

# 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° 202

TOME XVII

OCTOBRE 1906

### LE CAMPHRE SYNTHÉTIQUE INDUSTRIEL

Par J. DESALME.

(Suite)

La purification du chlorhydrate de pinène est nécessaire; elle a pour but non seulement de le rendre stable lorsqu'on l'emploie comme camphre artificiel, mais encore elle est indispensable pour l'obtention de rendements élevés dans la préparation du camphène. Lorsqu'on a en vue cette transformation, on emploie des lavages à l'eau alcaline, puis à l'eau pure; une légère oxydation, suivie d'une cristallisation dans l'alcool, termine l'opération.

Un produit bien préparé doit fondre aux environs de 125°.

A côté de ce chlorhydrate solide, nous avons vu qu'il se forme une huile.

Quelle est la composition de ce liquide?

D'après Riban, opinion confirmée ensuite par Wallach (1), on doit considérer ce produit comme formé par la combinaison du chlorhydrate de pinène solide et du bichlorhydrate de dipentène.

Quoique ces deux corps fondent respectivement à +125° et +50°, cette combinaison est liquide.

Effectivement Wagner a montré qu'un mélange de ces deux corps, à parties égales, prend la forme

liquide; de Montgolfier (1) a du reste signalé des combinaisons liquides analogues, obtenues au moyen de bichlorhydrate de dipentène et d'autres corps tels que le camphène, le camphre, le camphre monochloré, etc.

Sous l'action de l'acide chlorhydrique, le pinène subit donc une isomérisation partielle en dipentène sur lequel se fixent deux molécules d'hydracide; le bichlorhydrate formé entraîne une quantité égale de chlorhydrate solide pour engendrer la combinaison liquide.

La chaleur favorisant cette isomérisation, il importe de choisir la température favorable. Cette dernière a été déterminée par Berthelot (2) qui a constaté qu'à — 30° il ne se fait rien; à 0° on obtient 51 0/0 de chlorhydrate solide; à 35° on en obtient 67 0/0; à 60° il ne se forme plus que des produits liquides.

Dans le chlorhydrate de pinène, le chlore est lié intimement à la molécule, on ne peut l'éliminer à froid par l'azotate d'argent; il n'est pas attaqué par les lessives alcalines à l'ébullition. On ne peut en régénérer le pinène; si l'on réussit à lui enlever une molécule d'acide chlorhydrique, on obtient du camphène.

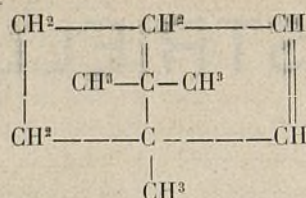
(1) *Annales de chimie et physique* (5), 19, 152.

(2) *Annales de chimie et physique* (3), 40, 16.

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, 239, 5.



Cet hydrocarbure, dont nous rappelons la constitution



est un corps solide blanc fondant à 51° lorsqu'il est pur, bouillant à 158°.

Sa formation a été indiquée tout d'abord par Berthelot (1) qui l'obtint en chauffant le chlorhydrate de pinène (on disait de térébenthène à cette époque) avec du savon, du stéarate de sodium, du stéarate de baryum, du benzoate de potassium ou de sodium. Ces différents agents fournissent des camphènes de pouvoirs rotatoires différents.

Il convient de rapprocher de ces procédés le récent brevet allemand de la Chemische Fabrik auf Actien (Schering) (2), qui emploie dans le même but de la soude, de l'eau et du savon à la température de 210-220°, ou encore le stéarate d'ammoniaque additionné d'ammoniaque aqueuse à 210° pendant 20 heures; ces réactions se passent, bien entendu, à l'autoclave.

Riban (3) obtint le camphène en chauffant le chlorhydrate de pinène avec de la potasse alcoolique à 180°; il a indiqué, dans le même but, l'acétate de potasse ou de soude (2 parties) à la température de 170°.

Brühl (4) ajoute de l'alcool à la formule précédente et chauffe 7 heures à 190°.

Wallach (5) a modifié la méthode de Riban en employant de l'acide acétique; il chauffe une partie chlorhydrate de pinène avec 1 partie d'acétate de soude fondu et 2 parties d'acide acétique cristallisable pendant 3 à 4 heures à 200°.

Marsh et Sockdale (6) ont remplacé dans cette formule l'acétate de soude par celui de potasse.

Cette méthode a encore été améliorée par Wagner et Brickner (7) qui emploient l'acétate d'argent et l'acide acétique cristallisable; pour 50 parties de chlorhydrate de pinène, ils ajoutent 50 p. d'acétate d'argent, 35 parties d'acide acétique cristallisable

et environ 2 p. d'eau; ils chauffent au bain d'eau. Outre le camphène, ce procédé donne de l'acétate d'isobornyle.

L'acétate d'argent employé rend cette méthode inabordable à l'industrie; il n'en est pas de même de la suivante, due à MM. Béhal, Magnier et Tissier (1), dans laquelle l'acétate d'argent est remplacé par l'acétate de plomb plus économique.

Comme le précédent, ce procédé donne du camphène et de l'acétate de bornyle et d'isobornyle; mais suivant la température, on peut obtenir d'une façon prépondérante, soit le premier, soit les deux derniers de ces composés :

1 k. 725 de chlorhydrate de pinène;

5 k. 000 d'acide acétique crist.;

3 k. 200 d'acétate de plomb,

chauffés à l'ébullition pendant 24 ou 30 heures à la pression ordinaire ou 2 heures à l'autoclave à 130-135° fournissent principalement du camphène avec un peu d'acétates bornyliques. On essore le précipité de chlorure de plomb; du liquide saturé à la chaux, on isole le camphène par entraînement à la vapeur d'eau.

En chauffant ces mêmes quantités à 180°, en autoclave, le principal produit de la réaction est l'éther acétique du bornéol et de l'isobornéol; une distillation de l'acide acétique entraîne le peu de camphène formé et le résidu est constitué par le mélange d'éthers.

De Montgolfier (2) a montré qu'en chauffant le chlorhydrate de pinène avec des oxydes métalliques, on obtient du camphène.

Dans le même ordre d'idées, M. Dubosc (3) emploie soit un mélange de métal et de bioxyde métallique, soit un bioxyde métallique seul.

Les proportions sont les suivantes :

344 p. chlorhydrate de pinène;

65 p. zinc en poudre;

169 p. de bioxyde de baryum;

ou 344 p. chlorhydrate de pinène;

87 p. MnO<sub>2</sub>.

Reychler (4) préconise l'emploi du phénate de soude à la température de 165-170°, le mode opératoire est le suivant : dans un excès de phénol on incorpore à chaud une quantité de potasse ou de soude plus que suffisante pour prendre tout le chlore du chlorhydrate de pinène à traiter; on

(1) Comptes rendus Acad. des sciences, 266, 496.

(2) D. R. P., 153, 924.

(3) Comptes rendus Acad. des sciences, 1307.

(4) *Berichte der deutsch. Chem. Gesell.*, 25, 147.

(5) *Liebig's Annalen der Chemie*, 239, 6.

(6) *Chem. soc.*, 57, 963.

(7) *Berichte der deutschen Chem. Gesell.*, 32, 2325.

(1) Brevet français 349.896 du 5 mai 1904.

(2) *Ann. de chimie et physique* (5), 19, 152.

(3) Brevet français 361.333 du 6 avril 1906.

(4) *Bulletin Soc. chim.* (3), 15, 371.



chauffe pour évaporer la plus grande partie de l'eau, jusqu'à ce que la température soit montée vers 170°, on ajoute le chlorhydrate de pinène et on chauffe au réfrigérant ascendant 20 à 30 heures à 155-165°; on distille ensuite jusqu'à ce que la température du liquide bouillant soit de 185-190°.

Le camphène ainsi obtenu est presque pur, il fond vers 43° et distille de 153 à 163°, le rendement atteint 75 0/0 de la théorie; les chiffres suivants donnent une idée des proportions à observer:

Phénol . . . . .	65 parties
KOH à 75 0/0 . .	25 —
C <sup>10</sup> H <sup>16</sup> HCl solide .	35 —
Camphène obtenu	20,5 —
Théoriquement. .	27,6 —

Lauth et Oppenheim (1) ont constaté que l'on obtient du camphène en chauffant le chlorhydrate de pinène avec l'aniline à une température de 150°.

La Société générale des matières plastiques (2) emploie dans le même but la nicotine en solution alcoolique à 210° pendant 15 heures.

La Chemische Fabrik auf Aktien (Schering) (3) se sert pour le même usage de solution aqueuse ou alcoolique d'ammoniaque et prolonge l'action 20 heures à 200-210°, à l'autoclave, bien entendu.

La même fabrique (4) chauffe 100 p. de chlorhydrate de pinène avec 107 p. d'une solution à 33 0/0 de méthylamine et 400 p. d'alcool absolu à 210° pendant 8 heures. Elle revendique également l'emploi de la diméthylamine, de la pipérazine, de la diamylamine et de la pipéridine.

Le camphène obtenu par ces divers procédés fond aux environs de 45°; ce n'est que par une succession de cristallisations répétées que le point de fusion s'élève à 50°; mais on peut se contenter industriellement du produit fondant à 45°.

L'acide chlorhydrique gazeux se fixe sur le camphène et l'on obtient un chlorhydrate solide; le rendement est quantitatif; il n'y a pas ici production de composé liquide.

Le chlorhydrate de camphène se différencie très nettement du chlorhydrate de pinène: il fond à 149-151°, l'eau le décompose déjà à froid; à 100°, cette décomposition est totale en HCl et camphène; la potasse alcoolique l'attaque très rapidement. Il peut également se préparer en traitant l'isobornéol

par l'acide chlorhydrique (1) ou par le perchlorure de phosphore. Le chlorhydrate de camphène est donc le chlorure d'isobornyle, c'est-à-dire l'éther chlorhydrique de l'isobornéol.

D'autre part, le bornéol soumis à l'action du perchlorure de phosphore donne entre autres produits du chlorhydrate de pinène et ce dernier peut, comme nous le verrons plus loin, être transformé en bornéol au moyen de sa combinaison magnésienne (2). Le chlorhydrate de pinène est donc le chlorure de bornyle, c'est-à-dire l'éther chlorhydrique du bornéol.

En possession du camphène, pour obtenir le camphre on a le choix entre deux méthodes:

- 1° Oxydation directe du camphène en camphre;
- 2° Transformation du camphre en isobornéol, puis oxydation de ce dernier en camphre.

Berthelot a signalé le premier, en 1858, que le camphène oxydé par le noir de platine fournit de petites quantités de camphre.

En 1869 il constata que l'emploi d'acide chromique dans cette oxydation donnait une plus grande proportion de camphre (3).

Ensuite Riban (4) employa dans ce but le mélange chromique, c'est-à-dire le mélange d'un bichromate alcalin et d'acide sulfurique; les rendements sont ainsi encore un peu améliorés.

Enfin on peut employer d'autres oxydants, notamment l'ozone (5).

Mais, quel que soit le procédé employé, il se forme, à côté du camphre, d'autres produits d'oxydation tels que l'oxycamphre et l'acide camphorique, et les rendements sont faibles; c'est pourquoi il est préférable de passer par l'isobornéol.

L'isobornéol est un des produits obtenus par réduction du camphre. c'est un isomère du bornéol; ces deux alcools existent sous trois formes stéréochimiques (droit, gauche, inactif) qui, toutes, fournissent du camphre par oxydation; seul varie le pouvoir rotatoire du produit obtenu.

En leur qualité d'alcools, ils peuvent s'éthérifier par les acides, mais ces mêmes éthers peuvent être obtenus au moyen du camphène, et dans ce cas ce sont les éthers de l'isobornéol qui dominent.

Pour réaliser cette transformation on peut traiter le chlorhydrate de camphène par des sels d'acides organiques (acétates, benzoates, etc.) ou plus sim-

(1) Bulletin Soc. chim. (2), 8 6.

(2) Brevet français 349.815 du 12 avril 1904.

(3) D. R. P., 449.791.

(4) D. R. P., 154.107.

(1) Reychler, Bull. Soc. chim. (3), 15, 373.

(2) A. Hesse, Ber. der deutsch. Chem. Gesells., 39, 1127.

(3) Voir comptes rendus Acad. des sciences, 80, 1425.

(4) Id., 80, 1382.

(5) Nordheim, D. R. P., 64. 180.



plement faire agir directement ces acides libres sur le camphène.

Dans ce dernier cas on peut employer avantageusement le procédé Bertram et Walbaum (1) qui consiste à ajouter au mélange camphène et acide organique (acide acétique par exemple) une très petite quantité d'acide sulfurique.

C'est ainsi que l'on peut chauffer deux à trois heures, à 50-60° 100 parties de camphène, 250 parties d'acide acétique et 10 parties d'acide sulfurique à 60 0/0. On obtient de cette façon l'acétate d'isobornyle fusible à 216° qu'il suffit de saponifier par la soude alcoolique pour le transformer en isobornéol fusible à 212°.

Il n'est pas complètement nécessaire d'isoler l'isobornéol, ses éthers fournissant le camphre par oxydation, comme nous le verrons plus loin.

Pour obtenir l'isobornéol ou ses éthers il existe un autre procédé que nous avons signalé au début de cet article : l'action directe des acides organiques sur le pinène.

Bouchardat et Lafont (2), dans une série de recherches, ont montré qu'en abandonnant très longtemps de l'essence de térébenthine avec de l'acide acétique, on obtient des acétates de terpinéol, de fenol, de bornéol et d'isobornéol. Cette action peut être produite en 64 heures en chauffant le mélange en tubes scellés (3). La température est-elle portée au-dessus de 150° ? On obtient les acétates de bornyle et d'isobornyle et un terpène bouillant à 178° (4).

Dans les mêmes conditions l'acide formique donne un éther formique (5).

Les mêmes auteurs ont constaté que le pinène chauffé 50 heures à 150° avec son poids d'acide benzoïque, engendre du camphène solide et les éthers benzoïques du bornéol et de l'isobornéol (plus de 50 0/0 de l'essence).

Reychler (6) a constaté que le pinène, traité à froid par l'acide trichloracétique donne le trichloracétate d'isobornyle.

G. Wagner (7) et Ertschikowsky ont doublé le rendement de ce dernier procédé en chauffant à 120°.

La société The Ampère Electro-Chemical Co dans

son brevet français 303.812 du 17 septembre 1900 emploie l'acide oxalique.

Elle mélange cinq parties d'essence de térébenthine anhydre avec 1 p. d'acide oxalique anhydre et chauffe au point d'ébullition de la solution ; il se produit ainsi un mélange de bornéol, d'isobornéol, de leurs éthers oxalique et formique, de camphre, de limonène et de produits de polymérisation.

On sature à la chaux pour isoler le camphre et les bornéols ; les éthers séparés sont saponifiés et les bornéol et isobornéol sont oxydés par le mélange chromique ; d'après les indications du brevet, 350 parties de pinène sec peuvent donner 100 parties de camphre (1).

Dans le même ordre d'idées, la maison von Heyden (2) emploie l'acide salicylique pour transformer le pinène en éther de l'isobornyle ; dans ce cas, on obtient également du limonène comme sous-produit.

O. Schmidt (3) propose le remplacement de l'acide salicylique par l'acide o. chlorbenzoïque qui se régénère quantitativement, tandis que l'acide salicylique se dédouble en partie en phénol et acide carbonique.

Enfin A. Hesse (4) a transformé directement en bornéol le chlorhydrate de pinène au moyen de la combinaison magnésienne obtenue par la réaction de Grignard :

42 k. de poudre de magnésium sont mis en suspension dans l'éther absolu et reçoivent 8 k. 6 de chlorhydrate de pinène (ou 10 k. 9 de bromhydrate) en solution étherée (10 k.) ; on ajoute une petite quantité d'un catalyseur tel que l'iode ou bien un peu de  $C^2H^5Br$  (5).

La réaction terminée on fait passer à refus, dans la masse, un courant d'oxygène ou d'air atmosphérique, en refroidissant.

En introduisant de l'eau acidulée jusqu'à faible réaction acide, il se produit deux couches ; la solution étherée surnageante est neutralisée, séchée et distillée ; le résidu est du bornéol brut, on le purifie au moyen de son éther phtalique.

Quoiqu'il en soit et quel que soit le procédé employé pour préparer l'isobornéol ou le bornéol il faut les transformer en camphre.

Cette opération se fait au moyen d'oxydants. On peut employer l'acide chromique ou le mélange

(1) *Journal für prakt. chemie* (2), 49, 15.

(2) *Comptes rendus Acad. des sciences*, 113, 551.

(3) *Ann. de chimie et physique* (6), 16 242.

(4) *Bulletin soc. chim.* (3), 9, 361.

(5) *Ann. de chimie et phys.* (6), 15, 185.

(6) *Bull. soc. chim.* (3), 15, 371.

(7) *Ber der deutsch. Chem. Gesells.*, 32, 2306.

(1) D. R. P., 134.553.

(2) Brev. franç. 339. 504 du 11 janv. 1904.

(3) *Ibid.*

(4) Demande de brevet allemand H 34.107 du 8 novembre 1904.

(5) Voyez Ehrlich et Sachs, *Berichte d. deuts. Chem. Gesells.*, 36, 4293.



bichromate-acide sulfurique, l'acide permanganique étendu ou même le permanganate neutre (1) : par exemple, 10 k. isobornéol en poudre sont dissous dans 10 k. de benzène et agités à la température ordinaire avec une solution de 10 k. de permanganate de potasse dans 1.000 litres d'eau ; quand la coloration est disparue, on entraîne à la vapeur d'eau et purifie le camphre par cristallisation dans l'éther de pétrole.

L'air ozoné ou l'oxygène ozoné ont été préconisés ; dans ce cas on dissout l'isobornéol dans la ligroïne ou l'acide acétique (2). On a proposé d'envoyer un mélange d'air ou d'oxygène et de vapeur d'isobornéol sur une spirale de toile métallique en cuivre, chauffée à 180° ; on réalise pratiquement ce procédé en entraînant par un mélange de vapeur d'eau et d'air, de l'isobornéol chauffé à 160° (3). L'oxydation peut être effectuée au moyen d'une solution aqueuse de chlore (4) ; tant qu'il y a de l'isobornéol en excès, le camphre formé n'est pas attaqué.

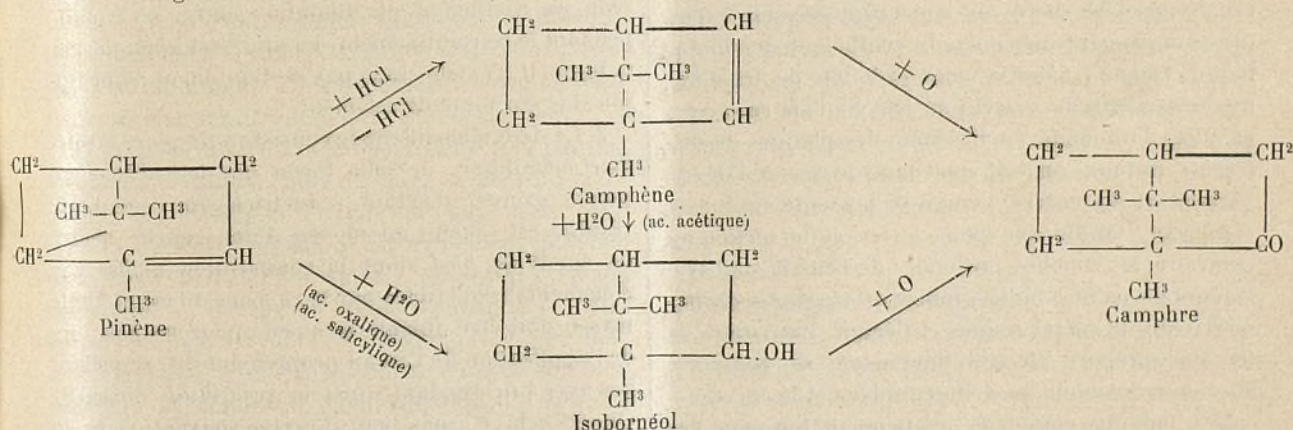
On dissout 15 k. 4 d'isobornéol dans 16 k. de benzène et on agite avec 7 k. 1 de chlore dans 900 litres

d'eau. Le rendement est pour ainsi dire quantitatif. On peut même employer un courant de chlore gazeux dans une solution chloroformique d'isobornéol (1).

Enfin on peut employer les hypochlorites alcalins ou les hypochlorites naissants, produits par l'électrolyse d'une solution de sel marin (2) ; on dissout 100 p. d'isobornéol dans 80 p. de benzène et on le met en émulsion dans 500 p. d'eau. Puis on fait couler une solution de 200 parties de chlorure de chaux dans 500 p. d'eau (?) et on ajoute 1/2 à une partie de bioxyde de manganèse. On distille ensuite à la vapeur d'eau.

Enfin, un dernier perfectionnement consiste à ne pas saponifier les éthers de l'isobornéol et à les oxyder directement (3), soit au moyen de l'acide chromique en solution acétique ou en solution aqueuse, soit au moyen du bichromate de soude et de l'acide sulfurique, etc. ; ce procédé s'applique au formiate, à l'acétate, au benzoate d'isobornyle.

En résumé, la succession des réactions qui permettent le passage du pinène au camphre est la suivante :



Au point de vue industriel les procédés qui paraissent les mieux adaptés sont : d'une part, le procédé au chlorhydrate de pinène, acétate de plomb, acide acétique qui fournit à volonté pour ainsi dire, soit le camphène, soit l'isobornéol, et d'autre part le procédé au pinène et acide organique, qui élimine l'opération la plus pénible et la plus mauvaise : la préparation du chlorhydrate de pinène.

Voici d'après O. Schmidt (5), les rendements aux diverses phases de chacun des deux procédés :

(1) *Chem. Fabrik. Shering*, D. R. P., 157.590.

(2) *Chem. Fabrik. Shering*, D. R. P., 161.306, brev. français 353.065.

(3) *Chem. Fabrik. Shering*, D. R. P., 161.523.

(4) Boehringer, brev. français 352.888 du 31 mars 1905.

(5) *Chem. Industrie*, 29, 241.

pinène-camphène-isobornéol et pinène-isobornéol.

