

# 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° 203

TOME XVII

NOVEMBRE 1906

### LA CONSERVATION DES VIANDES PAR L'IODE

La question de la conservation industrielle des viandes a une importance absolument primordiale. Certaines régions du globe sont d'extraordinaires productrices de viande sur pied, mais leur éloignement des centres de consommation les empêche de tirer de la chair des troupeaux qu'elles élèvent tout le profit qu'elles seraient en droit d'attendre de sa vente s'il leur était possible de la transporter au loin sans altération, et, en même temps, sans frais considérables autres que le transport en soi. De même, les nécessités de l'alimentation des armées en campagne obligent le service de l'intendance à constituer, dès le temps de paix, des approvisionnements importants, et à rassembler, en temps de guerre ou de mobilisation, des troupeaux qui alourdissent nécessairement l'allure des convois. Enfin, le problème de l'apport des viandes dans les villes voit sa solution extrêmement compliquée par ce fait qu'il faut consommer à très bref délai les viandes abattues, ou les transformer en conserves qui ne valent pas la viande fraîche, aussi bien au point de vue du goût qu'à celui de la valeur nutritive, ou encore les placer dans

des appareils frigorifiques, opération qui ne va pas sans des dépenses considérables.

Le problème se pose, en somme, de la façon suivante :

*Trouver une méthode permettant de conserver longtemps la viande à l'état frais, avec le minimum de dépenses, et la moindre complication possible d'outillage.*

Sa solution intégrale et adéquate reste encore à trouver, mais il en existe un certain nombre de solutions approchées.

Les procédés couramment employés pour la conservation des viandes peuvent être classés en quatre grandes catégories :

1° Ceux qui la soustraient à l'action corruptrice de l'air atmosphérique après l'avoir stérilisée par la chaleur (boîtes de conserve) ;

2° Ceux qui la soumettent à l'action prolongée de basses températures empêchant le développement des microorganismes de la putréfaction (appareils frigorifiques) ;

3° Ceux qui en expulsent l'eau interstitielle (dessiccation) ;

4° Ceux qui sont basés sur la destruction chimique des ferments putrides (antiseptiques).

Tous ces procédés ont du bon, mais aucun d'eux, cependant, n'est absolument parfait : on comprend dès lors que l'ingéniosité des chercheurs se soit attachée à en trouver d'autres, répondant mieux aux

desiderata urgents et impérieux des industries de l'alimentation.

Toutes les fois qu'une substance végétale ou animale, riche en matières protéiques, est abandonnée à elle-même dans des conditions convenables d'humidité et de chaleur, elle subit une décomposition profonde, et dégage des produits volatils d'odeur infecte. C'est le phénomène qui porte le nom de putréfaction.

La surface de la masse organique qui se putréfie se ternit d'abord et se couvre de productions microscopiques (moisissures). Elle perd de sa cohérence en même temps qu'elle absorbe de l'oxygène et dégage de l'acide carbonique, de l'azote, de l'hydrogène sulfuré, de l'hydrogène phosphoré, du sulfure d'ammonium, des gaz hydrocarbonés et des produits gazeux complexes dont l'ensemble est désigné sous le nom de phosphines. La fétidité va croissant, puis change de nature, diminue et disparaît enfin peu à peu. Le reste finit par se dessécher, laissant comme résidu une masse brune, mélange de substances humiques grasses et minérales, qui subit une destruction très lente sous l'influence de l'oxygène ambiant.

L'air — ou plutôt son oxygène — n'est pas l'agent nécessaire ou même déterminant de la putréfaction (1) : il est apte, il est vrai, à activer la fermentation putride et à lui permettre de poursuivre ses phases successives, mais il est inapte à la provoquer seul (2). Un certain degré d'humidité, ou plutôt d'imbibition par l'eau apparaît, au contraire, comme une condition essentielle nécessaire : les matières protéiques les plus altérables ne se putréfient plus lorsqu'elles ont été desséchées. A l'air libre, une certaine quantité d'oxygène est absorbé et remplacé par un volume presque égal d'acide carbonique : en même temps se dégagent de très nombreux produits gazeux. Ces phénomènes sont concomitants à l'apparition dans les liquides qui baignent la matière putride, de petits organismes — bactéries, vibrions — en quantité innombrable. Les admirables travaux de Pasteur (3) ont montré que, en les empêchant de naître et de proliférer, toute putréfaction est rendue impossible.

