procédé consiste à traiter des huiles résineuses (parmi lesquelles on doit comprendre aussi les produits de distillation huileux, provenant de la fusion de résines fossiles, comme par exemple de copal) et plus spécialement les huiles résineuses lourdes, à des températures supérieures à 100°, avec un courant énergique d'air, d'oxygène ou d'air ozonisé, et cela jusqu'à ce que le résidu soit devenu soluble dans les liquides alcalins dilués. Les vapeurs s'échappant avec le courant de gaz sont condensées au cours de ce traitement pour obtenir les produits de distillation huileux et aqueux.

Les produits obtenus d'après ce procédé, et facilement solubles même dans les liquides alcalins dilués, peuvent recevoir les applications les plus diverses en raison de leur couleur claire et de leur nature résineuse. Les produits distillés résultant du procédé se composent de deux couches superposées, à savoir : une couche huileuse et une couche aqueuse. La partie huileuse notamment peut recevoir de multiples applications ; elle peut être utilisée, par exemple, comme succédané de l'huile de térébenthine ou pour d'autres applications techniques et industrielles. Contrairement aux produits obtenus au moyen des huiles résineuses, d'après d'autres procédés connus, par un chauffage peu prolongé à une température basse, les produits obtenus d'après le présent procédé sont solides à la température ordinaire et constituent des résines complètement saponifiables qui possèdent le caractère de l'acide résinique et sont donc complètement solubles dans les liquides alcalins.

L'exécution du procédé est décrite ci-après à l'aide



d'exemples, mais il est bien entendu que les proportions indiquées peuvent varier suivant les cas :

1° Dans un appareil de distillation avec récipient, on fait chauffer graduellement jusqu'à 165° C., en faisant passer un courant d'air énergique, 100 parties d'huiles résineuse épaisse ordinaire. Dans l'appareil de distillation, il reste 54 parties 1/2 d'une résine solide d'une couleur rougeâtre analogue à celle de la laque rubis. Le produit fond à 60° C., il possède les propriétés de l'acide résinique et se dissout facilement dans l'ammoniaque diluée, les lessives diluées et l'alcool chaud. Dans la benzine froide, il est presque insoluble.

On obtient, en même temps, comme produit distillé, 40 à 50 parties d'une huile jaune épaisse.

2° On traite dans le même appareil et dans les mêmes conditions 100 parties d'huile de copal et on les chauffe jusqu'à 200° C. On obtient 66.7 parties d'un résidu de la distillation formant un acide résinique insoluble dans la benzine. Comme produit distillé, on obtient 30 à 40 parties d'une huile jaune, épaisse, dégagant une odeur aromatique et contenant 30,6 p. 0/0 d'acide libre (évalué comme acide abiétique).

Contrairement à ce qui est le cas avec la distillation sèche ordinaire des huiles résineuse, on n'obtient pas comme résidu, d'après le présent procédé, des huiles solubles dans la benzine, mais un résidu d'acide résinique solide presque insoluble à froid dans la benzine.

#### 364.279. — **Perfectionnements apportés dans la fabrication de la fleur de soufre.**

PAR M. JULES LAGACHE.

La marche intensive des appareils de sublimation du soufre se heurte à divers obstacles :

1° Transmission insuffisante de la chaleur à travers les parois des chambres de condensation, en raison de leur épaisseur et de leur mauvaise conductibilité ;

2° Mauvaise répartition de la chaleur qui reste concentrée dans la partie des chambres la plus proche des appareils de distillation ;

3° Condensation du soufre dans un milieu relativement calme, où il n'existe d'autres courants gazeux que ceux dus aux différences de température et, par suite, tendance à former du grésil.

La présente invention a pour objet de remédier à ces inconvénients de la façon suivante :

Les chambres sont construites soit en béton armé,

notamment en béton armé de métal déployé ou de treillage métallique, soit en briques minces placées de champ et appuyées contre un réseau métallique, auquel elles sont fixées par du mortier de ciment.

Ces deux dispositions permettent de réduire les parois à l'épaisseur d'une cloison, cinq centimètres environ. On peut même les faire entièrement métalliques.

La répartition uniforme de la chaleur et l'agitation du milieu, sont obtenues par un ventilateur à grand déplacement de gaz, tel que ventilateur hélicoïdal, ou en forme de volet tournant autour de son axe, ou de toute autre forme appropriée, et placé soit dans la chambre elle-même, soit dans un tuyau à grande section prenant les gaz du côté de la chambre opposé aux appareils de distillation et les refoulant à l'intérieur de la chambre par la paroi de tête.

364.130. Artaud. — Appareil à distiller.

364.190. Berard. — Filtre à débit réglable, pour bidons.

364.254. Bolze. — Procédé et appareil de filtration.

364.127. Pécile. — Nouveau procédé pour reproduire sur bois un dessin imitant le placage.

364.444. Badische Anilin. — Production d'éthers de bornyle et d'isobornyle.

364.406. Farbenfabriken. — Procédé pour la production de nouvelles matières colorantes azoïques.

364.585. Badische Anilin. — Production d'éthers monoalcooliques du 1-4 bioxynaphtaline et des colorants mono et disazoïques qui en dérivent.

364.413. Duttendorfer. — Procédé de fabrication de poudres pour fusils et canons ne dégagant pas de flammes aux embouchures.

364.461. Venier. — Explosif, son emploi et dispositifs pour l'utiliser pratiquement.

364.480. Chuit. — Nouveau procédé pour la préparation d'ionone, de pseudoinone hydrolysée et de leurs homologues.

364.481. Chuit. — Procédé de préparation d'un corps nouveau, le citral hydrolysé, applicable à la parfumerie et à la préparation de produits pouvant servir également dans la parfumerie.

364.587. Simpson. — Procédé de décomposition d'huiles et corps organiques similaires.

Le directeur gérant : Bernard TIGNOL.

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