#### A. Essence de térébenthine + acide chlorhydrique.

43 0/0 chlorhydrate solide	— 57 0/0 chlorhydrate liquide.
↓	↓
95 0/0 camphène	90 0/0 terpène.
↓	
86 0/0 acétate d'isobornyle.	
↓	
environ 80 0/0 de camphre.	

(1) Boehringer, première addition (n° 4663) au brev. 352.888.

(2) Société pour l'industrie chimique à Bâle. Brev. franç. 362.956 du 2 février 1906.

(3) *Chem. Fabrik. Schering*, D. R. P., 158.717.



B. Essence de térébenthine + acide o. chlorbenzoïque.

37 0/0 éther bornylique — 53 0/0 limonène.

98 0/0 bornéol + isobornéol.

environ 80 0/0 de camphre.

Les rendements en camphre par rapport à l'essence de térébenthine mise en œuvre sont les suivants :

A. 24,4 0/0 de camphre, 42,3 0/0 de terpènes.

B. 28 0/0 de camphre, 53 0/0 de terpène.

C. 25 0/0 de camphre par le procédé à l'acide oxalique.

J. DESALME.

## L'ÉMAILLEGE DU FER

D'après RUDOLF VONDRACEK (1)

L'émaillage du fer présente des difficultés qu'on ne rencontre pas dans l'émaillage d'autres métaux plus purs, tels que le cuivre, l'argent ou l'or. Pour ces derniers, le succès de l'opération dépend à peu près uniquement du choix du coefficient de dilatation de l'émail ; pour la fonte ou la tôle de fer d'autres considérations entrent en jeu. Si l'on recouvre, en effet, d'un même émail blanc, des plaques de différents métaux, on voit que dans le cas de l'or, de l'argent et du cuivre, l'émail se présente en masse compacte, tandis que pour le fer et le nickel, au contraire, les couches profondes de l'émail sont traversées de petites bulles, indice de réactions chimiques entre le métal impur et l'émail. Par contre, le fer pur préparé électrolytiquement, se comporte absolument comme les métaux nobles et le cuivre.

Les fers du commerce contiennent toujours des quantités variables de carbone. Cet élément peut exercer une influence réductrice sur les composants réductibles de l'émail, et donner lieu à un dégagement d'oxyde de carbone, d'où les petites bulles rencontrées dans l'émail. Ce fait se produit surtout avec les émaux blancs à base d'oxydes de zinc ou de plomb. C'est d'ailleurs un fait bien connu dans l'émaillage de la fonte, que cet émail ne doit pas être appliqué directement sur le métal. Le problème se pose donc, soit de trouver un émail d'une composition telle, qu'à la température de l'émaillage, aucune réaction n'ait lieu entre ce dernier et le carbone du métal ; soit au contraire de préparer la surface du

métal de telle sorte que le carbone ne puisse exercer son rôle nuisible sur l'émail.

1. Les émaux blancs à base de plomb, facilement fusibles dès qu'on les projette sur une plaque de fonte préalablement chauffée au rouge, fondent, recouvrent le métal et se solidifient rapidement. La faible durée de l'opération et le rapide refroidissement, rendent les phénomènes de réduction négligeables. Mais cette méthode ne s'applique qu'aux émaux facilement fusibles, lesquels ne conviennent que pour les travaux de décoration. Dans le cas d'émaux colorés, il est toujours facile de trouver une composition telle qu'aucune action réductrice du carbone ne soit à craindre.

Les émaux blancs présentent une difficulté spéciale, car il est très difficile de trouver un substitut convenable pour le blanc de zinc : la cendre d'os diminue l'éclat de l'émail, en même temps qu'elle le rend cassant ; les préparations d'antimoine se comportent de même. La cryolithe qui donne à l'émail une couleur blanche opaque, n'est applicable en grand que pour la tôle émaillée. Cet émail qui possède un coefficient de dilatation élevé, se fendille pendant le refroidissement, lorsqu'il est appliqué sur la fonte. Il n'existe donc pas de bon émail blanc applicable sur fonte directement.

2. La deuxième méthode consiste à préparer la surface métallique, de telle façon que le carbone ne puisse exercer d'action réductrice sur l'émail. Ce résultat est obtenu au moyen d'une couche neutre ou émail de *fond*, dont la composition n'offre pas d'éléments réductibles par le carbone du métal. Cette masse doit être fusible très peu, pour ne pas, lors de l'application de l'émail proprement dit, se mélanger avec lui, rendant ainsi la protection illusoire. Quand cela n'a pas lieu, il arrive souvent, dans le cas de cuisson prolongée, que l'émail et le fond protecteur, se mélangent intimement en certains points où apparaissent des bulles. On dit que ces endroits sont « brûlés ». L'émail de *fond* est généralement formé d'un émail très difficilement fusible (environ 75 0/0 de silice) additionné d'argile et de quartz. La formule suivante donne de bons résultats : borax 29, quartz 50, feldspath 13, soude 4, craie 3, cendres d'os 4. On fond le tout dans un vieux plat et on broie la masse avec de l'eau, en lui ajoutant un quart de son poids de quartz et un sixième d'argile. La bouillie ainsi obtenue est étendue sur la fonte, puis cuite après dessiccation. On obtient ainsi un émail poreux, bien adhérent, de couleur blanche ou jaunâtre.

On a souvent attribué à l'émail de fond un rôle

1. *Chemiker Zeitung*, 1906, 47.



différent de celui qui vient d'être exposé. On a dit notamment qu'il avait pour but de compenser les inégalités de dilatation du métal et de l'émail. Cela est peu probable, car l'émail de fond, qui représente une masse poreuse, deviendrait friable sous l'influence de variations de température, et déterminerait un soulèvement de l'émail proprement dit. Le vrai rôle de l'émail de fond est d'empêcher l'action réductrice du carbone de s'exercer. On pourrait arriver au même résultat en recouvrant la pièce à émailler d'un dépôt électrolytique de cuivre ou de fer. Ce procédé cependant n'a pas donné jusqu'ici de bons résultats.

Au lieu de chercher à isoler le métal, et l'émail, au moyen d'un *fond* convenable, ne serait-il pas possible d'éliminer de ce métal, au moins superficiellement, le carbone nuisible. On obtiendrait ainsi une couche de fer pur, n'ayant pas d'action sur l'émail. Il faudrait ensuite éviter le contact de l'oxyde de carbone avec le métal ainsi préparé. Le fer détermine en effet par catalyse, la décomposition de l'oxyde de carbone en acide carbonique et carbone. M. Boudouard a démontré qu'il suffit d'une faible quantité d'oxyde de carbone dans le gaz combustible pour que la réaction s'effectue, même à des températures peu élevées. Le fer se chargerait vite à nouveau de carbone.

La décarburation du métal peut s'effectuer par une longue calcination à l'abri de l'air, en présence d'un oxyde, par exemple d'oxyde de fer, mais cette opération serait coûteuse. Il est également possible d'oxyder le carbone, à la surface du métal; l'acide carbonique se dégage en même temps que le métal est partiellement oxydé. La condition principale dans cette opération, c'est que la couche d'oxyde soit bien adhérente et donne un émail résistant. Ce procédé est sans doute appliqué en Amérique. En effet, les ustensiles émaillés provenant des Etats-Unis sont obtenus avec un émail blanc à base d'oxydes de zinc et de plomb, et sans l'intervention d'un émail de fond. Ils possèdent cette différence remarquable avec les articles émaillés européens, qu'on ne peut enlever l'émail sans endommager la fonte. De plus ils possèdent une belle apparence de porcelaine. Le procédé américain est resté complètement secret jusqu'ici; on suppose seulement que le métal est d'abord recouvert d'une couche d'oxyde, mais c'est là une opération délicate à réaliser. Si l'on emploie à cet effet un oxydant énergique, tel l'acide azotique, on obtient une couche d'oxyde qui se détache lors de la cuisson de l'émail.

Des essais ont été effectués avec différents oxy-

dants: minium, bioxyde de manganèse, salpêtre, etc., mais les meilleurs résultats ont été obtenus par calcination de la fonte dans une fourrure d'oxyde de fer et en présence de l'air. Il se forme ainsi à la surface de la fonte une couche compacte d'oxydure de fer. En chauffant durant 14 heures un morceau de fonte avec du colcothar en poudre, à la température du rouge, on obtient une matière qui, émaillée, ressemble beaucoup aux produits américains. La couche d'oxyde résiste très bien à l'action de l'émail, car ce morceau de fonte émaillée, maintenu pendant deux heures à la température du rouge, n'a été brûlé en aucun point. Ce résultat est impossible à atteindre avec les produits émaillés par les procédés européens.

Pour rendre la calcination avec le colcothar analogue à la technique européenne, on broie le colcothar pur avec de l'eau et on étend la bouillie sur l'objet à émailler, comme pour les couvertes. Si au lieu d'eau on emploie une solution de salpêtre, la couche d'oxyde sera plus adhérente.

Dans la pratique de l'émaillage, il ne faut pas s'attacher scrupuleusement à une formule d'émail donnée. La pureté et la finesse des différents constituants, ainsi que le soin apporté dans l'exécution, semblent des facteurs bien plus importants, pour obtenir de bons résultats. L'essentiel, c'est que l'émail suive bien les mêmes dilatations que le métal, sous l'influence des changements de température, et pour cela il faut faire varier la dose de borax, suivant le cas.

Comme pigment, les cendres d'étain sont toujours les plus employées, mais on tend de plus en plus à leur substituer des produits moins chers, par exemple la cendre d'os et la cryolithe. A ce point de vue voici une formule qui a donné de bons résultats: feldspath 32 kg., borax 19, soude 6,5, salpêtre 2,5, spath fusible 3, oxyde de zinc 2,5, cendres d'étain 8,5, cendres d'os 1,5, cryolithe 1,5. Une teneur plus élevée en cendre d'os diminuerait l'élasticité de l'émail et le rendrait cassant. En augmentant la quantité de cryolithe, on élève le coefficient de dilatation de l'émail. Pour l'émaillage de la toile, par exemple, dont la dilatation est plus grande que celle de la fonte, on peut aller jusqu'à 10 et 15 0/0 de cryolithe.

Parmi les autres substituts de l'oxyde de zinc, citons encore l'acide titanique (br. all. 115.016) et l'antimoniate de soude. Le premier est d'un prix élevé, quant au second, il diminue toujours l'éclat de l'émail.

Lorsque l'on travaille avec des émaux plombifères



il est important que les gaz de la combustion, s'ils ont accès sur l'émail, soient maintenus bien oxydants. Une faible teneur en oxyde de carbone réduit l'oxyde de plomb et l'émail devient gris et terne. Les émaux plombifères ont comme avantages leur facile fusibilité et leur élasticité. Les Américains emploient un émail tenant environ 10 0/0 de PbO. Voici une formule qui a donné de bons résultats : feldspath 30 kg., quartz 6, borax 21, soude 13, salpêtre 3, minium 10, cryolithe 4, cendres d'étain 10.

A. B.

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

Rome, avril-mai 1906

(SUITE)

### Chimie agricole

La question des blés a été traitée en plusieurs rapports, ceux entre autres de M. Tobler, sur la culture, la composition chimique et la panification de quelques variétés de grains, de M. Kosutany sur le blé de Hongrie, de M. Vilmorin sur l'analyse des blés, etc. Les engrais, considérés au point de vue de leur composition chimique, comme à celui de leur emploi par l'agriculture ont inspiré des mémoires intéressants à MM. Pozzoli (*Recherches sur le calcio-cyanamide*), Fascetti (*Action de quelques engrais sur le calcio-cyanamide*), Prianschnikof, sur l'accessibilité de  $P_2O_5$  des cendres, et sur les causes qui déterminent le pouvoir fertilisant des os employés comme engrais phosphatiques, Gozklad, sur l'influence de la fumure par la scorie, Thomas sur le navet et sur l'action tardive de la fumure de l'orge par la scorie Thomas, de M. Jovino sur l'alimentation minérale de la vigne et sa résistance à la chlorose et au phylloxera. L'importante question de la laiterie et de ses dérivés, beurre et fromage, a exigé pour être traitée, une séance tout entière où ont été présentés les importants mémoires de MM. Rossi sur le *bacillus Comesii Rossi* et ses propriétés, Fascetti sur l'action de la caséase dans la maturation des fromages, Gorini sur les applications de la bactériologie à la fabrication du fromage et sur le groupe physiologique des bactéries acides et présurigènes, Linlet et Ammann sur les

(1) Voir le numéro de la *Revue* d'août 1906.

matières albuminoïdes solubles du lait, et de M. Silz enfin, présentant les résolutions et les vœux émis et ratifiés par le deuxième congrès international de laiterie (Paris, octobre 1905). M. Effront a exposé ses travaux sur l'utilisation de l'azote des vinasses de distillerie; M. Proust, les siens sur l'analyse des plantes cultivées. Les produits servant à l'étude des affections cryptogamiques de la vigne ont inspiré les travaux de MM. Siemoni et Dusserre (détermination du degré de finesse des soufres employés en viticulture) et sur l'adoption de méthodes internationales pour l'analyse des produits soufrés et cupriques employés en viticulture. L'étude des sols et des climats, dans leur rapport avec la production agricole, ont conduit M. Schreiber à d'intéressantes conclusions, que confirme le beau travail de M. Garola sur la dialyse des sols, et ceux de M. M. Proost sur l'analyse des terres arables et des sols dont elles proviennent, Mosseri sur l'analyse des terres dans les régions tropicales et subtropicales, et Weibull sur les méthodes pratiques d'analyse des terrains.

La commission internationale d'analyse des engrais et des fourrages a apporté ses conclusions, contenues dans les importants rapports de MM. Siderski (détermination de KOH), Klasson (détermination de  $P_2O_5$ ), Vivier (table des poids atomiques pour les analyses internationales), Effront sur les caractères chimiques et la valeur alimentaire des substances azotées contenues dans les matières fourragères, Sani (conservation des fourrages avec le phosphate acide et avec le sel de cuisine), et Rivière (fabrication des tourteaux sucrés d'huilerie pour l'alimentation des bestiaux).

### Hygiène. Chimie médicale. Pharmacologie

En cette revue, où l'on ne s'occupe guère que des questions de chimie industrielle, les travaux des médecins, des hygiénistes et des pharmaciens ne peuvent pas être signalés avec de grands détails. Je me bornerai donc à indiquer le rapport de M. Vicario, insistant pour obtenir l'unification des procédés de dosage en urologie, celui de M. Minovici, concluant à la nécessité de nommer une commission chargée d'établir les meilleures méthodes chimiques à employer dans les recherches chimico-légales; celui enfin de M. Vitali, opposant des réformes à introduire dans le système chimico-légal:

### Bromatologie

Le professeur Piutti, fait adopter le vœu suivant:



Le Congrès émet le vœu que les membres de la commission internationale d'unification des méthodes d'analyse des denrées alimentaires soient investis par leurs gouvernements respectifs des pouvoirs nécessaires pour publier un code international indiquant les méthodes à employer par les laboratoires et destinées à être dorénavant le seul texte légal devant servir à départager les experts en cas de contestation. Le docteur de Rothschild fait remarquer que le lait cru, rigoureusement aseptique, serait évidemment l'aliment idéal pour les nourrissons, mais qu'on ne peut actuellement le considérer que comme une véritable curiosité de laboratoire, parce qu'il nécessite une technique trop complexe pour entrer dans la pratique commerciale. La stérilisation par la chaleur présente l'inconvénient grave de modifier défavorablement la constitution du lait, particulièrement en ce qui concerne la caséine et les ferments solubles, dont le rôle utile a été mis en évidence par MM. Behring et Eschrich. M. Behring a proposé la stérilisation du lait par le formol, au grand émoi des médecins et des physiologistes qui, à l'encontre de certains de leurs confrères ne voient que des inconvénients dans l'emploi de cet antiseptique. En présence de ce désaccord, l'auteur de la communication résume les travaux faits sur la question, cite des expériences personnelles effectuées sur des chiens qui ont subi, sans autre inconvénient qu'une digestion plus lente et accompagnée d'une légère diminution de l'acidité du suc gastrique, l'ingestion quotidienne de lait formolé, continuée pendant plusieurs mois. Dans ses conclusions, il juge la question assez importante pour être de nouveau soumise à la critique et aux expériences des savants. La section, se rangeant à son avis, a décidé à l'unanimité de maintenir la question à l'ordre du jour du congrès. Sur la proposition de M. Silz, la section de chimie agricole a voté à l'unanimité les vœux suivants : 1<sup>o</sup> que les divers gouvernements fixent d'un commun accord les méthodes d'analyse à employer dans les expertises officielles des beurres en vue de la recherche des falsifications ; 2<sup>o</sup> que ces méthodes, les mêmes pour tous les pays, soient suivies à l'exclusion de toute autre par les experts ; 3<sup>o</sup> que par entente internationale entre tous les pays producteurs de beurre, des chiffres soient fixés, après enquêtes faites dans chaque pays et dans chacune de ses régions, pour permettre l'appréciation de la pureté des échantillons à analyser ; 4<sup>o</sup> qu'un maximum unique doit être établi par toutes les puissances pour le mouillage du beurre ; 5<sup>o</sup> qu'il convient de fixer un minimum de composition

moyenne des divers éléments (matière grasse et extrait sec) pour le lait destiné à l'alimentation humaine. Ces vœux ont été transmis à la commission internationale d'analyse des substances alimentaires, seule qualifiée pour en assurer la prompte réalisation. MM. Bono, Bari, Sanglé-Ferrière ont exposé successivement le fonctionnement et le rôle des laboratoires municipaux, en indiquant un certain nombre de modifications qu'il serait souhaitable de voir apporter à leur organisation. M. Troccoli a montré quels sont les abus de l'emploi de l'acide salicylique comme substance conservatrice. M. Christomanos a précisé les conditions hygiéniques auxquelles doit satisfaire la glace artificielle, M. André, a parlé de l'analyse des eaux alimentaires ; diverses communications sur les questions du lait, du beurre, des fromages, des corps gras, au triple point de vue de leur analyse, de la recherche de leur sophistication et de l'interprétation des résultats de dosage ont fait l'objet des communications de MM. Lam, Bordas, Meillère, Carlinfant, Bertozzi, Trillat, Santon, Comanducci, Vandam, etc. M. Mathieu a présenté un rapport sur la situation de l'industrie vinicole et de l'œnologie en France.

#### **Photographie. Photochimie.**

M. Lumière a apporté une nouvelle méthode photographique permettant d'obtenir des préparations sensibles, noircissant directement à la lumière et ne contenant pas de sels d'argent solubles. Il a fait en même temps connaître d'ingénieux perfectionnements aux méthodes couramment employées pour la photographie des couleurs. M. Schmidt a donné un tableau d'ensemble des systèmes reposant sur le procédé des trois couleurs. M. Seyewetz a fait une étude comparative de la composition et des propriétés de la gélatine précipitée et de la gélatine insolubilisée par différentes substances organiques et minérales, ainsi que l'application de cette étude à la technique photographique. Il a fixé en outre les détails de l'insolubilisation de la gélatine dans l'eau bouillante par les développateurs à l'acide pyrogallique et par les produits d'oxydation à l'air des corps à fonction phénolique. M. Castellani a proposé une émulsion à l'oxalate mercurieux, et M. Hægelin a étudié l'augmentation de la conservabilité des papiers pour impressions héliographiques.

#### **Electro-chimie. Physico-chimie.**

Il a été présenté dans cette section un nombre important de communications présentant un intérêt



plus théorique que pratique : il serait long de les signaler ici, et je ne parlerai que des plus importantes parmi celles qui présentent un intérêt pratique immédiat. C'est le cas de celle de M. Sabatier, qui expose dans son ensemble les nouvelles méthodes basées sur la catalyse par les métaux communs divisés, Ni et Cu, méthodes qui permettent de résoudre une multitude de problèmes chimiques avec une facilité extraordinaire. L'industrie tirera sans doute un parti important de ces nouveaux procédés, et l'auteur signale surtout à ce point de vue la transformation des acides gras non saturés en acides solides, la préparation de l'alcool isopropylique, celle des aldéhydes, de l'aniline et autres amines, celle du méthane à partir des oxydes du carbone; ces réactions présentent de grandes analogies avec celles des ferments vivants. M. Galeotti et M. Bottazzi apportent un mémoire sur les rapports existant entre les colloïdes et les électrolytes. M. Moissan parle du siliciure de carbone et expose l'état de l'industrie du carbure de calcium en France. M. Rossi traite des applications industrielles de l'osmose électrique, M. Cappadoro, de l'électrolyse avec des courants alternatifs, M. Denigès de l'emploi de la flamme du Mg comme excitateur des phénomènes de fluorescence et de l'influence des sels des halogènes et des azotures sur la fluorescence de la quinine; M. Marie enfin, sur les applications réelles de l'électrochimie à la chimie organique.

#### **Droit et économie politique dans leurs rapports avec l'industrie chimique.**

Les délibérations de cette section, pour n'avoir pas fait l'objet de controverses scientifiques brillantes, n'en ont pas moins eu une importance primordiale, puisqu'elles ont amené le congrès à présenter aux divers gouvernements des vœux, dont la réalisation importe au plus haut degré aux intérêts vitaux de la chimie appliquée : 1° il a été édicté le projet d'une réglementation internationale uniforme pour les transports terrestres et maritimes, pour le transport des produits inflammables acides ou caustiques; 2° l'article 4 bis de la convention de Paris a été longuement discuté en ce qui concerne l'indépendance des brevets demandés en divers Etats pour la même invention; 3° les conditions de l'exercice du droit de priorité ont été minutieusement réglées; 4° il a été admis que la protection internationale à accorder à une marque doit être subordonnée à cette condition essentielle que le produit couvert par la marque aura été d'abord protégé dans son pays d'origine;

5° les droits de l'inventeur dans le cas où il est l'employé d'une firme ont été précisés et définis; 6° il a été coordonné tout un ensemble de mesures à proposer pour la sauvegarde des secrets de fabrication et pour la répression de leur violation.