Outre les moyens purement mécaniques qui permettent d'y parvenir, chaleur, dessiccation, réfrigération, des procédés chimiques variés ont été préco-

nisés, et des produits nombreux mis en œuvre : sucre, alcool, sel, fumée (qui agit par ses alcools crésylique et phénylique), phénol, crésylol, acide borique, borate de soude, formol, etc. La liste serait longue des antiputrides qui, dénués de saveur et de toxicité, peuvent être, sans danger, appliqués à la conservation des substances alimentaires. Presque tous ont le grave défaut de modifier plus ou moins la qualité sapide des viandes : quelques-uns sont infidèles et d'un emploi difficile.

Il semble bien dès lors qu'il convient de leur préférer peut-être l'iode dont MM. Revel et Mathieu Campagne ont étudié et fait breveter l'emploi.

Leur procédé est extrêmement simple : il consiste à préparer un bain contenant :

Iode métallique . . . . .	5 gr.
ou Teinture d'iode . . . . .	20 gr.
Iodure de potassium . . . . .	15 gr.
Eau . . . . .	1.000 c <sup>3</sup> .

Ces proportions n'ont, d'ailleurs, rien d'absolu, et peuvent être modifiées suivant les cas, d'après l'expérience personnelle de l'opérateur.

Dans le bain ainsi formé, on place de la viande fraîche, crue ou cuite, du poisson, des substances azotées quelconques en un mot, qu'on laisse en contact avec le liquide pendant quelques minutes, après lesquelles on les retire du bain et on les expose à un fort courant d'air pour les faire sécher. Elles restent à l'état frais pendant quatre ou cinq jours, puis se dessèchent lentement, perdant de 70 à 75 pour 100 de leur poids, pour se présenter, au bout de quinze jours environ sous l'aspect de fragments d'un rouge noirâtre, et dont la conservation est à peu près indéfinie.

Par ce traitement, la viande ne perd rien de sa saveur ni de ses principes nutritifs : elle peut être consommée après avoir été réduite en poudre, sous forme de potages, de biscuits, de pastilles, de pain de viande, etc. Elle a perdu environ 75 pour 100 de son poids initial, de telle sorte que 250 grammes de viande sèche, sans os ni graisse, représentent 1 kilogramme de viande fraîche. Il faut noter que 150 grammes de poudre de viande peuvent suffire pour faire, en une demi-heure, un potage extrêmement concentré pour 10 à 12 personnes : cela tient à ce que chacune des particules très ténues qui la composent est mise directement en contact avec l'eau, ce qui n'est pas le cas de la viande fraîche.

La ration du soldat français est de 300 grammes de viande par homme et par jour, et doit donner comme

(1) Cf. Hildebrand, ap. Berzélius, VII, 697 ; Lemaire, ap. C. R. CVII, 958 ; Cf. surtout les travaux de Pasteur, *passim*.

(2) A. G., ap. Würtz, I, IV, 1255.

(3) *Ann. Chim. et Phys.*, LXIV, *passim*, et C. R. LVI, 738.

viande cuite et désossée 45 pour 100 au moins de la viande pesée crue et avec les os. Avec la viande en poudre, il ne « toucherait », toutes proportions gardées, que 50 à 60 grammes de viande sans os ni graisse, mais ce serait de la viande ayant en elle tous les principes nutritifs des 300 grammes de viande crue qu'elle représente. Il lui serait facile d'en emporter dans son sac, sans avoir à souffrir d'une surcharge pénible, de quoi s'alimenter pendant 12 à 15 jours. Enfin, étant donné que la ration journalière individuelle serait de 50 grammes, un fourgon du train des équipages pourrait contenir une journée de viande pour 50.000 hommes!