Résumés aussi brièvement qu'ils viennent de l'être, les travaux du sixième congrès international de chimie appliquée peuvent sembler n'être qu'un ensemble touffu et un peu disparate. Mais il faut faire remarquer que deux faits principaux s'en dégagent : l'un, c'est que les congrès tendent de plus en plus à présenter par une série de monographies complètes l'état scientifique et économique des diverses industries chimiques. Pour les principales d'entre elles d'ailleurs, des conférences magistrales, comme ont été celles de Franck sur la fixation de l'azote atmosphérique par le carbure de calcium, de sir William Ramsay sur l'épuration des eaux d'égouts et de M. Moissan sur la distillation des métaux, attirent spécialement l'attention sur leur importance et leur développement. L'autre fait, c'est que l'industrie italienne marche de jour en jour davantage dans la voie du progrès, que, par l'utilisation rationnelle de ses sources naturelles d'énergie hydro-électrique, la péninsule va prendre bientôt une des premières places dans le monde industriel et que l'Italie, terre classique jadis des arts, du beau et du rêve, va devenir l'une des patries de la science.

FRANCIS MARRE.

### **REVUE DES PÉRIODIQUES FRANÇAIS & ÉTRANGERS**

**Dosage de l'acide sulfurique par la benzidine,**  
par M. E. LEMAIRE (*Annales de chimie analytique*, septembre 1906, p. 333).

L'auteur utilise l'insolubilité connue du sulfate de benzidine dans l'eau froide, les autres sels de la benzidine étant solubles. La réaction est employée surtout pour doser  $\text{SO}_4\text{H}^2$  dans HCl de la façon suivante : 5 cc. HCl, 100 cc.  $\text{H}_2\text{O}$  ajoutés et quelques gouttes de phénolaphtaléine. On titre à la soude pour avoir l'acidité totale, ajoute 10 cc. de solution de benzidine, agite, filtre et lave à  $\text{H}_2\text{O}$  froide. Filtre et précipité sont traités dans un vase par l'eau à 60°. On titre à nouveau avec NaOH, N/10 en présence de phénolaphtaléine. L'acidité est calculée en HCl; retranchant de l'acidité totale, on a HCl réel contenu dans l'acide.

La solution de chlorhydrate de benzidine se prépare ainsi : 40 gr. de benzidine sont triturés avec 40 cc.; au



mélange, passé dans un ballon, on ajoute  $3/4$  de litre d'eau, puis 50 cc. HCl ( $D = 1,19$ ) on agite, la solution brune obtenue est filtrée.

Ch. C.

**La température de la flamme** (*Le Gaz*, septembre 1906, p. 67).

Résumé d'une conférence de A. Smitthells où sont reproduites les températures mesurées par M. Fery en 1904 :

Bec Bunsen (quantité d'air suffisante) . . .	1 871° C.
» ( » insuffisante) . . .	1.112° »
Flamme d'acétylène . . . . .	2.548° »
» d'alcool . . . . .	1.705° »
Bec Denayrouze (alcool et air) . . . . .	1.862° »
» ( » et $C^6H_6$ ) . . . . .	2.053° »
Hydrogène brûlant dans l'air . . . . .	1 900° »
Chalumeau à oxygène et gaz . . . . .	2.200° »
» » et hydrogène . . . . .	2.420° »

M. Fery estime la température de l'arc à 3.760 C. et celle du soleil à 7.800° C.

Ch. C.

**Plâtrage et phosphatage des vins** (*Revue de Viticulture*, septembre 1906, p. 292).

Examen des effets du plâtrage. Produits indiqués pour remplacer le plâtre. Etude sommaire de la pratique du phosphatage (200 à 250 gr. de phosphate par hectolitre de vin).

Ch. C.

**Dosage du tannin dans les matières tannantes**, par MM BOUDET, *Bull. Soc. Chim.*, t. XXXV, 1906, p. 760).

L'auteur utilise le même principe que M. F. Jean : action de l'iode sur le tannin, mais en laissant agir 2 heures avec un excès d'iode, et dosant l'excès avec l'hyposulfite de soude.

Solution d'iode :

Iode pur et sec . . . . .	1 gr.
IK . . . . .	8 gr.
Eau distillée. . . . .	1.000 cc.

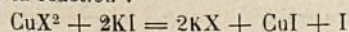
Solution d'hyposulfite à 7 gr. 81 par litre. 1 gr. d'iode se combine à 1 gr. 137 d'acide tannique pur et sec. Pour faire le dosage on prend  $4 \times 1.137 = 4$  gr. 54 tannin et on fait 1 litre. On mélange 10 cc. solution iode, 10 cc. liqueur tannique et laisse agir 2 heures. On verse la solution d'hyposulfite en présence d'amidon.

Ex. : 0 cc. 9 solution hypo, 10 cc. — 0 cc. 9 = 9 cc. 1 = 91 divisions. Richesse 91 0/0 de tannin pur.

Ch. C.

**Dosage iodométrique du cuivre**, par M. H. GERLINGER (*Annales de Chimie analytique*, septembre 1906, p. 339).

On utilise la réaction :



On dose l'iode à l'hyposulfite, on prend 0,1 à 0,2 de sel

de cuivre à doser, on sature par Am. puis par l'acide acétique. On ajoute IK en quantité suffisante pour dissoudre CuI. On titre à l'hypo comme à l'ordinaire.

Ch. C.

**Action des phénols et du naphthalène sur les copals**, par M. CH. COFFIGNIER (*Bull. Soc. Chim.*, t. XXXV, 1906, p. 762).

Examen des propriétés du copal de Madagascar après pyrogénéation et après action du naphthalène. Dans ce dernier cas seul, le copal est devenu complètement soluble dans chloroforme, aniline, aldéhyde benzoïque et acétate d'amyle.

Ch. C.

**Teneur en soufre des pétroles commerciaux**, par KISSLING (*Chem. Rev.*, 1906, 13, 158).

L'auteur s'élève contre l'affirmation de Gräfe, que les différentes sortes de pétrole du commerce ne tiennent pas plus de 0,02 0/0 de soufre. Il indique des teneurs de 0,05 à 0,0684 0/0, le minimum constaté a été de 0,0102 0/0.

J. D.

**Sur le proponal**, par F. ZERNIK (*Apoth. Zeitung*, 21, 524).

C'est un nouveau médicament hypnotique lancé dans le commerce sous ce nom pour les maisons allemandes Merck à Darmstadt, et Farbenfabriken d'Elberfeld. Il a la constitution :  $(C^3H^7)^2 C(COAzH)^2 CO$ , c'est un acide dipropylbarbiturique ; il est incolore, cristallin, fond à 143°, soluble dans l'eau bouillante, peu dans l'eau froide, très facilement soluble dans les alcalis étendus et l'alcool, l'éther, le chloroforme.

La fusion alcaline dégage de l'ammoniaque, l'acidulation du produit de la fusion occasionne un départ de  $CO^2$  et une odeur d'acide gras.

J. D.

**Une nouvelle colle liquide** (*Oil and Colourmans Journ.*, 29, 1662).

Cette colle se prépare d'après les indications suivantes : 50 kilogr. de gélatine sont dissous au bain-marie dans 50 kilogr. d'eau. On ajoute ensuite en chauffant de nouveau 0 gr. 500 de chlorure de zinc, puis on ajoute encore du chlorure de zinc autant qu'il est nécessaire pour qu'une goutte du liquide, complètement refroidie ne se prenne plus en gelée. La réaction de la colle terminée doit être neutre ; si elle était alcaline, on la neutraliserait par un peu d'acide chlorhydrique.

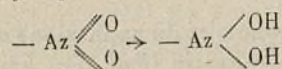
J. D.

**Sur un nouveau degré de réduction du groupe nitro**, par G. HELLER (*Ber. der. deutsch. chem. gesells.*, 39, 21).

L'auteur rappelle que la réduction d'une combinaison nitrée en combinaison amidée a lieu en plusieurs échelons dont les mieux connus sont les combinaisons nitrosées et hydroxylaminées.



Cependant, la disparition d'un atome d'oxygène n'est évidemment pas le premier terme de la réaction qui se produit par l'action des réducteurs; il y a d'abord addition de deux atomes d'hydrogène :



et à partir de ce dérivé d'hydroxylamine, formation du groupe nitroso par élimination d'une molécule d'eau.

On n'a pu jusqu'ici isoler un tel produit, d'une façon certaine, que dans un seul cas :

Le nitrilephénylglycolique ortho-nitré donne par réduction avec la poudre de zinc et l'acide acétique, à froid, une combinaison qui se dissout sans décomposition dans l'acide chlorhydrique étendu et se précipite par addition d'HCl fumant, sous forme de chlorhydrate. Cette combinaison est un mélange moléculaire des chlorhydrates de l'o-dihydroxyl et de l'hydroxylaminophénylglycolnitrile.

De quelle façon ces deux substances sont-elles unies? L'auteur suppose une combinaison genre quinhydrone comme on en connaît déjà quelques exemples, tel l'isatide, combinaison moléculaire d'isatine et de dioxindol.

J. D.

#### Nouvelle réaction de la cocaïne, par C. REICHARD (Pharm. Zeitung, 51, 591).

Si l'on jette quelques cristaux de chlorhydrate de cocaïne dans une solution d' $\alpha$ -naphtol dans la lessive de potasse à 40 0/0 on obtient en quelques instants une coloration bleue qui progressivement devient bleu sombre.

J. D.

#### Des divers principes sur lesquels on peut fonder la photographie des couleurs. Photographie directe des couleurs fondée sur la dispersion prismatique. Note de M. G. LIPPMANN (Comptes rendus, Acad. des sciences, 143, p. 270, 30 juillet 1906).

L'auteur pose d'abord la règle suivante :

1° La plaque sensible doit garder la trace des différences qui existent entre les diverses radiations qui sont mélangées dans un même rayon incident; il faut, en d'autres termes, que le système employé analyse chaque rayon incident.

2° Pour que la lumière incidente soit reconstituée après coup avec sa couleur, il faut que le système utilisé soit réversible, de manière à effectuer la synthèse des couleurs élémentaires.

On peut donc se demander si tout phénomène physique qui permet de distinguer entre deux couleurs élémentaires ne pourrait pas servir de principe à un système de photographie directe des couleurs.

L'auteur montre comment la dispersion prismatique utilisée dans le spectroscope est dans ce cas. Pour réaliser par son aide la photographie des couleurs, M. Lippmann remplace la fente unique du spectroscope par une série de fentes très rapprochées; ce sont les lignes fines transparentes

d'une trame lignée de cinq traits au millimètre qu'il fixe à l'entrée d'un agrandisseur photographique, c'est-à-dire d'une boîte munie à sa sortie d'un châssis avec plaque sensible et portant en son milieu une lentille convergente. Devant cette lentille a été fixé un prisme de petit angle, son arête est parallèle aux lignes transparentes de la trame. Sur cette dernière on projette l'image. La plaque sensible est développée est remise en place. L'appareil étant éclairé en lumière blanche, on revoit l'image qui avait posé, avec ses couleurs. Chaque ligne de la trame fonctionne comme la fente d'un spectroscope. A la distance de la vision distincte l'image paraît continue. La pose est plus courte qu'avec le procédé interférentiel, on peut employer les plaques orthochromatiques du commerce.

L'auteur examine s'il ne serait pas possible d'éviter l'emploi de l'appareil pour revoir les couleurs et si on ne pourrait pas constituer la plaque de telle façon qu'elle puisse se suffire à elle-même.

Il préconise pour cela l'emploi dans une chambre noire sans prisme d'une trame de 5 traits au millimètre à laquelle on superpose un réseau de 500 traits au millimètre.

En appliquant la trame et son réseau sur l'épreuve développée, on doit revoir les couleurs de l'original à condition de mettre l'œil à peu près à la place qu'occupait l'objectif.

J. D.

#### Remarques générales sur la photographie interférentielle. Note de M. G. LIPPMANN. (Comptes rendus Acad. des sciences, 143, page 273).

L'auteur refait une étude du procédé en considérant les ondes sphériques, il en conclut à la possibilité théorique de procédés ne comportant point de miroirs de mercure; tout dispositif donnant des franges d'interférence peut convenir théoriquement: biprisme ou double miroir de Fresnel devant l'objectif.

En pratique l'expérience ne peut réussir par suite de difficulté de construction optique parfaite. L'auteur indique qu'au contraire on pourrait peut-être employer les faisceaux illimités fournis par le système de deux miroirs demi-transparentes.

J. D.

#### Sur la photographie des rayons infrarouges, par

WALTER RITZ (Comptes rendus Acad. sciences, 143, 167).

L'auteur rappelle qu'en 1880 M. Abney avait obtenu un collodion sensible à l'infrarouge allant jusqu'à  $1 \mu 4$ .

En précipitant de l'AgBr soit au sein de l'alcool, soit au sein de l'eau, lavant et le chauffant quelques minutes sous l'eau additionnée d'un peu d' $\text{AzO}^3\text{Ag}$ , il a préparé, par émulsification du produit dans la gélatine et nouvelle action de la chaleur, des plaques plus sensibles aux rayons infrarouges que celles d'Abney; la couleur caractéristique bleue (par transparence) de l'émulsion d'Abney, apparaît immédiatement et à froid.

J. D.



## DEUXIÈME PARTIE

BREVETS D'INVENTION DE L'INDUSTRIE CHIMIQUE <sup>(1)</sup>

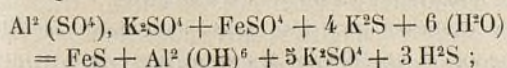
364.265. — **Procédé pour la séparation du sulfate d'alumine et du sulfate de potasse des solutions qu'on obtient après l'attaque des silicates d'alumine et de potasse ou de l'alunite par les sulfates acides alcalins ou par l'acide sulfurique.**

MM. ARNALDO PEZZOLATO et TULLIO DE FELICE.

La présente invention a pour objet un procédé pour la séparation du sulfate d'alumine et du sulfate de potasse, des solutions qu'on obtient après l'attaque des silicates d'alumine et de potasse ou de l'alunite par les sulfates acides alcalins ou par l'acide sulfurique.

Ce procédé est caractérisé par l'emploi des sulfures alcalins et de l'hydrogène sulfuré. Il consiste :

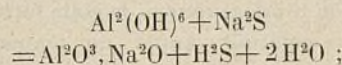
1° Dans l'addition (juqu'à complète précipitation du fer et de l'alumine) de sulfate de potasse aux solutions qu'on obtient en attaquant les silicates d'alumine et de potasse ou l'alunite avec les sulfates acides alcalins ou avec l'acide sulfurique et qui industriellement contiennent toujours le sulfate de fer comme matière nuisible. Cette addition doit être faite de manière pour que chaque molécule de sulfate double d'alumine et de potasse et de sulfate de fer il faille quatre molécules de sulfure de potassium selon l'équation suivante :



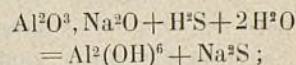
2° A faire cristalliser le sulfate de potasse du liquide séparé du sulfure de fer et de l'hydrate d'alumine ;

3° A faire réagir le sulfure de sodium sur l'hydrate d'alumine pour transformer ce composé en aluminat de soude soluble, facilement séparable du sulfure de fer. Pour cette réaction il faut pour chaque molécule

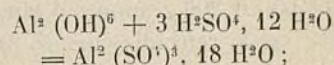
d'hydrate d'alumine une molécule de sulfure de sodium, comme dans l'équation suivante :



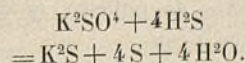
4° A faire réagir l'hydrogène sulfuré sur l'aluminat de soude pour séparer l'alumine en hydrate et rétablir le sulfure de sodium pour les traitements successifs, comme dans l'équation suivante :



5° A mélanger l'hydrate d'alumine avec la quantité voulue d'acide sulfurique hydraté pour obtenir du sulfate d'alumine, comme dans l'équation suivante :



6° A rétablir dans un four spécial le sulfure de potassium de une partie de sulfate de potasse obtenu, en y faisant réagir l'hydrogène sulfuré recueilli dans les réactions précédentes, lequel produit du soufre que l'on recueille et que l'on utilise pour préparer de l'acide sulfurique, conformément à l'équation suivante :



364.075. — **Matière élastique analogue au caoutchouc et son procédé de fabrication.**

Par M. LUCIEN ROLAND

On sait qu'en faisant fondre des parties à peu près égales de colle forte ou gélatine et de glycérine, en présence les unes des autres, on obtient après refroidissement une masse très molle et élastique résistant bien à la compression, mais ayant l'inconvénient de commencer à fondre à une température relativement peu élevée.

On sait également d'une part que les bichromates peuvent agir sur la gélatine en la rendant insoluble dans l'eau, d'autre part, que la glycérine se trans-

(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.



forme par l'action de l'acide chromique ou autres agents d'oxydation en des produits différents, suivant les cas.

La présente invention a pour objet l'application de ces réactions à la fabrication d'une matière élastique présentant avec le caoutchouc ou ses succédanés certaines analogies. Cette matière étant obtenue par l'action réciproque de l'acide chromique ou des bichromates sur un mélange de gélatine et de glycérine pris à l'état liquide.

On obtient un bon résultat en opérant, par exemple, de la manière suivante : on trempe dans l'eau froide environ 8 kilogrammes de colle forte et 6 kilogrammes de gélatine. Après un temps suffisant pouvant varier de deux heures à vingt-quatre heures, suivant la température ambiante, on fait fondre la colle et la gélatine suffisamment ramollies dans environ 15 kilogrammes de glycérine marquant 28° Baumé, de sorte que le mélange rendu mousseux par agitation pèse de 30 à 35 kilogrammes à une température d'environ 65°. On y ajoute alors, en remuant une solution chaude à une température pouvant varier de 50 à 100° de environ 560 grammes de bichromate de potasse et 140 grammes de bichromate de soude dans 1.200 grammes d'eau.

On obtient, après refroidissement, une matière élastique, qui après quelques jours pourra remplacer le caoutchouc dans beaucoup de ses applications.

Il est entendu que les proportions de glycérine et de bichromate peuvent être augmentées suivant l'élasticité et la résistance qu'on cherche à obtenir. On peut employer, par exemple, 10 kilogrammes de colle forte avec 13 kilogr. 5 de glycérine et 300 grammes de bichromate de potasse, ce dernier dissous dans 700 grammes d'eau.

On peut également employer du bichromate d'ammoniaque ou autres chromates ou des mélanges de bichromate avec de l'alun de chrome.

La matière ainsi obtenue peut être employée, au lieu et place du caoutchouc, dans un grand nombre de ses applications et servir particulièrement à la constitution de bandages élastiques pleins pour roues de véhicules.

### 364.031. — Procédé de préparation d'un indigo immédiatement soluble,

Par M. MAURICE PUAUX.

La présente invention a pour objet une nouvelle variété d'indigo et son mode de préparation. Cet indigo est caractérisé par ce fait qu'il est immédiatement soluble dans l'eau légèrement alcaline, et

possède, vis-à-vis des indigos produits jusqu'ici, de nombreuses qualités qui seront indiquées plus loin.

Le procédé de préparation consiste en principe à dissoudre, au moyen d'un alcali, des indigos ordinaires, de provenance quelconque, et pouvant contenir plus ou moins d'impuretés, et à précipiter ensuite l'indigo par un acide minéral ou autre.

Pour fixer les idées on peut indiquer l'exemple suivant :

1 kilogramme d'indigo en poudre contenant 95 à 100 p. 100 d'indigotine est empâté avec 2 litres d'eau et 5 litres de soude caustique à 38° Baumé.

On chauffe pendant une demi-heure à trois quarts d'heure à 80° C. en remuant et l'on verse, après refroidissement, dans un mélange de 25 litres d'eau et de 2 litres d'acide sulfurique à 66° Baumé.

L'indigo précipité est turbiné et lavé pour le débarrasser de la matière saline et séché.

Le produit ainsi obtenu possède sur les autres indigos les avantages suivants :

1° Il est pratiquement soluble dans l'eau additionnée de petites quantités d'ammoniaque ou de carbonate de soude.

2° Il se réduit presque instantanément en indigo blanc.

Ainsi, dans une cuve de teinture pour coton monté au zinc et à la chaux, la réduction de cet indigo est instantanée, alors qu'avec les indigos habituellement employés, il faut 4 à 5 heures.

3° Si on le compare aux anciens produits contenant une teneur équivalente d'indigotine, l'intensité de la teinture, pour un même nombre de passages de même durée, est environ une demi-fois plus forte avec le nouvel indigo.

4° Le mode d'obtention de cet indigo permet de le préparer à un état de pureté absolu, en partant d'indigos naturels ou artificiels à bas titre.

Ces diverses qualités, non seulement facilitent beaucoup et améliorent les conditions de la teinture en indigo, mais permettent en outre d'obtenir, dans des conditions plus faciles qu'à l'ordinaire, des laques ou produits à base d'indigo au moyen desquelles on peut fixer celui-ci solidement par voie directe ou indirecte.

Ce nouveau produit se prête à toutes les applications dont le point de départ est l'indigo.

Le procédé ci-dessus décrit n'est donné qu'à titre d'exemple ; les détails d'application du procédé, les proportions des corps employés pourront varier suivant les cas sans modifier le principe de l'invention.



363.893. — **Traitement des mélanges de bauxite et de sulfate alcalin en vue de leur transformation en alumine et en composés alcalins sulfurés.**

Par M. ADOLF CLEMM.

Lorsqu'on porte à l'incandescence un mélange intime de sulfate alcalin et de charbon avec de la bauxite ou autre matière analogue contenant de l'alumine et qu'on a soin d'employer une quantité de sulfate et de charbon plusieurs fois supérieure à celle qui est nécessaire à la formation de l'aluminate alcalin, il y a, en principe, production d'aluminate alcalin et de sulfure alcalin en excès.

En lessivant à l'eau la masse incandescente obtenue, il se forme une solution généralement teintée en jaune ou en vert, renfermant les composés ci-dessus mentionnés, qu'on clarifie en la filtrant ou en la laissant déposer.

Il est alors facile de précipiter l'alumine pure de cette solution et d'obtenir en même temps des produits secondaires d'une grande valeur marchande. Dans ce but, on peut procéder de deux manières différentes :

1° La solution obtenue peut être traitée par l'acide sulfureux, de préférence à chaud ; on obtient ainsi l'alumine de la bauxite sous forme de précipité blanc d'hydrate d'alumine et en même temps le sulfure alcalin contenu dans la solution se transforme en thiosulfate.

L'hydrate d'alumine précipité est séparé par filtration, puis lavé à grande eau, en même temps qu'on peut concentrer la solution et la traiter en vue d'obtenir le thiosulfate cristallisé ;

2° La solution, obtenue comme il a été décrit, peut être traitée avec l'hydrogène sulfuré, de préférence également à chaud, au lieu de l'acide sulfureux. Par ce procédé, qui n'est pas moins avantageux dans certains cas déterminés que le premier, l'alumine est également précipitée, mais avec formation de sulfhydrate et de sulfure de sodium qui restent dissous. Cette solution a des applications pratiques directes, dans l'industrie des machines colorantes par exemple ; en y introduisant de l'acide sulfureux on peut aussi la transformer en thiosulfate ou en retirer du sulfure de sodium.

Généralement le résidu du lessivage de la masse incandescente renferme encore des quantités appréciables d'alcali et de composés sulfurés qui permettent d'obtenir du thiosulfate. Dans ce but, il est préférable de laisser les résidus (éventuellement additionnés d'un peu de lait de chaux) s'effleurer à

l'air ou de les oxyder par injection d'air, de lessiver ensuite la masse à l'eau et d'isoler finalement le thiosulfate après concentration convenable de la liqueur obtenue qu'on laisse cristalliser dans ce but.

Pour transformer la bauxite en alumine, on opère aujourd'hui presque exclusivement comme suit : on porte à l'incandescence ce minerai additionné de soude carbonatée, on lessive à l'eau l'aluminate formé, on précipite l'alumine par l'acide carbonique (ou suivant le procédé Bayer) et on récupère le carbonate de soude de la solution d'aluminate traitée par l'acide carbonique. En procédant ainsi, une partie appréciable du carbonate de soude, primitivement utilisé en vue de la formation de l'aluminate, prend une forme insoluble dans l'eau (on dit qu'il se scorifie) et constitue une perte.

De différents côtés on a essayé de remplacer la soude carbonatée par un mélange de sulfate de soude et de charbon pour la production de l'aluminate. Mais on a constaté qu'en employant des quantités équivalentes de soude et d'alumine (1 partie de  $\text{Na}_2\text{O}$  pour 1 partie de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), le rendement en alumine ramenée sous la forme de solution, était inférieur à celui du procédé par la soude carbonatée ; qu'en même temps une partie appréciable de la soude se scorifiait, c'est-à-dire prenait une forme insoluble dans l'eau et qu'en employant un excès de sulfate de soude les lessives renfermaient du sulfure, ce qui les rendait très impropres à la récupération de la soude sous forme de carbonate de soude. A ce sujet, dans le brevet allemand n° 62.263 du 26 mars 1891, il est démontré théoriquement (voir page 4, colonne 2, paragraphe 2 d'en bas) que l'emploi d'une quantité d'alcali supérieure à celle équivalant l'alumine est absolument inutile et que, de plus, l'emploi d'une plus grande quantité de sulfate alcalin est même nuisible parce qu'il se produit ainsi facilement des lessives riches en soufre. De même, dans le brevet allemand n° 93.952 du 20 novembre 1895, il est dit (page 1, colonne 2, paragraphe 1 d'en bas et page 2, colonne 1, paragraphe 1) que l'inventeur a réussi le traitement sans formation secondaire de sulfures, de sorte qu'il paraît suffisamment démontré que, dans la décomposition de l'aluminate par l'acide carbonique en vue de l'obtention de carbonate de soude, toute teneur en sulfure constitue un inconvénient.

D'après la présente invention, cette teneur de la solution d'aluminate en sulfure, connue comme un inconvénient et désignée comme tel dans les brevets allemands mentionnés, peut être transformée en un



réel avantage, lorsqu'on a soin de traiter ces solutions de manière à obtenir, non pas du carbonate de soude, mais un produit sulfuré tel que : thiosulfate, sulfhydrate et sulfure alcalins.

De plus, il a été constaté que pour désagréger la bauxite et rendre l'alumine soluble, on réussissait d'autant mieux qu'on employait plus de sulfate de soude et de charbon et qu'en prenant un excès d'environ 200 p. 100 de sulfate de soude au-dessus de la quantité équivalant à l'alumine, la désagrégation de la bauxite était aussi parfaitement atteinte qu'avec la soude carbonatée.

Un autre résultat à signaler c'est qu'en employant l'excès de sulfate de soude ci-dessus mentionné, les pertes de soufre sont plus faibles qu'en n'utilisant que des quantités équivalentes de soude et d'alumine; qu'une partie de soufre se retrouve sous forme de polysulfure dans les lessives dont la teinte va du jaune au vert et que même le composé tant redouté de sulfure double de sodium et de fer (voir brevets allemands n° 62.265, page 4, colonne 2, paragraphe 1 en haut et n° 93.952, page 1, colonne 2, dernier paragraphe, et page 2, colonne 1, fin du premier paragraphe) peut être aisément enlevé par oxydation à l'aide d'air et utilisé pour l'obtention de thiosulfate, tandis que ce composé est nuisible et constitue une perte dans la production du carbonate de soude.

Une solution pratique et fort avantageuse du problème qui s'est posé, à savoir comment il convient de traiter ultérieurement la solution d'aluminate chargée intentionnellement et dans un but bien déterminé d'un si fort excès de sulfure alcalin, consiste, d'après la présente invention, à décomposer non plus avec de l'acide carbonique pour obtenir du carbonate de soude, mais avec de l'acide sulfureux ou l'hydrogène sulfuré pour obtenir un produit sulfuré et à produire simultanément dans le premier cas du thiosulfate avec la même quantité d'acide sulfureux qui sert à la décomposition de la solution d'aluminate et à la séparation de l'alumine et, dans le second cas (hydrogène sulfuré), à précipiter l'alumine de la même manière et à produire du sulfure ou du sulfhydrate.

Enfin, en procédant conformément à la présente invention, le sel alcalin qui est rendu insoluble dans l'eau et qui constitue une perte dans les autres procédés comme dans le procédé par la soude carbonatée, peut être utilisé dans le nouveau procédé, en oxydant les résidus de lessivage, ce qui permet de

recupérer une partie considérable du sel alcalin sous forme de thiosulfate soluble dans l'eau.

Les avantages essentiels du nouveau procédé sont donc les suivants : l'emploi d'un très grand excès de sulfate alcalin et de charbon permet de réaliser la désagrégation presque complète et parfaite de la bauxite et d'obtenir, dans une même et seule opération de chauffage à l'incandescence, la désagrégation de la bauxite et simultanément la formation de sulfure alcalin. En ne précipitant plus avec de l'acide carbonique et en excluant la formation de carbonate alcalin, mais en utilisant l'acide sulfureux ou l'hydrogène sulfuré on peut, dans une seule et même opération, précipiter l'alumine et obtenir simultanément du thiosulfate ou bien du sulfure ou du sulfhydrate en solution et, en outre, récupérer sous forme soluble de thiosulfate l'alcali des résidus de lessivage qui, dans les autres procédés, reste insoluble dans l'eau et constitue une perte.

N° 364.066. — **Procédé de production de solutions de celluloses applicables à la fabrication de fils artificiels ayant l'aspect de la soie et procédé de fabrication de ces fils.**

Par M. WILLY FRIEDRICH.

Il est connu que certains sels basiques de cuivre en solution ammoniacale sont capables de dissoudre la cellulose. Cependant il a été impossible d'appliquer ces solutions à la fabrication industrielle de fils artificiels ayant l'aspect de la soie, le pouvoir dissolvant étant trop faible.

La présente invention permet d'obtenir des solutions suffisamment concentrées pour la production de fils et consiste, en principe, à soumettre préalablement la cellulose à un procédé spécial de modification qui la transforme en oxycellulose, hydrocellulose, cellulose hydratée ou cellulose dite colloïdale. Les fils obtenus à l'aide de ces solutions se distinguent tout spécialement par leurs qualités industrielles.

Pour la réalisation pratique du procédé on traite par exemple une cellulose bien nettoyée de provenance quelconque avec des agents oxydants faibles, tels que, par exemple, une solution aqueuse de chlore ou d'hypochlorite de chaux, ou avec des lessives alcalines, telles que, par exemple, une lessive de soude à 30° Baumé, ou avec des acides, tels que, par exemple, l'acide sulfurique à 50° Baumé. Il est particulièrement recommandable de combiner deux de ces trai-



tements en ayant soin de bien laver après le premier. La cellulose modifiée de l'une ou de l'autre manière (oxycellulose, hydrocellulose, cellulose hydratée, cellulose colloïdale) est de nouveau bien lavée jusqu'à ce que toute trace des agents employés ait disparu; on peut ensuite sécher avec précaution.

La matière première ainsi obtenue peut être dissoute dans des solutions ammoniacales ou alkylaminiques de sels basiques de cuivre, tels que le carbonate basique de cuivre, le sulfate basique de cuivre, le phosphate basique de cuivre et l'acétate basique de cuivre; la quantité de cellulose dissoute s'élève jusqu'à 10 p. 100 et même plus si la température n'est pas trop élevée.

Par exemple, on dissout, à la température ordinaire: 80 à 100 grammes de cette cellulose dans 1.000 grammes d'une solution saturée à froid de phosphate cuivrique basique contenant 18 p. 100 d'ammoniaque.

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

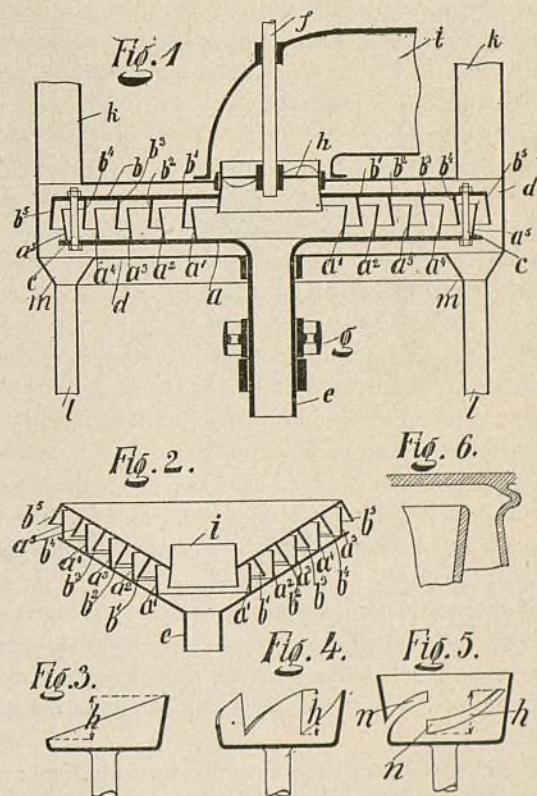
M. ALBERT ELSSENHANS.

La présente invention se rapporte à un procédé et à un dispositif pour l'épuration des gaz, et particulièrement pour la séparation de corps solides qui y sont contenus, tels que : poussière, suie, particules de charbon, de scories ou de cendres; ce procédé et ce dispositif servant aussi à la production d'un tirage artificiel dans des foyers, à l'extinction d'étincelles, à la condensation de vapeurs, au refroidissement de l'air, à la suppression de la fumée, etc.; à ces divers effets, les gaz sont amenés, au moyen de la force centrifuge, en contact aussi intime que possible avec le liquide de lavage.

On connaît évidemment déjà des procédés et des dispositifs de ce genre. Le plus souvent, on soumet à une action réciproque les gaz et le liquide réduit par la force centrifuge en couches minces : pour cela, les gaz sont, ou conduits le long de ces couches de liquide et maintenus sous pression en contact avec elles, ou bien aspirés ou comprimés à travers les dites couches de liquide. Mais tous ces procédés et dispositifs anciens sont tous basés sur le principe des courants contraires, c'est-à-dire que les gaz et le liquide circulent en des directions opposées.

D'autres dispositifs, également connus, fonctionnent suivant le principe des ventilateurs : plusieurs ventilateurs aspirant agissent l'un après l'autre ou

l'un dans l'autre avec le même sens de rotation, ou avec des sens de rotation alternativement opposés. Chacun d'eux aspire à sa périphérie intérieure le liquide et le gaz, et les amène à sa périphérie extérieure, au ventilateur immédiatement suivant, plus grand et qui entoure le premier, les ailes ou palettes étant droites ou radiales, ou bien formant divers angles avec le rayon. Mais pour que de semblables dispositifs puissent fonctionner, il faut que l'eau elle-même soit pulvérisée, sinon le ventilateur ne pourrait l'aspirer. L'eau est donc pulvérisée, de manière à réaliser une pénétration réciproque absolue des deux milieux.



Dans d'autres dispositifs encore, plusieurs tambours sont disposés sur un axe horizontal commun et entourés d'une enveloppe munie d'un orifice d'alimentation central; chacun de ces tambours est plus grand que le précédent, et est formé de deux disques placés à une certaine distance l'un de l'autre, et dont l'un, tourné vers l'orifice d'alimentation, est muni d'une ouverture, tandis que l'autre est plein; les deux disques sont reliés ensemble par des plaques étroites (ou ailes) semblables aux battoirs des désintégateurs connus et machines analogues; à leur périphérie sont disposées des palettes qui élèvent et



versent sur les ailes l'eau qui s'écoule d'un tuyau d'amenée débouchant latéralement, tandis que les gaz entrent centralement par l'ouverture susdite d'un des disques. Par la rotation, les gaz sont projetés des ailes vers l'extérieur et, en même temps, se mélangent avec l'eau qui est déversée entre lesdites ailes par les palettes. Pendant que le gaz est amené à suivre le chemin entre les deux disques et autour du disque plein pour se rendre au second tambour, l'eau se rassemble de nouveau au fond de l'enveloppe et s'écoule vers le compartiment suivant plus grand, où la marche décrite se répète.

Contrairement aux procédés et aux dispositifs cités ci-dessus, on introduit, suivant la présente invention, le gaz et le liquide de lavage ensemble dans le compartiment central d'un centrifuge multiple à plusieurs enveloppes tournant dans un même sens ou des sens opposés, et dans lequel ils reçoivent ensemble un mouvement tourbillonnant tel, que pendant qu'ils traversent l'appareil sensiblement dans une même direction, ils s'écoulent en couche mince le long de chaque enveloppe du centrifuge, d'où ils sont ensuite projetés vers la suivante : dans ce mouvement, l'eau traverse le courant de gaz pour venir ruisseler le long de cette seconde enveloppe, et ainsi de suite. Grâce au rejaillissement simultané du gaz et du liquide et à leur marche particulière, on obtient un mélange et une pénétration réciproque tellement intime et, par suite, un humectage si complet des corpuscules solides contenues dans le gaz, que la séparation de ceux-ci avec le liquide a lieu d'une manière certaine.

Un dispositif permettant l'application du nouveau procédé est représenté schématiquement à titre d'exemple, par le dessin annexé, dans lequel :

La figure 1 montre le dispositif en coupe diamétrale ;

La figure 2 montre une variante du centrifuge ;

Les figures 3, 4 et 5 sont trois variantes différentes du centrifuge, et

La figure 6 est un détail d'une forme particulière de la surface de rejaillissement.

Dans la forme d'exécution représentée par la figure 1, le centrifuge est formé des deux disques *a* et *b* qui sont placés à un écartement approprié l'un au-dessus de l'autre et sont maintenus réunis par des boulons *c*. Chacun des disques *a* et *b* porte sur sa face interne des cloisons annulaires disposées concentriquement, respectivement *a*<sup>1</sup>, *a*<sup>2</sup>, *a*<sup>3</sup> et *b*<sup>1</sup>, *b*<sup>2</sup>, *b*<sup>3</sup>, dont chacune forme un tronc de cône, les cloisons de chaque disque pénètrent entre celles de l'autre ;

de plus, leur distance augmente dans la direction du bord libre.

Le centrifuge ainsi construit est installé dans une enveloppe *d* de forme appropriée et est monté rotativement par ses axes *e*, *f* dans les parois de l'enveloppe ou dans des coussinets appropriés. Il est mis en rotation par exemple au moyen de la poulie *g*. Le liquide de lavage est introduit centralement dans l'appareil par l'arbre creux inférieur *e*, tandis que le gaz à épurer est aspiré par le ventilateur *h* dans le tuyau *i* et est également amené par le centre. Les tuyaux *k* servent pour la sortie des gaz, tandis que le liquide de lavage s'écoule par les tuyaux *l* adaptés à une rigole *m* ménagée dans le fond de l'enveloppe.

Le fonctionnement de ce dispositif d'après le procédé décrit a lieu comme suit :

Le gaz et le liquide de lavage sont introduits tous deux dans le compartiment central entouré par la cloison *a*<sup>1</sup>, et y subissent une forte action centrifuge. Ils s'élèvent donc contre la paroi annulaire *a*<sup>1</sup> et sont projetés, au delà du bord supérieur de cette dernière, contre la paroi *b*<sup>1</sup>. Un mélange intime du gaz et du liquide est réalisé au point de rejaillissement, et les impuretés ainsi humectées passent dans le liquide ; en même temps, l'eau a traversé le courant de gaz, après quoi le liquide et le gaz glissent le long de la paroi *b*<sup>1</sup> et sont projetés, au delà du bord de *b*<sup>1</sup>, contre *a*<sup>2</sup>, puis de là contre *b*<sup>2</sup>, ensuite contre *a*<sup>3</sup>, et ainsi de suite jusqu'à la paroi extérieure ; le procédé de mélange et d'épuration ci-dessus décrit se répète à chaque rejaillissement. De l'anneau extérieur, l'eau et le gaz sont encore projetés contre la paroi de l'enveloppe *d*, après quoi le gaz épuré s'échappe par les tuyaux *k*, tandis que l'eau de lavage se rassemble dans la rigole *m* en entraînant les corps solides qu'elle a séparés, et s'écoule par les tuyaux *l*, par exemple dans un bassin de dépôt ou de clarification, duquel elle peut être amenée de nouveau au centrifuge.

Comme on le voit d'après ce qui précède, le gaz et le liquide de lavage sont constamment projetés ensemble dans une même direction contre une surface résistante ; il se produit chaque fois un mélange et une pénétration réciproque par tourbillons, tellement intimes, que le but poursuivi est atteint. Cette action peut encore être augmentée par une conformation particulière des parois de centrifuge servant de surfaces de rejaillissement. Par exemple, dans la forme d'exécution suivant la figure 5, la paroi de rejaillissement est munie d'une rigole dans laquelle sont projetés ensemble le gaz et le liquide. Il est évi-



dent que plus cette projection se répète fréquemment, c'est-à-dire plus le nombre des parois annulaires est grand, plus le lavage du gaz est complet. S'il ne s'agit que d'une extinction d'étincelles, il suffirait d'un semblable mélange effectué une seule fois.

Au lieu de réunir les deux parties *a* et *b* du centrifuge et de les actionner ensemble, elles pourraient recevoir chacune leur mouvement particulier; on peut ainsi faire tourner ces deux parties avec des vitesses différentes ou même en sens contraires. Mais il est essentiel que les deux parties soient toujours actionnées, afin qu'en toutes circonstances, le gaz et le liquide soient projetés d'une des parois sur l'autre  $a^1, a^2$  ou  $b^1, b^2$ .

Les parties *a, b* du centrifuge peuvent encore recevoir une forme conique, au lieu de celle de disques plats, comme il est représenté dans la figure 2 du dessin; ceci n'entraîne aucun changement dans le mode de fonctionnement.

Le bord libre des parois  $a^1, a^2, a^3$  et  $b^1, b^2, b^3$  au delà duquel sont projetés le gaz et le liquide peut, au lieu d'être plan comme dans les figures 1 et 2, être oblique (figure 3) ou garni de pointes (figure 4), ou enfin être pourvu de fentes en biais *n* (figure 5); au lieu d'une étroite surface de rejaillissement, on obtient ainsi une plus grande zone de choc et de division correspondant à la hauteur *h*, indiquée dans les figures, des pointes ou des fentes. L'efficacité de l'appareil est ainsi notablement augmentée.

### 361.071 — Procédé de préparation de lessives de sulfite à haute teneur et appareil pour l'exécution de ce procédé.

Par GUSTAV TURK

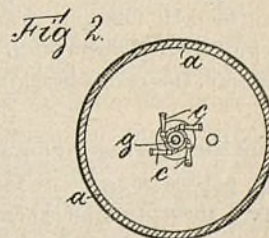
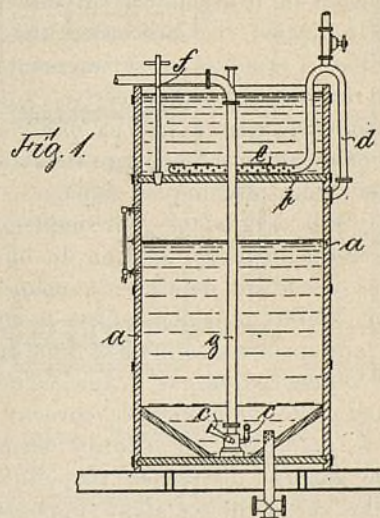
Comme on le voit, on éprouve une grande difficulté à préparer soit des solutions d'acide sulfureux dans l'eau, dont la teneur en  $\text{SO}^2$  dépasse 1 p. 100, soit des lessives de bisulfite de chaux, de soude, ou d'autres bases analogues, dont la teneur totale en  $\text{SO}^2$  est supérieure à 3 p. 100, et cela surtout pendant la saison chaude.

Cet inconvénient, que l'on rencontre dans l'industrie chimique, provient, d'une part, de la difficulté de transformation de l'anhydride sulfureux  $\text{SO}^2$  en hydrate  $\text{H}^2\text{SO}^3$ , et d'autre part, du peu de solubilité relative de l'acide sulfureux, surtout à des températures supérieures à  $20^\circ \text{C}$ .

Mais dans nos régions, il est excessivement rare, en été, d'avoir à sa disposition, pour les besoins de

la fabrication, ou pour la réfrigération, de l'eau dont la température soit inférieure à  $20^\circ$ . C'est pourquoi, dans l'industrie de la cellulose par exemple, il est si difficile de préparer des lessives de bisulfite de calcium à 3 p. 100 et plus, comme cela est nécessaire.

L'invention a pour objet, d'une part, un procédé permettant d'obtenir, avec la plus grande simplicité, une lessive de ce genre à une teneur de 3, 5, de 3,8 et même de 4 p. 100; et d'autre part, un appareil pour l'exécution de ce procédé et dans lequel il n'est pas nécessaire d'agencer plusieurs absorbeurs à la suite les uns des autres, comme c'était couramment le cas jusqu'ici, où il fallait intercaler jusqu'à 3, 4, et même 5 absorbeurs à la suite les uns des autres pour éviter les pertes de gaz.



La dissolution des gaz dans les liquides s'opère, comme on le sait, par diffusion, et dépend de la cohésion du gaz et du liquide, considérés chacun séparément et de l'affinité des deux corps l'un pour l'autre. La cohésion et l'affinité sont pour chaque corps des facteurs donnés, de valeur déterminée et la somme de ces deux valeurs forme la capacité d'absorption d'un corps pour l'autre. Le coefficient d'absorption



peut être modifié d'une part par une variation de pression, et, d'autre part, par un changement de température.

Mais les variations de pression ne donnent lieu à des différences sensibles dans la capacité d'absorption que dans le cas où il s'agit de variations extrêmes, et comme dans l'industrie moderne ces extrêmes sont généralement en dehors des limites de l'exploitation, le résultat obtenu par cette voie est peu sensible.

Quant aux élévations de température, elles ont pour effet de diminuer la solubilité de la plupart des gaz. On éprouve, en outre, les plus grandes difficultés à marcher avec les températures atmosphériques normales, et, en pratique, il ne faut même pas y compter.

Il y a toutefois un troisième facteur susceptible de favoriser l'absorption et d'être utilisé très avantageusement dans la pratique : c'est l'augmentation des surfaces de contact. Si l'on fait arriver, sous forme de grosses bulles, le courant gazeux dans le liquide absorbant, l'absorption obtenue sera faible, et la plupart des agitateurs mécaniques employés, lesquels comportent des bras agitateurs, ont simplement pour effet d'opérer une meilleure mixtion du liquide lui-même. Mais, si on a soin de diviser le même volume de gaz en une infinité de petites bulles, on offre ainsi au liquide une surface de diffusion infiniment plus étendue. A volume égal de gaz, la surface des bulles gazeuses augmente en proportion inverse de leur réduction de diamètre ; en d'autres termes, une grosse bulle gazeuse, divisée en 10 petites bulles, donne, toutes ces dernières étant supposées mises ensemble, une surface 10 fois plus grande ; il s'ensuit donc que la puissance d'absorption augmente de façon correspondante. Des essais pratiques l'ont d'ailleurs confirmé.

L'invention consiste à diviser le courant gazeux en bulles infiniment petites, à l'aide de buses agencées dans la chambre d'absorption elle-même. Le gaz, à la pression du compresseur, arrive par les buses dans le liquide, avec une vitesse de 60 à 200 m. à la seconde ; le gaz et le liquide sont ainsi émulsionnés et sont en même temps soumis à un violent mouvement de circulation. Les bulles gazeuses, qui sont dans le liquide à l'état d'extrême division, tendent à ne s'élever que très lentement et restent ainsi longtemps dans le liquide d'absorption ; ce ralentissement est encore favorisé par le mouvement de circulation qui entrave également l'ascension. Ceci a pour

résultat d'augmenter encore dans une large mesure l'effet d'absorption.

Le dessin ci-annexé permettra de bien comprendre l'invention ; il représente un appareil servant à réaliser cette absorption. Cet appareil comporte un récipient d'absorption *a* divisé en deux parties inégales par un fond intermédiaire *b*. Dans la chambre inférieure, qui est la plus grande, sont agencées des buses *c* ; cette chambre sert à l'absorption.

On introduit dans le récipient *a*, par exemple, 100 kilogrammes de lait de chaux ou de carbonate de sodium dissous, par exemple, dans 5 mètres cubes d'eau. Le compartiment supérieur sert à recevoir l'acide qui peut s'échapper du compartiment inférieur. L'acide sulfureux s'échappe par un tube *d* et est amené dans le fond du compartiment par un tube perforé *e*. Le compartiment supérieur est rempli, par exemple, par 100 kilogrammes de chaux ou de soude, dissous dans 2 1/2 mètres cubes d'eau par exemple. La communication entre le compartiment supérieur et le compartiment inférieur peut être établie au moyen d'une soupape *f*.

Le fonctionnement de l'appareil est le suivant :

L'acide sulfureux est admis par le tube *g* et les buses *c* jusqu'à ce que la lessive inférieure devienne graduellement acide et renferme en plus de l'acide sulfureux libre. Dès que la teneur totale en anhydride sulfureux s'élève environ à 3 p. 100, la lessive alors fortement acide n'absorbe plus tout le gaz, et une partie de celui-ci, venant du gazogène, se sépare au-dessus du liquide, et passe par le tube de communication *d* et le tube perforé *e*, dans la chambre supérieure, où il est entièrement absorbé par la charge qu'on y a mise, de sorte qu'il ne se produit aucune perte de gaz. Les 5 mètres cubes de la lessive inférieure peuvent être sursaturés jusqu'à une teneur totale de 4 1/2 p. 100 d'anhydride sulfureux, c'est-à-dire que la saturation peut être poussée jusqu'à un point tel que la charge supérieure, alors doublement concentrée, manifeste également une réaction acide ; cela n'a lieu, lorsqu'on travaille avec des buses, que quand la lessive inférieure accuse une teneur de 4 p. 100 environ. Lorsque l'acide sulfureux est admis directement dans l'appareil sans se servir de buses, cette réaction se manifeste déjà quand la lessive accuse 2,8 à 3 p. 100. On voit donc que, lorsqu'on travaille sans buses, on ne peut obtenir que des lessives plus faibles et que, pour avoir des lessives à plus haute teneur, il faut, comme on le faisait jusqu'ici, disposer en batterie à la suite les uns des autres 3, 4 et même 5 récipients d'absorption de ce



genre, pour obtenir, sans perte de gaz, des lessives à teneur passable. Mais, dans ce cas, la hauteur de colonne d'eau acidulée, que doit surmonter la pression, augmente et exige un travail beaucoup plus considérable de la part des compresseurs.

Le présent système, grâce à l'agencement de buses rayonnantes, remédie à ces inconvénients et permet en même temps d'employer un absorbeur simple et peu coûteux, à l'aide duquel on peut préparer directement des lessives à haute teneur. Le tube perforé, aménagé dans le compartiment supérieur du récipient, peut être également remplacé par des buses rayonnantes.

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

Par W. H. UHLAND G.

L'objet de l'invention concerne un procédé d'humidification de la dextrine en poudre. L'appareil par lequel cette opération est réalisée comporte, dans sa partie essentielle, une boîte verticale construite généralement en bois que la dextrine doit parcourir de haut en bas sous la forme d'un mince ruban, en suivant un chemin en zigzag ; sur tout son parcours la dextrine a à subir l'action d'un courant d'air humide, qui la pénètre de part en part et élève considérablement ainsi son degré hygrométrique.

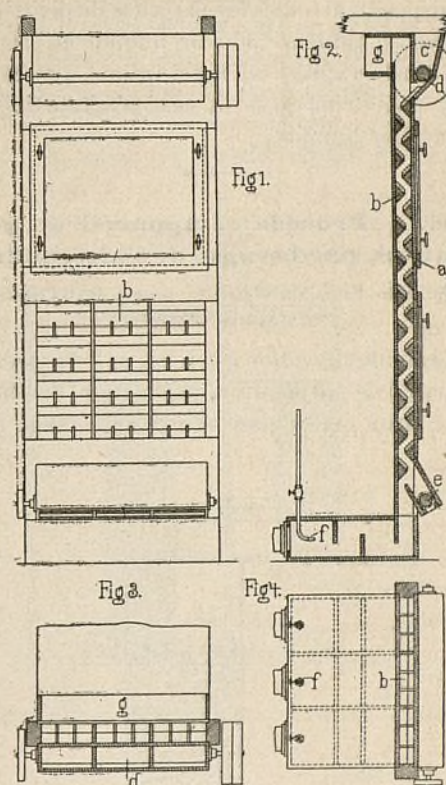
En humidifiant ainsi la dextrine, on cherche à lui restituer en partie l'eau que l'opération du grillage lui a fait perdre.

Jusqu'à présent l'humidification de la dextrine s'effectuait exclusivement dans des caves humides ou dans des lieux dont l'atmosphère était entretenue dans un état d'humidité permanent et où on laissait séjourner ce corps, suivant une surface la plus étendue possible pendant un temps déterminé. Mais cette méthode n'était pas sans inconvénient. Non seulement elle n'était pas rationnelle mais elle était en plus très coûteuse vu qu'elle nécessitait l'emploi d'ateliers spéciaux dont les frais d'installation grevaient considérablement les capitaux de premier établissement et augmentaient par le fait même d'une façon très sensible les frais généraux.

Le procédé ci-dessus qui est appliqué à la dextrine immédiatement après l'opération du grillage se distingue particulièrement par les heureux résultats obtenus qui sont : une humidification uniforme, régulière et entière du produit.

L'appareil pour la mise en pratique du procédé suivant l'invention est représenté dans les différentes figures du dessin ci-joint donné à titre d'exemple.

L'appareil se compose essentiellement d'une boîte verticale *a*, disposée de façon à en permettre l'assemblage d'un certain nombre comme on peut le voir sur le dessin.



Sur les parois latérales intérieures de ces boîtes sont disposés des rayons *b* inclinés à la façon des marches d'un escalier et de telle sorte que l'espace libre laissé entre les deux rangées de rayons opposés emprunte la forme en zigzag ainsi que le montre la figure 2. La dextrine introduite dans la trémie *c* et pénétrant dans la boîte *a*, tombera successivement d'un rayon d'une paroi sur le rayon suivant adapté sur la paroi opposée et suivra ainsi sous la forme d'un ruban très mince décrivant un chemin en zigzag toute la longueur de l'espace intercalaire libre dans la boîte. Les cylindres supérieur et inférieur *d* et *e* d'entrée et de sortie de la dextrine sont animés d'un mouvement de rotation lent et sont cannelés de manière à former une fermeture hermétique de la boîte et à empêcher ainsi l'air humide de s'échapper au dehors. Le cylindre inférieur *e* peut être remplacé au besoin par une vis sans fin.

Pendant que la dextrine se déroule en un mince ruban dans sa marche zigzagante de haut en bas, elle a à subir en même temps l'action d'un courant



d'air humide qu'un ventilateur chasse avec force dans l'intérieur de la boîte et dont l'état d'humidité est entretenu et renforcé par l'insufflation de vapeur d'eau au moyen de la tubulure ou tuyère *f*. Grâce à cette disposition, toutes les parcelles de dextrine sont soumises à l'influence de l'air humide et l'humidification ainsi réalisée est aussi intime que complète vu que la dextrine est de la sorte pénétrée de part en part par l'air humide.

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

Par MM. PAUL MARTHOUD, ANDRÉ MARTHOUD  
et CHARLES CRABBE

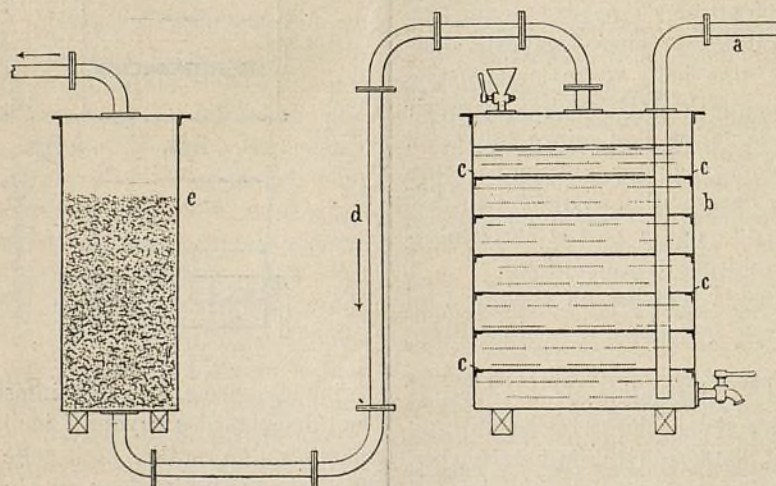
La présente invention est relative à un procédé et un appareil de purification, par lavage, de l'air confiné, de façon qu'il puisse être respiré sans danger

par des agglomérations humaines enfermées momentanément dans un espace restreint.

Cette invention va être décrite ci-après en référence au dessin schématique annexé, montrant à titre d'exemple, un appareil permettant le lavage dont il s'agit.

En principe, le procédé de purification de l'air confiné faisant l'objet de la présente invention, consiste à prendre l'air ambiant, soit au dehors, soit dans l'espace confiné lui-même, au moyen d'une pompe centrifuge quelconque, puis à refouler cet air impur, à l'aide d'une conduite *a*, dans un récipient laveur *b* renfermant une solution de potasse, de soude caustique ou de toute autre matière purificatrice appropriée dans laquelle se trouvent noyés un certain nombre de plateaux *c* formant chicanes et constitués de préférence par un treillis quelconque.

L'air impur, obligé de traverser la colonne liquide



et les plateaux, abandonne : 1° son acide carbonique ; 2° les vapeurs sulfureuses, sulfhydriques, ammoniacales, etc., et toutes les vapeurs acides solubles nuisibles ; 3° les germes morbides : microbes, ferments dangereux, poussières organiques et autres qui sont définitivement brûlés et détruits par le liquide purificateur.

A sa sortie du récipient laveur, l'air peut être envoyé, par une conduite *d*, dans un appareil sécheur *e*, si on le juge humide, où il passe sur de la chaux vive ou toute autre matière convenable desséchante appropriée.

Enfin, si cet air est jugé trop froid il peut être réchauffé.

Les formes, détails, accessoires, matières et dimensions de l'appareil permettant la réalisation de cette purification, peuvent bien entendu varier sans changer en rien pour cela le principe de l'invention.

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

Par M. RICHARD CELLARIUS.

Dans la fabrication d'acide sulfurique au moyen de chambres de plomb, il est important que, d'une part, les gaz devant réagir les uns sur les autres, tels que : acide sulfureux, air, vapeur et oxydes d'azote, soient mélangés aussi intimement que possible, et que, d'autre part, les brouillards d'acide sulfurique qui se forment soient éliminés le plus rapidement possible sous forme de gouttelettes. Si, dans un système de chambre déterminé, on introduit plus d'acide sulfureux que l'installation peut en travailler d'après sa construction, l'acide sulfureux est, il est vrai, transformé par oxydation en acide



sulfurique, mais ce dernier n'est pas condensé complètement à l'intérieur de la chambre.

Il s'ensuit une dilution de l'acide Gay-Lussac et une solution de continuité dans le travail de la chambre.

On a déjà essayé, il est vrai, de supprimer les inconvénients précités en établissant des condenseurs derrière ou entre les chambres, en laissant couler de l'acide sulfurique dilué ou de l'eau à l'encontre du courant gazeux ou au travers de celui-ci, mais, dans ce cas, on limite l'action mutuelle uniquement au contact des deux corps pendant leur simple passage à travers le condenseur; tout au plus, on munissait le condenseur des chicanes fixes connues.

Or, pour accroître le rendement des procédés de condensation de ce genre, les appareils sont pourvus, d'après la présente invention, d'un dispositif qui permet l'exécution du procédé décrit ci-après, produisant le mélange intime des gaz et des agents de condensation ainsi que l'élimination complète des particules liquides en forme de gouttelettes, et des particules solides entraînées, telles que poussière, etc., etc.

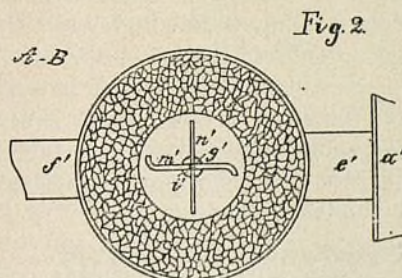
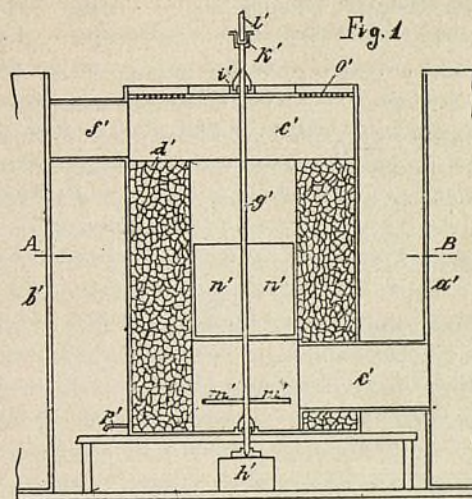
Les gaz sortant de la première chambre sont conduits, avant leur entrée dans la seconde chambre, dans une tour en plomb dont les parois intérieures sont garnies d'une épaisse couche de coke; là, on produit, d'une manière appropriée, un vif bouillonnement au sein des gaz, de sorte que les particules gazeuses sont lancées avec la vapeur d'eau contre les parois en coke sur lesquelles descend de l'acide en nappes minces, et sont ainsi refoulées contre les morceaux de coke humide; de cette façon, on obtient une condensation énergique du brouillard humide, et, grâce à l'acide descendant en forme de gouttelettes, l'élimination rapide du mélange gazeux de l'acide sulfurique formé.

Les particules non condensées des différents gaz montent dans la couche de coke, ce qui rend leur mélange encore plus intime et les débarrasse de leurs parties condensables. L'entrée de la vapeur, au lieu de s'effectuer directement dans la chambre, s'opère dans la tour en plomb, de telle manière qu'elle est conduite dans une turbine disposée dans la tour et garnie d'ailettes, cette turbine étant mise en rotation par l'effet de la réaction de la vapeur sortante, ce qui produit un tourbillonnement énergique des particules de gaz et de vapeur. Plus le courant gazeux est fort, plus on introduit de vapeur et plus la turbine travaille énergiquement, et inversement, de

sorte que la dépense de vapeur et la vitesse de rotation correspondent. De cette façon, l'arrivée de la vapeur est réglée d'après le degré de concentration de l'acide qui s'écoule, exactement comme dans le procédé à chambres ordinaire.

Entre la II<sup>e</sup> et la III<sup>e</sup> chambre, la III<sup>e</sup> et la IV<sup>e</sup>, etc., sont disposées des tours similaires. On peut supprimer complètement les chambres et conduire directement les gaz d'une tour dans l'autre.

Pour l'exécution du procédé, on fait usage du dispositif suivant :



Une tour en plomb, ayant environ 2 mètres de diamètre, est montée entre les chambres, de telle manière que son fond se trouve environ 50 centimètres plus haut que celui de la chambre. La tour est garnie, sur la paroi intérieure, d'une épaisseur d'environ 50 centimètres de morceaux de coke, de façon à ménager à l'intérieur un espace en forme de puits ayant 1 mètre de diamètre.

Au lieu de garnir la tour de morceaux de coke, on peut la revêtir de plateaux annulaires perforés, concentriques. Dans le bas de la tour débouche le tuyau à gaz de la première chambre, tandis qu'en haut, un tuyau d'échappement conduit dans la chambre sui-



vante. Dans l'espace en forme de puits est montée une turbine revêtue de plomb et possédant des ailettes. L'étanchéité est obtenue au couvercle de la colonne par un joint liquide.

Aux dessins annexés, donnés à titre d'exemple, sont représentés les dispositifs servant à l'exécution du procédé, et à ces dessins :

La figure 1 est une coupe transversale d'une tour de condensation et la figure 2 une coupe AB.

Entre les chambres *a'* et *b'* est montée la tour *c'*, garnie intérieurement d'une couche de coke *d'* maintenue en place par des moyens quelconques. Dans la cuve de cette tour débouche, en bas, le tuyau d'amenée de gaz *e'* venant de la chambre *a'*, tandis que la chambre *b'* est reliée avec la tour *c'* par le tuyau d'échappement de gaz *f'*. Le tuyau à vapeur rotatif *g'* passe par des ouvertures ménagées dans le fond et dans le couvercle de la tour et se termine, en bas, par un pivot tournant dans la crapaudine *h'*. Les passages de ce tuyau à travers les parois inférieure et supérieure de la tour sont rendus étanches par deux joints *i*. L'extrémité du tuyau à vapeur sortant du couvercle de la tour est reliée, par l'intermédiaire du presse-étoupe *k'*, avec le tuyau d'amenée de vapeur *l'*. Le tuyau à vapeur *g'* est garni, un peu en dessous du tuyau d'amenée de gaz *e'*, de deux ou d'un plus grand nombre de bras creux *m'* dont les extrémités ouvertes sont recourbées latéralement en sens contraires, comme dans une roue hydraulique système Schrei. Un peu au-dessus de l'endroit où débouche le tuyau *e'* dans la tour *c'* sont disposées, sur le tuyau *g'*, deux ailettes *n'* qui se prolongent jusqu'à une petite distance de la paroi de coke et sont placées verticalement ou légèrement inclinées sur l'horizontale. L'anneau de coke de la tour est arrosé d'acide entrant d'en haut par les ouvertures *o'*. *p'* est le tuyau d'écoulement pour l'acide liquide formé.

Une tour similaire est placée au commencement et à la fin de l'installation. Au commencement de celle-ci elle sert à éliminer des gaz du four la poussière entraînée, ainsi que la pression de condensation, tandis qu'à la fin de l'installation, elle sert à soulager ou à remplacer la tour de Gay-Lussac. Dans ce dernier cas, elle est arrosée d'acide sulfurique concentré, mais ici, la commande des ailettes ne s'effectue plus au moyen de vapeur, mais par un moteur ou une transmission quelconque. Cette tour, disposée à l'entrée et à la fin de l'installation, peut être faite en plomb. Il est toutefois préférable, lorsqu'elle se trouve à l'entrée de l'installation, de la

faire en fonte résistant aux acides ou en fonte émaillée, et en grès lorsqu'elle doit servir à la fin de l'installation.

Dans la forme d'exécution de la tour en grès représentée par les figures 3, 4, 5 et 6, la tour comporte un vase *a*, fait en grès et possédant au milieu de son fond l'ouverture *c* pour l'introduction des gaz qu'il s'agit de soumettre à une condensation ou à une épuration dans l'appareil. L'ouverture *c* est entourée d'un bord surélevé *d*, empêchant les produits de condensation éventuels ou l'agent de condensation de recouler dans l'ouverture *c*. Ces produits sont au contraire évacués de l'appareil par le robinet *e*, muni d'un joint hydraulique automatique.

Dans le cylindre *a* sont disposés concentriquement les deux cylindres *f* et *g* dont le dernier porte, par l'intermédiaire d'un croisillon, un guide *h* pour la partie inférieure de l'arbre des ailettes *i*. L'interstice entre les deux cylindres *a* et *f* est fermé par le couvercle *j*, et celui entre *f* et *g* par le couvercle *k*. Au milieu de ce dernier se trouve la boîte à bourrage livrant passage à l'arbre des ailettes *i*, tandis qu'à proximité de son bord se trouve le tuyau d'amenée *l* pour l'agent de condensation. Ce tuyau se termine, à l'intérieur de l'appareil, de préférence par une pomme d'arrosoir. Le tuyau d'échappement de gaz *m* communique avec l'espace situé entre les cylindres *a* et *f*.

Les parois des deux cylindres *f* et *g* sont percées d'ouvertures *n* aux parties faisant face aux ailettes *i* et à travers lesquelles ces dernières refoulent le mélange de gaz amené par l'ouverture *c* et mélangé avec l'agent de condensation introduit par le tuyau *l*. Dans l'intervalle entre les parties garnies de perforations des parois des deux cylindres *f* et *g* sont disposées des cloisons transversales horizontales *o*, munies également de perforations; ces cloisons répartissent les produits de condensation qu'elles ont reçus et font tomber ceux-ci en pluie entre les parois des cylindres *f* et *g*. L'arbre *p* des ailettes *i*, qui ainsi que les autres parties du condensateur sont faites en grès, est creux et reçoit l'arbre en fer *q* dont l'extrémité extérieure est reliée à la commande *r*.

Le fonctionnement de l'installation décrite ci-dessus est le suivant :

Les gaz venant de la dernière chambre du four pénètrent par l'ouverture *c* dans l'appareil et sont projetés par les ailettes rotatives *i* contre les parois du cylindre *g*, ainsi que l'agent de condensation introduit par le tuyau *l*. Le mélange des deux traverse les ouvertures *n* du cylindre *g* pour entrer



dans l'espace annulaire existant entre les cylindres *f* et *g*, où il est rencontré par les produits de condensation descendant, sous forme de gouttelettes ou en jets minces, des cloisons *o*. A la paroi du cylindre *f* et dans les perforations *n* de ce dernier se renouvelle le mélange intime, de sorte qu'alors, les parties épurées ou non condensées des gaz peuvent s'échapper de l'appareil par la tubulure *m*.

Les deux cylindres *f* et *g*, ainsi que le récipient *a*, sont composés en pratique de différentes pièces suivant le sens de la hauteur, en vue de rendre la construction de l'appareil moins coûteuse et plus aisée.

Les deux cylindres *f* et *g*, ainsi que le récipient *a*, peuvent toutefois être composés de toute autre manière.

La forme d'exécution de l'appareil, décrite ci-dessus, peut aussi servir pour l'épuration des gaz d'acide chlorhydrique dans le procédé de fabrication d'acide chlorhydrique au sulfate, de l'acide sulfureux dans le procédé Ankydord, et, en général, pour le mélange de tout gaz avec d'autres gaz et pour débarrasser des gaz de composants solides et liquides. Lorsqu'on emploie le condensateur pour l'épuration de l'acide chlorhydrique, par exemple, le conduit raccordé à l'ouverture *c* mène au four à sulfate, après avoir traversé un refroidisseur, tandis que de l'acide chlorhydrique est introduit par un tuyau *l*. Grâce au mélange intime du liquide et des gaz, combiné avec le rapprochement intime produit par la force centrifuge entre les plus petites particules, tous les composants étrangers des vapeurs d'acide chlorhydrique, tels que : acide sulfurique, chlorure ferreux et chlorure ferrique, sont éliminés.

**365.335. — Huile de graissage, ne dégageant aucune odeur en brûlant, ou dégageant même une odeur agréable,**

Par MM. ALFRED HAENFLEIN et LUDWIG KORNFELD.

On sait que l'huile de graissage en brûlant, ainsi que cela se produit dans les automobiles, dégage une odeur désagréable.

La présente invention a pour objet un produit fabriqué en ajoutant à l'huile de graissage certaines substances qui permettent de dissimuler la mauvaise odeur de cette huile ou de la surmonter.

L'invention permet d'obtenir ce résultat au moyen d'une addition d'huiles ou de substances ayant un point d'ébullition moins élevé que celui de l'huile de graissage employée, et dégageant, en brûlant, une

odeur agréable. Il en résulte que, cette dernière se dégageant avant que l'odeur désagréable de l'huile de graissage se soit elle-même dégagée, cette dernière se trouve ainsi masquée. Toutefois, et pour la même raison, il y a lieu de remarquer qu'il ne faut pas choisir un produit additionnel dont le point d'ébullition se trouve trop peu élevé, car, dans ces conditions, son action aurait disparu avant que l'huile de graissage ait dégagé son odeur.

L'exemple ci-dessous indique un mélange particulièrement convenable pour le but proposé.

A 250 parties en poids d'huile de graissage ayant un point d'ébullition égal à 250° C. environ, on ajoute, par exemple, 20 parties en poids d'huile de Mirbane (nitrobenzol  $C^6H^5NO^2$ ), ayant un point d'ébullition égal à 205-213° C., puis 10 parties en poids du parfum désigné dans le commerce sous le nom d'huile de Terpine ( $C^{10}H^{18}O$ ), ayant un point d'ébullition égal à 216-218°, et enfin 5 parties en poids d'aldéhyde salicylique ( $C^6H^4(OH)(CHO)$ ), ayant un point d'ébullition égal à 196°.

Ainsi qu'on le voit, tous ces produits additionnels ont un point d'ébullition inférieur à celui de l'huile de graissage, et cependant pas assez inférieur à ce dernier, pour que leur action se produise trop tôt.

Les explications et l'exemple ci-dessus montrent qu'on ne peut donner pour tous les cas des proportions déterminées pour le mélange, ni en particulier quelle doit être la quantité de produits additionnels à ajouter, car cette quantité doit être déterminée empiriquement, d'après la nature de ces produits, de manière à neutraliser la mauvaise odeur de l'huile de graissage brûlée, ou même pour arriver à obtenir une odeur agréable.

**365.428. — Procédé de déshydrogénation partielle des hydrocarbures**

SOCIÉTÉ DES COMBUSTIBLES INDUSTRIELS

L'on sait qu'en chlorurant, bromurant ou iodurant des hydrocarbures, on peut par réaction inverse provoquer la combinaison des radicaux devenus libres et obtenir ainsi des produits nouveaux à molécule plus condensée (procédés de synthèse de Friedel et Crafts).

Le même résultat peut être atteint à l'aide d'une réaction nouvelle mettant en œuvre l'oxygène, à la place des métalloïdes énumérés ci-dessus.

En effet, par oxydation partielle, les hydrocarbures perdent, dans des conditions nettement définies, une partie de leur hydrogène sous forme d'eau et les



radicaux devenus libres par cette déshydrogénation partielle se soudent les uns aux autres en donnant de nouveaux hydrocarbures semblables à ceux obtenus par les méthodes exposées plus haut.

*Procédé.* — L'application de cette réaction déshydrogénante permet la distillation sans feu des hydrocarbures (naphtes, résidus de naphte, goudrons de houille, de bois, schistes, huiles de schiste, résidus de schistes, etc.), à une température suffisamment basse pour éviter les décompositions pyrogénées résultant de l'application des procédés connus.

En général, pour distiller les hydrocarbures (naphtes, résidus de naphtes, goudrons de houille, de bois, schistes, huiles de schistes, résidus de schistes, etc.), on se sert de cornues chauffées extérieurement et l'on fait intervenir un courant de vapeur surchauffée pour véhiculer les gaz vers le condenseur. Ce procédé entraîne un refroidissement de la masse que l'on doit compenser par la chaleur du foyer. Il en résulte aux températures élevées une décomposition pyrogénée produisant des dépôts charbonneux sur les parois des cornues rendant ainsi leur durée plus limitée.

Le procédé qui fait l'objet de la présente invention permet de distiller sans feu grâce à la réaction exothermique déshydrogénante, tout en facilitant l'émission des gaz par le véhiculant formé de vapeur d'eau, produite dans la réaction, et d'azote existant dans l'air employé.

Pour obtenir cette déshydrogénation il faut :

1° Mettre le corps à transformer dans un état tel qu'il puisse abandonner facilement une partie de son hydrogène à l'oxygène libre contenu dans l'air :

2° Limiter la réaction au minimum nécessaire à la formation de radicaux à valences disponibles présentant le maximum d'affinité ;

3° Eviter une augmentation trop rapide de la température par le fait de la double réaction exothermique (déshydrogénation et polymérisation), augmentation qui pourrait entraîner une décomposition pyrogénée des produits à fabriquer. La première condition est réalisée, soit en chauffant préalablement à l'injection de l'air l'hydrocarbure à déshydrogéner, soit en le comprimant, soit en introduisant dans le courant gazeux des produits oxydants plus actifs que l'air seul (ozone, oxygène, etc.).

Le second résultat est obtenu en utilisant par quantité strictement limitée le courant gazeux plus ou moins oxydant.

La troisième condition est remplie en maintenant le milieu où se fait la réaction à une température in-

férieure à celle de la décomposition pyrogénée des produits à obtenir. On réalise pour cela soit une réfrigération proprement dite de la masse d'hydrocarbures en traitement soit un appauvrissement en oxygène de l'air soufflé obtenu par mélange de gaz inertes (vapeur d'eau, gaz carbonique, azote ou gaz pauvre) ou par absorption préalable à l'aide de substances appropriées d'une partie de l'hydrogène contenu dans l'air.

Supposons un goudron lourd, résidu d'une distillation de naphte poussée jusqu'à 350° C. par exemple et contenant encore 65 0/0 d'huile qu'on ne peut retirer par les procédés ordinaires qu'en distillant à des températures où se produisent des décompositions pyrogénées.

Par le procédé mentionné, ce goudron s'il est froid est chauffé par un moyen quelconque jusqu'à 290° C. environ puis passé dans les appareils de traitement où par simple injection d'air mélangé ou non de gaz inertes la distillation se continue, la température fournie par la réaction déshydrogénante suffisant amplement pour produire les calories nécessaires à cette distillation.

On peut ainsi obtenir sans feu des produits de distillation dont la densité est supérieure et la composition moléculaire différente de celles obtenues en traitant par les moyens connus les mêmes hydrocarbures. Les propriétés des hydrocarbures obtenus par ce nouveau procédé de distillation peuvent varier d'ailleurs avec la pression que subit la masse dans l'appareil distillatoire.

L'application de cette méthode n'exige aucun dispositif spécial, les appareils utilisés pour réaliser ces conditions peuvent être les mêmes que ceux mis en œuvre jusqu'à ce jour quelles que soient leurs formes et leurs dimensions.

#### *Exemples :*

A. — Un goudron de naphte présentant les caractères suivants : densité 0,937, point d'inflammabilité 165°, sera traité par cette méthode de la façon suivante :

1° Température à laquelle on porte la masse avant le soufflage des gaz déshydrogénants 300° (trois cents degrés environ) ;

2° Soufflage d'air à raison d'un volume total d'environ deux litres par minute et par kilogramme de matière existant dans la cornue ;

3° Arrêt de la distillation à 375°, cette température étant obtenue sans feu par augmentation régulière et continue pendant toute l'opération.

On obtient ainsi d'une part une série d'hydrocar-



bures à molécule condensée pouvant être utilisés comme lubrifiants et d'autre part un brai d'excellente qualité pour la fabrication des agglomérés ; ce brai peut être à volonté gras, demi-gras ou sec, suivant la proportion d'hydrocarbures séparés par distillation.

B. — Un goudron de houille présentant les caractères suivants : densité, 1,1705 ; composition élémentaire :

Carbone . . . . .	91,07
Hydrogène . . . . .	5,36

sera traité comme suit :

1° Température à laquelle on porte préalablement la masse 105° cent. ;

2° La réaction déshydrogénante est produite par insufflation d'air divisé jusqu'à épaississement voulu ;

3° Température atteinte par élévation progressive sans feu 180° environ.

On obtient aussi sans distillation un brai d'une densité de 1,22 présentant la composition suivante :

Carbone . . . . .	91,00
Hydrogène . . . . .	4,97

et correspondant au degré de polymérisation cherché.

### 365.595. — Procédé pour convertir de la cellulose de bois et produits similaires en sucre fermentescible pour la fabrication de spiritueux ou d'alcool, ou pour d'autres usages.

PAR M. ALEXANDRE CLASSEN

Cette invention se rapporte à un procédé de traitement de cellulose de bois et produits similaires, par lequel s'effectue la conversion de cellulose en sucres ou glucose fermentescibles et on obtient un haut degré de fermentescibilité de cette glucose ou de ce sucre, de manière à pouvoir en obtenir la plus grande quantité possible d'alcool ou d'eau-de-vie,

Elle se rapporte particulièrement au procédé de traitement de bois tanniques réduits en petits morceaux ou de glucose qu'on obtient des bois tanniques, tels que le chêne, le châtaignier, le peuplier, le hêtre, le merisier, le bouleau et autres analogues, dans lesquels la fermentescibilité du sucre est augmentée par l'enlèvement ou la précipitation de l'acide tannique et gallique du sucre ou de la solution ou du mélange contenant ces éléments.

Par le présent procédé, le bois à traiter est tout d'abord réduit en une masse de particules très fines, telles que de la sciure de bois. Cette opération peut se faire de toute manière ordinaire et bien connue.

Le bois réduit en petits morceaux, la cellulose, ou la substance contenant de la cellulose, qu'on a obtenue du bois ou substance similaire, et qui est destinée à être traitée par le présent procédé, est placée dans un récipient convenable, de préférence imperméable à l'air, qui peut avoir toute construction voulue, connue ou ordinaire, et être en un métal quelconque recouvert en partie d'une substance à l'épreuve de l'acide telle que, par exemple, du plomb ; la seule condition nécessaire, c'est que ce récipient soit susceptible d'être imperméable à l'air et qu'il soit adapté pour être chauffé de préférence au moyen de la vapeur jusqu'à la température voulue, et qu'il ait une grandeur et une résistance suffisantes pour contenir les substances destinées à être traitées dans les conditions ci-après décrites. Comme on ne revendique pas la construction du récipient et que, pour appliquer le procédé, tout récipient de construction ordinaire ou connue peut s'employer avec succès, on considère comme inutile de décrire ici ce récipient en détail.

La substance à traiter qui, comme déjà proposé, est sous forme de bois réduit en petits morceaux, sciure de bois ou substance similaire à base de cellulose, est placée librement dans un récipient convenable, de préférence sans la comprimer, afin de permettre à l'air atmosphérique contenu dans la masse de rester pour jouer le rôle d'oxydant. Mais tout autre oxydant désiré connu peut s'employer à la place d'air.

Une solution, dont la teneur est de 5 à 12 0/0, d'acide sulfureux et le reste d'eau, est introduite et brassée avec la substance à base de cellulose destinée à être traitée. La substance à base de cellulose, surtout quand elle se compose de bois réduit en petits morceaux, ou de sciure de bois, peut être plus ou moins humide ou saturée, et la proportion d'acide dans la solution d'acide sulfureux peut varier suivant le degré de saturation ou de sécheresse de la substance à traiter, une plus grande proportion d'acide ou de solution acide plus forte étant nécessaire quand la sciure de bois est saturée, que cela serait nécessaire pour des bois ou de la substance à base de cellulose comparativement secs. La solution acide devra contenir suffisamment d'acide pour incorporer avec le mélange formé par la solution ligneuse et la pulpe ou substance destinée à être traitée approximativement 3 0/0 en poids d'acide sulfureux. La proportion de solution acide employée peut donc varier, comme il a déjà été dit, suivant la concentration de cette solution et la proportion



d'humidité déjà contenue dans la pulpe ou substance à base de cellulose qu'on doit traiter.

Dans le traitement de substance à base de cellulose, pulpe, bois réduit en petits morceaux, ou sciure de bois provenant de bois conifères ou de bois tanniques, tels que chêne, châtaignier, peuplier, hêtre, bouleau, etc., contenant de 15 à 35 0/0 de leur poids en humidité, on obtient des résultats pratiques et heureux en ajoutant et en mélangeant avec 100 parties de cette pulpe, sciure de bois ou substance à base de cellulose, de 25 à 50 parties d'une solution acide, cette solution contenant de 6 à 12 parties d'acide sulfureux, les parties étant déterminées par le poids, avec une certaine quantité d'air.

L'air qui se trouve naturellement entre et à l'intérieur des parcelles de sciure de bois est suffisant toutefois, quand il n'est pas comprimé, pour produire des résultats heureux comme oxydant. On peut toutefois employer une plus grande quantité d'air et, naturellement, au lieu d'air, on comprend qu'on peut employer tout oxydant ordinaire connu, capable d'oxyder de l'acide sulfureux pour le transformer en acide sulfurique, comme par exemple des peroxydes, permanganates, manganates, etc. La solution d'acide sulfureux ayant été introduite et mélangée avec la substance à base de cellulose destinée à être traitée, la masse tout entière est soumise à la chaleur et agitée de préférence constamment pendant l'application de la chaleur.

La température sera de préférence comprise entre 120° et 150° centigrades. Bien qu'on puisse, avec quelques bons résultats, employer d'autres températures, et que celles-ci puissent même être désirables dans des conditions modifiées, on a constaté qu'une température entre 120° et 150° centigrades donne des résultats heureux et satisfaisants, et généralement les meilleurs résultats, et aussi cette température est préférable. Si la température tombe au-dessous de 120°, la formation du sucre diminuera dans la même proportion, et si elle s'élève de beaucoup au-dessus de 150°, elle détruira probablement le sucre déjà produit, ou elle empêchera, détruira ou retardera la formation du sucre qui sans cela eût été produit. Les variations qui pourront être utiles seront facilement déterminées par tout chimiste ou homme de métier compétent, qui essaiera d'employer le présent procédé.

La chaleur est maintenue de préférence de 120° à 150° centigrades pendant 30 à 60 minutes, ou davantage, en appliquant la vapeur au récipient en dehors

de la chambre contenant les substances à traiter et jusqu'à ce que les sucres fermentescibles aient été formés, le mélange étant agité de préférence constamment pendant toute la période dans laquelle la chaleur est appliquée. Soixante minutes représentent à peu près le temps nécessaire quand on traite une substance à base de cellulose en quantités importantes. Mais un temps plus court, par exemple 15 minutes, est ordinairement suffisant quand on traite de petites quantités dans des essais de laboratoire.

On constatera que dans les conditions ci-dessus décrites il y aura une pression développée de 6 à 7 atmosphères. Cette pression résulte principalement du dégagement de l'acide sulfureux volatil. La présence de l'oxydant ou de l'air contenu dans et aux environs de la sciure de bois ou substance à base de cellulose, ajoutée à celle de la solution sulfureuse acide amène dans ces circonstances la formation d'une quantité limitée d'acide sulfurique. La présence de l'acide sulfurique, la pression, développée de préférence par la mise en liberté de l'acide sulfureux, et la température aura pour résultat la production de sucre fermentescible, une fois le procédé terminé.

Après avoir maintenu la chaleur et continué l'agitation du mélange pendant une période de temps convenable, ou jusqu'à ce qu'il se soit formé des sucres fermentescibles (de préférence durant 60 minutes, comme il a déjà été proposé), l'acide sulfureux se dégage et est expulsé par la pression existant à l'intérieur du récipient qui contient cet acide sulfureux et ce mélange. Pour pouvoir récupérer cet acide sulfureux et l'utiliser à nouveau, on le fait s'échapper ou passer à travers de l'eau à mesure qu'il est expulsé. La masse entière de substance traitée est alors lessivée en faisant passer à travers celle-ci un liquide, de l'eau de préférence, de toute manière ordinaire connue ou désirée. On enlève la masse hors du récipient dans lequel elle est contenue, et on la place dans un récipient convenable pour la lessiver ou la laver. L'enlèvement de la substance peut facilement s'accomplir, vu que la substance traitée est sèche suffisamment, quand l'acide sulfureux a été expulsé, pour pouvoir être manipulée facilement et emmagasinée sans perte de sucre, et c'est pourquoi tous les sucres sont retenus jusqu'à ce que le lessivage soit fini. Le lessivage de la masse se termine en la trempant dans l'eau et en faisant passer ou filtrer cette eau à travers la masse avec une lenteur suffisante pour dissoudre les sucres. Le



lessivage forme ainsi une solution de sucre ou de glucose contenant du sucre dans une condition plus ou moins fermentescible.

Dans le procédé ci-dessus décrit, l'acide sulfurique se forme en commençant d'abord avec l'acide sulfureux seul et en amenant l'acide sulfurique à se former à l'état naissant. La quantité d'acide sulfurique contenue dans la solution intervertie et formée par l'action de l'acide sulfureux dans le mélange en présence de l'air est d'environ 0.2 à 0.5 0/0 de  $H_2SO_4$ .

Mais le procédé peut s'exécuter en employant un mélange fait d'avance d'acide sulfureux et d'acide sulfurique contenant 2 0/0 ou davantage d'acide sulfureux et environ 0,2 0/0 d'acide sulfurique dissous dans l'eau. On préfère toutefois débiter avec l'acide sulfureux seul, et amener l'acide sulfurique à se former à l'état naissant comme il a déjà été proposé.

La fermentation de sucre formée ou produite de la manière ci-dessus décrite, avec du bois de sapin réduit, en petits morceaux ou une substance à base de cellulose similaire, peut s'opérer en employant de la levure de toute manière ordinaire bien connue, ainsi qu'on opère avec la glucose du commerce dans des conditions similaires, après avoir d'abord neutralisé les acides libres contenus dans la solution en introduisant la quantité désirée de carbonate de calcium sous forme de calcaire, poussière de marbre ou substance similaire. L'inversion de la substance à base de cellulose ne s'est cependant opérée pratiquement jusqu'ici qu'en employant du sapin, pin ou autres bois résineux, ou d'autres substances ne contenant pas d'acide tannique. Ces substances, suivant le présent procédé tel qu'il a été décrit jusqu'en ce moment, donnent des solutions sucrées qui fermentent substantiellement aussi vite que le font les solutions de glucose pure. Toutefois, on ne connaît pas de procédé pour la transformation de bois contenant des quantités fortes ou petites d'acide tannique, tels que le chêne, le châtaignier, le peuplier, le hêtre, le bouleau ou bois analogue, produisant une solution qui, suivant la nature du bois, ne montre pas un degré plus ou moins inférieur de fermentation relativement au sapin. L'inventeur a reconnu que la différence entre la fermentation d'une solution sucrée provenant du sapin et des solutions sucrées provenant de bois tanniques tels que ceux mentionnés ci-dessus est due à ce fait que l'acide gallique formé par la transformation d'acide tannique exerce une action nuisible sur la fermentation des solutions

sucrées, de sorte qu'on obtient un plus faible rendement d'alcool, bien que la quantité absolue du sucre soit augmentée par l'acide tannique se dédoublant en acide gallique et sucre. Cette transformation de l'acide tannique en acide gallique et sucre a lieu pendant le traitement de la substance par l'application de la chaleur et l'action de l'acide sulfureux, comme il a été décrit ci-dessus. Toutefois, une partie de l'acide tannique peut rester dans la solution sucrée.

On a donc constaté qu'il est très désirable d'éliminer l'acide gallique hors de la solution sucrée et que, quand l'acide gallique est éliminé, la fermentation suit sa marche régulière.

La présence de l'acide gallique dans la solution sucrée obtenue peut être reconnue par la couleur plus ou moins bleue produite en ajoutant un sel ferrique à la solution. En enlevant l'acide tannique et gallique de la solution sucrée obtenue avec les bois tanniques, cette solution devient fermentescible sur une échelle commerciale. En d'autres termes, la fermentescibilité des sucres tirés des bois tanniques est ainsi augmentée jusqu'à ce qu'elle puisse s'accomplir avec substantiellement le même degré de succès que celui obtenu avec le sapin, et la fermentation au moyen de levure de toute manière ordinaire ou connue et la conversion subséquente en eau-de-vie, spiritueux ou alcool par distillation, ou de toute autre manière ordinaire et connue, peuvent facilement s'accomplir de la même manière que dans le cas de substances obtenues avec le sapin, et avec substantiellement le même degré de succès. C'est pourquoi l'inventeur élimine l'acide gallique en le précipitant sous forme d'un composé insoluble. Ce composé est de préférence formé par la combinaison de l'acide gallique avec un métal ou un sel métallique. Le fer peut être employé à cet effet. Quand on se sert du fer, en ajoutant un peu de sel ferrique (par exemple du sulfate ferrique) à la solution sucrée, il n'y a qu'une petite partie du gallate de fer formée qui est précipitée en neutralisant l'acide avec du carbonate de calcium. Afin de précipiter l'acide gallique, l'acide libre est neutralisé en ajoutant du carbonate de calcium, après l'addition de la solution de sel métallique, en ajoutant alors de l'hydroxyde de calcium ou un autre alcali convenable, à l'état de poudre ou lessive chaque fois par petites portions, jusqu'à ce que la solution montre une réaction légèrement alcaline. Le précipité formé contient, en plus du sulfate de calcium et du gallate de fer, également un hydroxyde ferrique, et peut, à cause de ce der-



nier, être employé pour traiter des solutions tanniques fraîches.

La solution obtenue devra être légèrement acidifiée avec de l'acide sulfurique avant la fermentation.

### 365.619. — Procédé pour la production d'huiles de fusel et de ses composants

Par MM. ADOLF SULTAN et ISIDOR STERN

L'huile de fusel qui constituait autrefois un sous-produit encombrant pour les distilleries de grains, de pommes de terre et de mélasse, et pour d'autres procédés de fermentation, est devenue un produit brut technique important, qui trouve des applications multiples dans les industries les plus diverses.

Parmi ses composants, c'est avant tout l'alcool d'amylo ou le mélange d'alcool isoamylique et d'alcool amylique, optiquement actif, mélange qui varie suivant la provenance du moût, qui constitue un produit très recherché, qu'on transforme surtout en acétate d'amylo et en les divers éthers amyliques dans le but de fabriquer des éthers de fruits, des arômes de fruits, etc. Il constitue d'ailleurs lui-même un dissolvant que l'on emploie beaucoup en industrie chimique.

Jusqu'à présent, seulement l'industrie de la fabrication de l'alcool éthylique permettait la production technique des alcools d'amylo et la récupération des autres composants de l'huile de fusel, car les méthodes chimico-synthétiques pour la production des homologues supérieurs de l'alcool éthylique doivent être écartées à cause de leur complication et de leur rendement industriel insignifiant. S'il faut reconnaître que les procédés pour la séparation des huiles de fusel qui sont produites avec l'alcool ont atteint un haut degré de perfectionnement, et que l'on peut, d'une part, obtenir l'huile de fusel séparément, et d'autre part, décomposer celle-ci en ses divers composants, il n'en est pas moins certain qu'on est réduit à employer des procédés que l'on ne saurait contrôler, quant à la quantité et au rendement de l'huile de fusel produite par chaque fermentation et quant à sa composition. Ces procédés n'ont jamais pu être expliqués, ni scientifiquement, ni techniquement. L'industriel-distillateur ne peut donc pas empêcher la formation de l'huile de fusel pendant la fermentation, et d'autre part, il n'existe pas de procédé permettant de produire, techniquement, à volonté, dans une distillerie, de l'alcool plus riche en huile de fusel, c'est-à-dire spécialement des com-

posants particulièrement précieux de celle-ci, par exemple, l'alcool d'amylo.

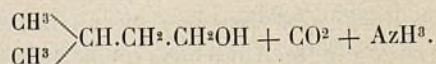
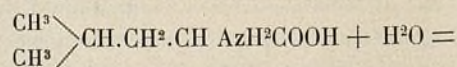
Jusqu'à présent, on supposait généralement que l'alcool d'amylo et ses homologues inférieurs ainsi que l'alcool éthylique provenaient du sucre, pendant la fermentation, et que c'était probablement exclusivement à des décompositions bactériennes du sucre qu'il devait son existence.

Or, on a constaté que l'huile de fusel est formée par l'albumine et qu'elle n'est pas un produit de certaines bactéries, mais de l'activité de la levure elle-même. En effet, si l'on expose de l'albumine hydrolysée, ou des produits de la décomposition ou dédoublement de matière albuminoïde seuls ou mélangés, ou des acides d'amines obtenus par voie synthétique, en présence d'hydrates de carbone, sous l'influence d'un ferment, on obtient les huiles de fusel dont la composition correspond à ces produits de la décomposition de l'albumine ou leurs composants.

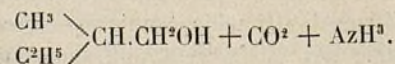
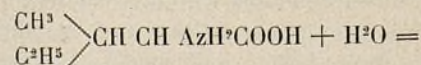
Cette formation trouve son explication dans les simples relations chimiques existant entre la constitution chimique de ces produits de décomposition de l'albumine et les composants de l'huile de fusel.

Ainsi, par exemple, l'alcool isoamylique, le principal composant de l'huile de fusel, est produit par la leucine, un des acides d'amine qui constitue un des principaux produits de dédoublement de l'albumine.

Si l'on considère sa constitution, on peut se figurer l'alcool isoamylique comme étant né de la leucine par le dégagement d'acide carbonique et d'ammoniaque d'après la formule :



D'une manière analogue l'alcool amylique optiquement actif qui accompagne toujours l'alcool isoamylique en grande quantité, dans toutes les huiles de fusel, surtout dans l'huile de fusel provenant de mélasses, est tiré de l'isoleucine, découverte par F. Ehrlich (Comptes rendus de la Société allemande de chimie, 37-(1904-1809-40), et dont la constitution a été expliquée par lui d'après la formule :





On obtient, d'une manière similaire, les alcools contenus dans l'huile de fusel, en plus de ceux indiqués; l'alcool isobutylique, de l'acide amino-isovalérienique, l'alcool propylique, de l'acide d'amine de gluten, etc.

On peut donc, en tenant compte de ces circonstances, arriver à produire des mélanges bien déterminés des huiles de fusel en choisissant les produits de décomposition de l'albumine de composition appropriée et en observant des proportions de mélange déterminées.

Pour la mise en exécution du procédé, il est à recommander d'employer comme hydrate de carbone, un moût sucré, tel qu'on en prépare avec les matières premières usuelles des distilleries. Ces moûts sont surtout ceux des grains de toute espèce (froment, blé, orge, avoine, maïs, riz, etc.), de pommes de terre et de mélasse de sucre de betteraves et de canne.

Comme de tous les composants de l'huile de fusel, l'alcool d'amylique et notamment le mélange d'alcool isoamylique et d'alcool amylique est le plus important et le plus précieux, on ajoutera d'ordinaire à ces moûts, comme produit de décomposition de l'albumine, les deux leucines seules ou mélangées, brutes ou épurées, ou on emploiera directement la leucine brute tirée, par exemple, par la décomposition de l'albumine de la caséine, de la fibrine du sang, des déchets de levure, des drèches de distillerie et de brasserie ou de Treber, etc., ou la leucine brute tirée des vinasses de mélasse. On peut évidemment aussi employer directement toute autre matière contenant de l'albumine hydrolysée sans avoir, au préalable, isolé la leucine. Il convient d'ajouter à ces matières des sels appropriés, dans le but d'amener à la levure les matières dont elle a encore besoin, en dehors de l'azote, pour qu'il se forme, par exemple, des sels phosphatés, etc. Il est bon d'employer des matières exemptes d'azote pour empêcher que l'alcool d'amylique naissant ne soit souillé par d'autres produits de fermentation.

On peut aussi soumettre la levure ou d'autres ferments à l'autophagie partielle en conduisant la fermentation d'une manière appropriée, par exemple, à une température élevée, et on peut laisser les produits hydrolysés de l'albumine continuer à se décomposer par l'excédent du ferment jusqu'à la production des alcools voulus.

#### EXEMPLES D'EXÉCUTION :

**I. Moût de pommes de terre.** — On fait évaporer 1.000 kilogrammes de pommes de terre, de la

manière habituelle, dans l'appareil Henze. Après les avoir réduits en pâte, on les transforme en sucre dans la cuve matière avec 20 kilogrammes de malt vert, à 60-65°. On ajoute alors au moût, encore chaud, de la leucine brute à volonté, dans le cas présent, par exemple, 25 kilogrammes, et on chauffe jusqu'à ce que la masse soit complètement dissoute. Le moût ainsi préparé est alors mélangé d'une manière appropriée, dans la cuve de fermentation, avec de la levure de distillerie et on la laisse ensuite fermenter à une température de 25-30° C. Pendant la fermentation la leucine qui a été ajoutée se transforme en alcool amylique, que l'on obtient avec l'alcool brut, dans la distillerie subséquente du moût. Pour séparer l'huile de fusel, on fractionne, de la manière habituelle, l'alcool brut dans des colonnes, ou l'on traite le moût directement dans les appareils rectificateurs.

On obtient alors de l'alcool rectifié, comme d'habitude, tandis que l'alcool d'amylique s'accumule en quantité dans les séparateurs d'huile de fusel. On tirerait, dans ce cas, de 1.000 kilogrammes de pommes de terre et de 25 kilogrammes de leucine brute : 420 litres d'alcool rectifié et environ 10 kilogrammes d'alcool d'amylique.

Si la leucine n'est pas transformée complètement en alcool d'amylique, on ajoute encore un peu de moût frais et de levure fraîche au moût primitif et on fait alors fermenter de la manière habituelle, jusqu'à transformation quantitative.

**II. Moût de mélasse.** — 1.000 kilogrammes de mélasse de 80° Brix et d'une teneur en sucre d'environ 50 0/0 sont mélangés avec 2 à 3 fois leur poids d'eau après avoir été, si l'on veut, chauffés dans un autoclave, en vue de la stérilisation. Le liquide ainsi obtenu est légèrement acidulé avec l'acide hydrochlorique ou sulfurique, et, afin d'en expulser les acides organiques volatils, comme l'acide formique et l'acide acétique, on l'échauffe pendant un certain temps et on le laisse ensuite refroidir à la température de fermentation. On ajoute alors à environ 1/3 de ce moût de mélasse la levure nécessaire pour la quantité totale et on la laisse travailler pendant quelques heures à la température de mise en train, soit 20-23° C. On ajoute ensuite les 2/3 restants du moût de mélasse dans lesquels on aura, au préalable, dissous la quantité de leucine à transformer en huile de fusel. On se servirait, par exemple, dans le cas présent, de 80 kilogrammes de leucine brute provenant des produits de la décomposition de l'albumine de la drèche. On le laisse ensuite fer-



menter, comme d'habitude, à 25-30° C., et on sépare ensuite, comme c'est l'usage, dans les distilleries de mélasse, les produits naissants, l'alcool et l'huile de fusel, par la distillerie fractionnée.

Dans ce cas, on obtient, en transformant complètement la leucine, environ 300 litres d'alcool et environ 40 kilogrammes d'alcool d'amylo.

Il a été constaté qu'en utilisant le présent procédé, il convenait d'employer, autant que possible, des levures ne renfermant que peu d'azote.

### 365.709. — Procédé pour la fabrication d'explosifs de haute sûreté.

Par M. FRANZ VOLPERT.

Dans le but de donner aux explosifs de la sécurité contre les gaz grisouteux, on a essayé d'additionner aux compositions des sels qui à la température d'explosion se transforment en vapeur et qui par suite de la grande quantité de chaleur latente absorbée par cette évaporation absorbent une partie de la chaleur d'explosion et abaissent par la suite la température de la flamme au point qu'elle n'est plus susceptible d'allumer les mélanges de gaz grisouteux. Les sels de ce genre sont principalement les sels ammoniacaux et ensuite les sels à eaux de cristallisation, mais on emploie également par exemple du chlorure de sodium à cet effet.

Si en outre de cela on utilise encore la chaleur d'explosion à un travail chimique tel qu'il en est dans le procédé ci-dessous on abaisse encore davantage la température et l'on obtient des explosifs d'une très grande sécurité.

Si on ajoute par exemple aux mélanges explosifs par exemple du permanganate de potasse et du chlorhydrate d'ammoniaque en quantités équivalentes, il se produira lors de l'explosion du chlorure de potassium, du bioxyde de manganèse et de la vapeur d'eau. Les deux premiers restent comme fumée inoffensive dans le gaz d'explosion, mais la vapeur d'eau, par suite de sa haute température, participera aux effets de l'explosion.

Les chromates et bichromates, de même que les chlorates et perchlorates se comportent de la même façon que les permanganates.

L'emploi isolé d'un corps comme addition de sûreté a bien été fait précédemment, mais ce qui n'est pas connu jusqu'ici, c'est que par l'association de deux ou plusieurs de ces corps l'abaissement de température est beaucoup plus considérable et la sûreté aug-

mente dans une forte proportion, ce qui a été établi par de nombreuses expériences.

On peut encore augmenter l'effet de la réaction chimique, en remplaçant une partie du permanganate ou chromate respectivement bichromate par une partie équivalente d'un nitrate métallique, par exemple du nitrate de potasse, de soude ou de baryte.

Par l'addition du nitrate, on augmente la température initiale d'explosion, et, par suite, la dissociation des autres corps entrant en réaction, est activée, plus complète, et produit plus d'effets que lorsqu'on n'ajoute pas de nitrate; d'un autre côté, par l'emploi seul de salpêtre et de chlorhydrate d'ammoniaque, on n'obtient pas un aussi bon effet que par l'emploi combiné d'un ou plusieurs nitrates avec un ou plusieurs sels oxydants.

Le brevet anglais n° 28.245, en date du 22 décembre de l'année 1902, indique à la vérité un mélange explosif contenant à la fois du nitrate de potasse, du permanganate et du chlorure d'ammoniaque, mais dans l'exemple cité, les proportions employées sont telles qu'on ne peut pas constater un effet favorable du permanganate, au contraire, ainsi qu'il résulte du tableau ci-dessous, la composition sans permanganate présente encore plus de sûreté que les autres.

	MÉLANGE			
	N° 1	N° 2	N° 3	N° 4
Nitrate d'ammoniaque . . .	70,8	70,8	70,8	70,8
Curcuma . . . . .	12,0	12,0	12,0	12,0
Trinitrotoluol . . . . .	5,0	5,0	5,0	5,0
Permanganate . . . . .	"	0,5	"	0,5
Nitrate de potasse . . . . .	"	"	10,0	10,0
Chlorure de sodium . . . . .	"	0,17	5,29	5,0
10 grammes d'explosif donnent dans le cylindre de plomb Trauzl un volume de . . . . .	cc.	cc.	cc.	cc.
	329	314	280	291
	gr.	gr.	gr.	gr.
Limite de sûreté . . . . .	186	139	571	531

Mais dès qu'on force la quantité du mélange de sûreté on voit nettement se produire le bon effet du permanganate—chlorure d'ammoniaque, respectivement du bichromate—chlorure d'ammoniaque, ainsi que le démontrent les compositions des exemples ci-dessous. De plus, ces compositions démontrent que l'addition de petites quantités de salpêtre augmente considérablement l'effet au point de vue de la sûreté, tandis que par contre cette dernière diminue de nouveau lorsque le salpêtre prédomine. Ainsi qu'il résulte du tableau ci-dessous, la force convertie au cylindre de plomb Trauzl pour 10 grammes d'explosifs ne diminue que dans une proportion négligeable en comparaison de l'élévation importante du degré de sûreté.



	MÉLANGE				
	N° 1	N° 2	N° 3	N° 6	N° 7
Nitrate d'ammoniaque. . .	70,8	70,8	70,8	70,8	70,8
Curcuma . . . . .	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0
Trinitrotoluol . . . . .	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Permanganate . . . . .	"	0,5	1,0	5,9	8,85
Chlorure d'ammoniaque . .	"	0,17	0,34	2,0	3,0
	c <sup>3</sup> .	c <sup>3</sup> .	c <sup>3</sup> .	c <sup>3</sup> .	c <sup>3</sup> .
Volume au Trauzl. . . .	329	314	352	284	302
	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.
Limite de sûreté . . . .	186	139	270	495	516

	MÉLANGE				
	N° 1	N° 8	N° 9	N° 10	N° 11
Nitrate d'ammoniaque. . .	70,8	78,8	70,8	70,8	70,5
Curcuma . . . . .	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0
Trinitrotoluol . . . . .	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Bichromate . . . . .	"	0,5	1,0	5,5	11,0
Chlorure d'ammoniaque . .	"	0,17	0,36	2,0	4,0
	c <sup>3</sup> .	c <sup>3</sup> .	c <sup>3</sup> .	c <sup>3</sup> .	c <sup>3</sup> .
Volume au Trauzl. . . .	329	314	343	195	290
	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.
Limite de sûreté . . . .	186	139	270	496	623

	MÉLANGE			
	N° 1	N° 12	N° 13	N° 14
Nitrate d'ammoniaque. . .	70,8	70,8	70,8	70,8
Curcuma . . . . .	12,0	12,0	12,0	12,0
Trinitrotoluol . . . . .	5,0	5,0	5,0	5,0
Bichromate . . . . .	"	7,0	7,0	7,0
Permanganate . . . . .	"	"	2,0	"
Nitrate de potasse. . . .	"	3,0	3,8	3,0
Chlorure d'ammoniaque . .	"	4,11	4,75	4,78
	c <sup>3</sup> .	c <sup>3</sup> .	c <sup>3</sup> .	c <sup>3</sup> .
Volume au Trauzl. . . .	329	314	324	321
	gr.	gr.	gr.	gr.
Limite de sûreté . . . .	186	616	487	440

Lorsqu'on élève dans les exemples 5, 6, 7, 9, 10, 11, 12, 13 et 14 la teneur en chlorhydrate d'ammoniaque par exemple à celle de l'exemple 3 et qu'on complète ensuite les quantités correspondantes des sels oxydants métalliques on augmentera d'une quantité correspondante le degré de sûreté.

Les sels employés de préférence comme addition en présence du chlorhydrate d'ammoniaque sont les permanganates, les chromates et bichromates des alcalis fixes et alcalis terreux pour autant qu'ils correspondent à ceux-ci, ensuite les chlorates et perchlorates des alcalis et alcalis terreux dans des proportions équivalentes ou approchant au chlorhydrate d'ammoniaque. Les autres sels talogènes de l'ammoniaque peuvent être utilisés de la même façon. Le pourcentage des additions de mélange en quantité équivalente ou approchant l'équivalence du chlorhydrate d'ammoniaque avec des sels oxydants peut être augmenté jusqu'à la limite de l'explosibilité des explosifs, suivant que l'on désire avoir un degré de sûreté plus ou moins élevé, ou qu'on désire avoir une explosibilité et une puissance plus ou moins grande. Dès qu'on n'arrive pas à l'équivalence des sels talogènes par rapport aux sels oxydants, le sel en excès produit l'effet qui lui est propre.

Les exemples ci-dessus démontrent la possibilité d'appliquer le procédé qui fait l'objet de l'invention aux explosifs à base de nitroglycérine ou de chlorate pour augmenter considérablement leur sûreté.

	MÉLANGE	
	N° 15	N° 16
Trinitroglycérine . . . . .	28,0	28,0
Nitrate d'ammoniaque. . . .	42,8	42,8
Coton collodion . . . . .	0,7	0,7
Cellulose . . . . .	2,5	2,5
Destine . . . . .	11,0	11,0
Chlorure d'ammoniaque . . .	4,0	"
Bichromate . . . . .	11,0	"
	c <sup>3</sup> .	c <sup>3</sup> .
Volume au Trauzl. . . . .	351	404
	gr.	gr.
Limite de sûreté . . . . .	350	50

	MÉLANGE	
	N° 17	N° 18
Chlorate de potasse. . . . .	25,0	25,0
Nitrate d'ammoniaque. . . .	41,5	41,5
Coton collodion . . . . .	0,5	0,5
Nitroxylol . . . . .	6,0	6,0
Curcuma . . . . .	3,0	3,0
Trinitrotoluol . . . . .	5,25	5,25
Chlorure d'ammoniaque . . .	5,0	"
Bichromate . . . . .	13,75	"
	c <sup>3</sup> .	c <sup>3</sup> .
Volume au Trauzl. . . . .	321	350
	gr.	gr.
Limite de sûreté . . . . .	260	45

### 365.814. — Procédé pour la préparation directe des éthers de l'isobornéol au moyen du chlorhydrate ou du bromhydrate de pinène.

CHEMISCHE FABRIK VON HEYDEN.

D'après les « Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft », t. 32, p. 2309, on obtient en chauffant plusieurs semaines, au bain-marie, le chlorhydrate de pinène en solution d'acide acétique cristallisable avec de l'acétate d'argent, un mélange de beaucoup de camphène avec un peu d'acétate d'isobornyle, environ 70 grammes en partant de 400 grammes de chlorhydrate.

D'après le brevet français n° 349 896 du 5 mai 1904, le camphène prend naissance lorsqu'on chauffe à l'ébullition un mélange de chlorhydrate de pinène en solution d'acide acétique cristallisable avec de l'acétate de plomb; si l'on chauffe en autoclave à 180° c'est un mélange d'acétate de bornyle et d'isobornyle que l'on obtient.

D'après le procédé ci-dessous décrit, la transformation du chlorhydrate de pinène en acétate d'isobornyle a lieu déjà à la température du bain-marie sans employer l'autoclave. Le présent procédé consiste à chauffer le chlorhydrate de pinène avec des



sels d'acide de la série grasse du zinc, du cuivre ou du fer dans un excès d'un acide de la série grasse.

Par addition simultanée d'un sel halogéné du zinc, par exemple le chlorure de zinc, la réaction peut être améliorée.

Au lieu des sels d'acide gras du zinc, du cuivre ou du fer on peut employer l'oxyde ou le carbonate de ces métaux qui se trouve transformé intermédiairement dans le sel correspondant de l'acide gras employé.

Si on emploie l'oxyde ou le carbonate ou le sel d'acide gras d'un autre métal lourd, par exemple l'oxyde de plomb, l'addition de chlorure de zinc est une condition de la réussite du procédé, sinon la réaction n'est plus la même. On peut admettre qu'il se forme intermédiairement du chlorure de plomb et le sel d'acide gras du zinc (voir exemple 7 ci-dessous).

La réaction est complète déjà à la température du bain-marie, et elle peut être considérablement activée en chauffant à la température d'ébullition.

#### Exemple 1

172 parties de chlorhydrate de pinène,  
500 parties d'acide formique 98/100,  
45 parties d'oxyde de zinc

sont chauffées ensemble au réfrigérant à reflux. Le formiate de zinc qui se forme au début et qui est insoluble dans l'excès d'acide formique, passe rapidement en solution par l'ébullition. Après une heure l'opération est achevée. On verse dans l'eau, on sépare l'huile qui surnage, on lave cette huile à l'eau et avec une solution de carbonate de soude et on la distille dans le vide. La majeure partie du produit distillé est du formiate d'isobornyle présentant les propriétés bien connues.

#### Exemple 2

172 parties de chlorhydrate de pinène,  
500 parties d'acide acétique cristallisable,  
45 parties d'oxyde de zinc

sont mises pendant 20 heures à digérer au bain-marie bouillant à la température d'ébullition et traitées comme il est dit dans l'exemple 1. On obtient de l'acétate d'isobornyle présentant les propriétés bien connues de ce corps.

#### Exemple 3

172 parties de chlorhydrate de pinène,  
500 parties d'acide acétique cristallisable,  
45 parties d'oxyde de zinc

sont maintenues une heure ou deux à l'ébullition au réfrigérant à reflux et traitées ensuite comme dans l'exemple 1. On obtient également de l'acétate d'isobornyle.

#### Exemple 4

172 parties de chlorhydrate de pinène,  
500 parties d'acide isobutyrique,  
45 parties d'oxyde de zinc

sont maintenues à l'ébullition de une demi-heure à une heure au réfrigérant à reflux et traitées ensuite d'après l'exemple 1. On obtient de l'isobutyrate d'isobornyle de propriétés bien connues.

#### Exemple 5

172 parties de chlorhydrate de pinène,  
500 parties d'acide acétique cristallisable,  
60 parties d'oxyde de fer

sont maintenues pendant 20 heures à l'ébullition au réfrigérant à reflux et traitées ensuite comme dans l'exemple 1. On obtient l'acétate d'isobornyle avec un bon rendement.

#### Exemple 6

172 parties de chlorhydrate de pinène,  
500 parties d'acide acétique cristallisable,  
45 parties d'oxyde de cuivre

sont maintenues 20 heures à l'ébullition au réfrigérant à reflux et traitées ensuite comme dans l'exemple 1. On obtient également ici principalement de l'acétate d'isobornyle.

#### Exemple 7

172 parties de chlorhydrate de pinène,  
500 parties d'acide acétique cristallisable,  
165 parties d'oxyde de plomb,  
30 parties de chlorure de zinc

sont maintenues à l'ébullition de 24 à 30 heures au réfrigérant à reflux. Le produit de la réaction est précipité par l'eau, neutralisé au carbonate de soude et distillé à la vapeur d'eau. L'huile entraînée est séparée de l'eau et distillée dans le vide.

On obtient également ici l'acétate d'isobornyle présentant les propriétés bien connues.

Dans ces exemples, on peut sans changer le résultat, remplacer le chlorhydrate de pinène par la quantité équivalente de bromhydrate de pinène.



**365.974. — Procédé de fabrication du camphre à partir de l'isobornéol.**

CHEMISCHE FABRIK VON HEYDEN.

Le bornéol et l'isobornéol se comportent d'une façon si différente lorsqu'on les chauffe à 40°-50° C. avec l'acide azotique concentré que Tschugajew a pu baser sur cette différence une méthode très commode de les distinguer l'un de l'autre (voir *Chemiker-Zeitung*, année 1902, page 1224). Hesse a confirmé l'observation de Tschugajew dans les *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, année 1906 (page 1144). D'après ces observations, le bornéol, chauffé à 40°-50° C. en présence d'acide azotique concentré, donne avec un dégagement de vapeur rouge, du camphre qui est précipité par addition d'eau; l'isobornéol, au contraire, ne donne ni dégagement de gaz, ni camphre; mais, après précipitation par l'eau, une huile jaune épaisse semblant contenir de l'azote en combinaison.

Par contre, l'isobornéol se comporte tout différemment lorsqu'on le fait bouillir avec de l'acide azotique concentré. Bertram et Walbaum ont en effet déjà indiqué, dans le *Journal für praktische Chemie* (vol. 49, page 10); que, lorsqu'on porte de l'isobornéol à l'ébullition en présence d'acide azotique, il s'oxyde pour donner du camphre; mais cette réaction n'est pas applicable industriellement. Il est vrai que l'industrie possède actuellement des récipients capables de supporter pendant quelque temps l'action de l'acide azotique bouillant, mais la réaction de l'isobornéol par l'ébullition avec l'acide azotique reçoit au bout d'un certain temps une force explosive et le rendement est très mauvais.

On a donc proposé de procéder à la production industrielle du camphre en oxydant l'isobornéol par un permanganate (brevet allemand n° 137.590 du 8 octobre 1903), par le chlore (demandes de brevets allemands B. 37.228 du 20 mai 1904 pour un procédé de fabrication de camphre par oxydation, et B. 37.281 du 27 mai 1904 pour procédé de fabrication du camphre par oxydation, addition à la demande B. 27.228), par les hypochlorites (brevet anglais n° 2.520 A. D. 1906 du 1<sup>er</sup> février 1906), par l'oxygène (brevet allemand n° 161.523 du 18 mai 1904) ou par l'ozone (brevet allemand n° 161.306 du 28 avril 1904).

Les inventeurs ont trouvé que l'on pouvait aussi oxyder l'isobornéol industriellement et régulièrement par l'acide azotique pour la production du camphre, si l'on procède à ce traitement en présence de gaz nitreux.

Alors que l'acide azotique, en l'absence de gaz nitreux, n'oxyde pas l'isobornéol à la température de 40° à 50° en formant du camphre, mais le transforme en une huile jaune épaisse, l'acide azotique qui contient des gaz nitreux, ne fût-ce qu'à l'état de traces, oxyde l'isobornéol à cette température en une réaction calme et régulière pour donner du camphre. Il est indifférent que l'on emploie directement à cet effet de l'acide azotique chargé de gaz nitreux ou que l'on ait soin d'opérer en présence de substances agissant sur l'acide azotique pour développer des gaz nitreux. Il suffit donc, par exemple, d'ajouter à l'acide azotique ou à l'isobornéol à oxyder, ou à leurs mélanges de petites quantités de substances organiques ou inorganiques qui sont elles-mêmes oxydées par l'acide azotique avec dégagement des oxydes inférieurs de l'azote, par exemple de l'acide chlorhydrique, des métaux tels que le cuivre, de l'acide arsénieux, ou des substances organiques telles que la fécule ou le bornéol lui-même, etc. Si l'on emploie comme matière première de l'isobornéol impur, qui contient déjà des substances oxydables par l'acide azotique, il est évidemment inutile d'en ajouter d'autres.

Il n'est besoin, pour provoquer l'oxydation, que de quantités très faibles de gaz nitreux ou de substances capables de leur donner naissance.

*Exemple.* — A 125 kilogrammes d'acide azotique de densité 1,4 on ajoute 5 grammes d'azotite de sodium, puis on y ajoute peu à peu, en remuant constamment, 25 kilogrammes d'isobornéol. Par suite de l'échauffement qui se produit de lui-même, l'oxydation entre très rapidement en jeu et l'on a soin d'empêcher, par une réfrigération extérieure et le réglage de l'introduction d'isobornéol, que la température ne s'élève au-dessus de 40° C. Quand toute la quantité d'isobornéol a été ajoutée, on continue à remuer jusqu'à ce que le dégagement de gaz nitreux ait cessé. On vide alors la chaudière et l'on sépare l'azotate de camphre qui se trouve en forme d'huile au-dessus de l'acide azotique. On décompose cet azotate en traitant par l'eau et l'on sépare le camphre par filtration.

Si l'on emploie pour l'oxydation un isobornéol contenant de petites quantités de bornéol ou d'autres substances qui réagissent avec l'acide azotique en donnant naissance à des oxydes inférieurs de l'azote, on peut, comme il a été dit déjà, employer de l'acide azotique ne contenant pas encore de gaz nitreux puisque ceux-ci se forment intermédiairement.



366.106. — **Fabrication de produits semblables au celluloïd et de substances servant à leur préparation,**

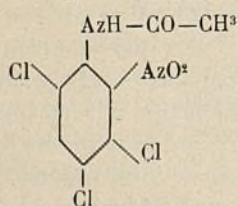
Par la SOCIÉTÉ BADISCHE ANILIN- et SODA-FABRIK.

On a trouvé, suivant la présente invention, que les amidines dérivant des orthodiamines aromatiques possèdent la propriété de faire gonfler la nitrocellulose et qu'elles peuvent servir comme succédanés du camphre dans la fabrication de produits semblables au celluloïd à base de nitrocellulose. Leur stabilité envers la nitrocellulose est bonne et atteint la perfection si les deux positions ortho par rapport aux atomes d'azote sont substituées.

Parmi les amidines susmentionnées, celles qui contiennent deux atomes de chlore en position ortho par rapport aux atomes d'azote n'avaient pas encore été préparées à l'aide des o-nitranilides correspondantes.

Or, on a trouvé que ces substances s'obtiennent facilement par réduction des o-nitranilides susmentionnées ainsi que de leurs composés alcoylés. Il se forme un mélange des amidines recherchées et des o-diamines monoacidylées correspondantes; ces dernières se transforment cependant sans difficulté en amidines sous l'influence de la chaleur ou d'agents déshydratants.

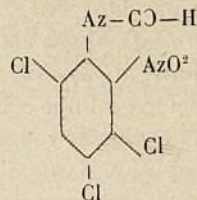
*Exemple 1.* — Faire chauffer au réfrigérant à reflux, tout en agitant, 100 kilogrammes d'acétyltrichloronitranilide (p. d. f. 194°) :



obtenue en nitrant l'acétyltrichloranilide fusible à 186-187° avec 400 kilogrammes de fer, 15 kilogrammes d'acide acétique cristallisable, 600 litres d'eau et 1.000 kilogrammes de xylène, jusqu'à ce qu'une tâte de la solution xylénique chauffée avec de l'alcool et de la soude caustique ne se colore plus en jaune. Une fois la réduction terminée, on épuise le produit très mal soluble par le xylène chaud. Les cristaux qui se déposent dans la solution xylénique peuvent être séparés à l'aide d'alcool en acétyltrichloro-o-phénylènediamine fusible à 200° et en éthémyltrichloramidine plus soluble fusible à 287-288°. Le mélange de ces deux corps se transforme

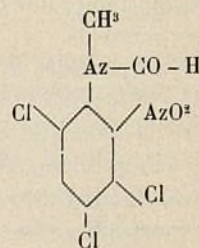
en amidine pure si l'on chauffe les cristaux qui se déposent dans la solution xylénique soit tels quels à 200-290° jusqu'à ce que l'élimination d'eau soit terminée, soit dans environ trois parties d'acide acétique cristallisable à peu près 20 heures au bain-marié. Dans ce dernier cas le composé acétylé se dissout d'abord, puis l'amidine se dépose.

*Exemple 2.* — Faire chauffer en agitant au réfrigérant à reflux 100 kilogrammes de formyltrichloronitranilide (p. d. f. 164°) :



obtenus par nitration de la formyltrichloranilide asym. fusible à 172-173°, avec 400 kilogrammes de fer, 30 kilogrammes d'acide chlorhydrique à 300/0, 600 litres d'eau et 1.000 kilogrammes de xylène. Une fois la réduction terminée, on ajoute de la soude caustique jusqu'à réaction alcaline et on épuise par le xylène chaud le produit de la réduction extrêmement peu soluble. En se refroidissant, la solution xylénique dépose la méthényltrichloramidine. On peut purifier celle-ci par sublimation (p. d. f. 303-304°). La formyltrichloro-o-phénylènediamine correspondante a le même point de fusion; en fondant elle se transforme en amidine.

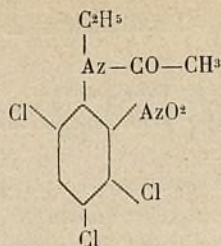
*Exemple 3.* — On réduit 100 kilogrammes de méthylformyltrichloronitranilide (p. d. f. 124-125°) :



comme à l'exemple 1. La solution xylénique dépose la diamine correspondante fusible à 159-160° mélangée à la méthylméthényltrichloramidine, qui possède le même point de fusion; par recristallisation fractionnée dans le xylène, on peut séparer la formyldiamine de l'amidine plus soluble. Distillé dans le vide (point d'ébullition 230° sous 14 millimètres de pression), le mélange donne l'amidine pure.

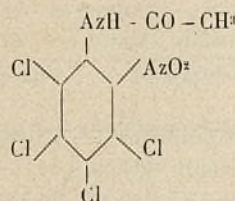
*Exemple 4.* — On réduit 100 kilogrammes d'éthylacétyltrichloronitranilide (p. d. f. 87-89°) :





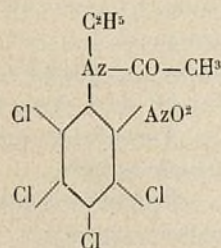
selon l'exemple 1. On fait chauffer pendant 20 heures au bain-marie le mélange de diamine et d'amidine qui se sépare de la solution xylénique avec le double de son poids d'acide acétique cristallisable. Les cristaux déposés après ce temps fondent à 98-99°. Ils représentent l'acétate de l'éthyléthényltrichloramidine, qui, chauffé à 100°, se transforme en l'amidine même, fusible à 116-117°.

*Exemple 5.* — On réduit 100 kilogrammes d'acétyltétrachloronitrilide (p. d. f. 201-202°) :



comme il est indiqué à l'exemple 1. La solution xylénique dépose la diamine acétylée correspondante fusible à 223-224°. Chauffée à 300° et sublimée, celle-ci se transforme en éthényltétrachloramidine fusible au-dessus de 300°.

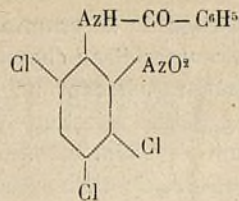
*Exemple 6.* — Le composé éthylé de l'acétyltétrachloronitrilide :



réduit selon l'exemple 1 donne la diamine acétylée correspondante fusible à 203-204°. Chauffée plusieurs heures en solution acétique, celle-ci se transforme en éthyléthényltrichloramidine.

En traitant de la même façon le composé benzylé de l'acétyltétrachloronitrilide, on obtient la diamine correspondante, fusible à 135-137°, et la benzyléthényltrichloramidine fusible à 176-177°.

*Exemple 7.* — 100 kilogrammes de benzoyltrichloronitrilide :



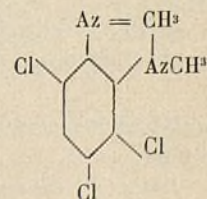
réduits selon l'exemple 1 donnent la diamine benzoylée fusible à 205-207°, qui, par distillation dans le vide, se transforme en benzényltrichloramidine fusible à 268-269°.

*Exemple 8.* — Traiter comme de coutume sous addition d'alcool 30 kilogrammes de méthényl-*o*-toluylène-diamine (p. d. f. 113-115°) et 70 kilogrammes de nitrocellulose.

*Exemple 9.* — Traiter comme de coutume sous addition d'alcool 35 kilogrammes d'éthyléthényltrichloramidine (p. d. f. 116-117°) obtenue selon l'exemple 4 et 65 kilogrammes de nitrocellulose.

*Exemple 10.* — A la place des amidines alcoylées préparées par réduction des *o*-nitrilides alcoylées, telle l'éthyléthényltrichloramidine employée à l'exemple précédent, on peut également se servir des amidines alcoylées isomériques que l'on obtient par exemple en alcoylant le sel sodique de la trichloréthénylamidine.

Traiter comme de coutume sous addition d'alcool 30 kilogrammes de méthyléthényltrichloramidine de la formule :



et 70 kilogrammes de nitrocellulose.

### 366.191. — Procédé pour la production synthétique du caoutchouc,

Par M. EMANUELE LUSERNA DI RORA.

La présente invention a pour objet un procédé pour la production d'une substance qui correspond au caoutchouc naturel non seulement sous le rapport de sa composition, mais qui se laisse comme lui vulcaniser et employer pour tous les usages techniques ordinaires.

On fait dissoudre 48 grammes de colle forte dans 352 grammes d'eau chaude. Cette solution est addi-



tionnée à une solution de 28 grammes d'acide tan-  
nique dans 372 grammes d'eau chaude.

Il en résulte très rapidement un précipité d'un  
brun foncé et de nature plastique qu'on fait dis-  
soudre dans l'huile de ricin, et on ajoute à cette  
solution une quantité égale d'éther sulfurique. Dans  
ce mélange, on fait dissoudre du fulmi-coton dans la  
proportion d'environ un dixième et on soumet le  
tout dans un récipient clos à l'action simultanée de  
 $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  et  $\text{C}^2\text{H}^2$ . Après que ces gaz ont été amenés  
pendant 10 à 15 minutes, on réduit la masse par  
l'évaporation jusqu'à ce qu'elle ait la consistance du  
caoutchouc rouge.

- 364.635. Ricard. — Procédé de dessiccation rapide  
de la caséine hydratée insoluble précipitée.  
364.825. Hinz. — Procédé pour la fabrication de  
peroxydes riches de magnésium et de zinc.  
364.896. Ziegler. — Procédé pour la fabrication d'un  
produit contenant de la lécithine et servant à l'ex-  
traction de la lécithine libre.  
364.625. Kampath. — Tube pour les pâtes, couleurs  
et matières analogues.  
364.713. Ostwald. — Fabrication de lithophone sta-  
ble à la lumière.  
364.752. The Standard. — Peinture, ciment liquide.  
364.807. Farbenfabriken. — Procédé pour la fabri-  
cation d'une matière colorante appropriée à la pré-  
paration des laques.  
364.803. Claessen. — Procédé de fabrication d'ex-  
plosifs à base de nitro-glycérine difficilement con-  
gelables.  
364.854. Krupp. — Récipient pour conserver la pou-  
dre ou les munitions.  
364.862. Kean. — Pains de savons pour moulins  
distributeurs de savon.  
364.690. Blanchin. — Procédé de fabrication d'une  
substance ininflammable remplaçant le celluloid.  
364.644. Chandon de Brailles. — Liège artificiel.  
364.911. Mertz. — Récipient pour la préparation  
d'hydrate de cuivre.  
365.025. Farbwerke. — Procédé pour la préparation  
de sels solubles.  
365.035. Carles. — Extraction de l'acide tartrique.  
365.059. Behrens. — Procédé de fabrication des  
bicarbonates alcalins.  
365.070. Salpetersäure. — Procédé pour extraire  
l'acide azotique de l'air atmosphérique.  
365.040. Actien Gesellschaft. — Procédé de fabri-  
cation de nouveaux colorants monozyques.

365.109. Rahtjen. — Procédé pour la fabrication de  
l'indigo.

364.498. Impériali. — Explosif.

364.973. Robrecht. — Procédé de fabrication d'une  
poudre à canon.

364.981. Thomson. — Procédé et appareil pour la  
fabrication de la nitro-cellulose.

364.999. Walker. — Procédé pour annihiler les gaz  
nuisibles.

364.929. Fournier. — Presse hydraulique pour fruits  
oléagineux.

364.930. Fournier. — Bougie à pied cannelé.

364.975. Macpherson. — Detergent pour être em-  
ployé avec les eaux crues ou salées.

365.003. Scheide. — Appareillage pour l'élimination  
des matières accompagnant des gaz et des vapeurs.

365.099. Lecœur. — Dialyseur.

364.954. Guigneux. — Procédé de tannage.

363.893. Clemm. — Traitement des mélanges de  
bauxite et de sulfate alcalin en vue de leur trans-  
formation en alumine et en composés alcalins sul-  
furés.

363.497. Company Limited. — Procédé et appareil  
pour purifier l'acide sulfurique.

364.066. Friedrich. — Procédé de production de so-  
lution de cellulose applicable à la fabrication de  
fils artificiels ayant l'aspect de la soie et procédé  
de fabrication de ces fils.

364.101. Stroh. — Appareil permettant la production  
de gaz sous une pression quelconque par la réac-  
tion d'un liquide sur des solides.

364.004. Farbenfabriken. — Procédé de production  
d'acides 1 arylamino, 8 naphthol sulfoniques et de  
colorants azoïques qui en dérivent.

364.005. Farbenfabriken. — Production d'une nou-  
velle matière colorante de la série de l'antracène.

364.031. Puaux. — Procédé de préparation d'un  
indigo immédiatement soluble.

364.034. Machtolf. — Procédé et appareil pour la fa-  
brication des charbons amorphes.

364.082. Montefredini. — Méthode de protection con-  
tre la rouille du fer, de l'acier, etc.

363.919. Laszczynski. — Explosif chloraté pour  
mines.

364.025. Colombier. — Etreindelle pour huileries.

364.068. Gesellschaft. — Appareil pour la récupé-  
ration des graisses contenues dans les eaux grasses.

Le directeur gérant : Bernard TIGNOL.

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