Avant tout, il convient d'examiner rapidement si la viande traitée par le procédé à l'iode peut être obtenue dans des conditions économiques satisfaisantes. Il semble que l'exploitation de la méthode de Revel et Campagne est parfaitement susceptible de donner de bons résultats financiers.

Pour s'en convaincre, on peut prendre pour base d'estimation les données courantes relatives à l'importation des viandes préalablement séchées dans les pays où le bétail est de peu de valeur : Australie, Plata, et surtout Madagascar. La viande, le sang et la graisse, traités par l'iode, pourraient être vendus à la consommation civile ou aux administrations de l'Armée et de la Marine. Les cuirs des animaux abattus trouveraient une vente assurée sur les marchés commerciaux. En traitant un minimum de 10 bœufs par jour, soit 3.000 par an, il y aurait à faire face à une dépense d'achat de 240.000 francs dans l'année. Un capital de 450 à 500.000 francs suffirait donc pour assurer la mise en marche de l'entreprise. Il ne serait nécessaire d'établir aucune installation mécanique compliquée et coûteuse, et il suffirait d'avoir des hangars pour les bacs de trempage, d'autres pour le séchage que des ventilateurs permettraient d'effectuer d'une façon parfaite. Quant au transport des viandes traitées, il pourrait très bien être fait en vrac, ce qui supprimerait tous les frais d'emballage et réduirait à leur minimum les dépenses de manutention.

Les bénéfices possibles d'exploitation peuvent être aisément calculés. Un bœuf moyen, du poids de 500 kilogrammes coûte 80 francs à Buenos-Ayres ; pour calculer largement, on peut admettre la même valeur pour Madagascar. Il viendra donc, pour un devis approximatif :

En dépenses :

1. — Achat de 10 bœufs par jour,

soit 3.000 par an à 80 francs l'un . . .	240.000 fr.
2. — Abattage, dépeçage, séchage, emballage, à raison de 20 francs par tête . . . . .	60.000 »
3. — Liquide antiseptique : 6 francs par tête . . . . .	18.000 »
Le litre coûte de 0 fr. 20 à 0 fr. 30 et permet de traiter 10 kg. de viande fraîche ; 25 litres sont donc nécessaires pour le traitement des 250 kg. de viande fournis par chaque bœuf.	
4. — Frêt pour les ports français à raison de 100 kg. par bête, déchets compris, soit 300.000 kg. à 15 francs les cent kilogrammes . . . . .	45.000 »
5. — Transports par chemin de fer en France : 300.000 kg. à 7 francs en moyenne . . . . .	21.000 »
6. — Transport de 3.000 cuirs à 0 fr. 50 l'un . . . . .	1.500 »
7. — Main-d'œuvre et exploitation . . . . .	35.000 »
8. — Loyer ou amortissement de l'usine . . . . .	20.000 »
9. — Imprévu . . . . .	7.500 »
	<hr/>
	448.000 fr.

et en recettes :

1. — Viande de 3.000 bœufs à 60 kg. net par bœuf : 180.000 kgs. : à vendre sèche à 3 francs le kg., soit 540.000 francs. A déduire : douane, 30 francs, octroi, 20 francs, et ensemble 50 fr. par 100 kg., soit 90.000 fr. Reste net. . . . .	450.000 fr.
2. — 3.000 cuirs à 30 francs. . . . .	90.000 »
3. — Graisse, sang, os, cornes et déchets, à raison de 15 francs par bête . . . . .	45.000 »
	<hr/>
	585.000 fr.

soit donc, en prévision, un bénéfice net annuel de 137.000 francs que, par prudence, on peut toutefois ramener à 100.000 francs seulement, ce qui constituerait encore une magnifique rémunération pour le capital engagé.

Il faut ajouter que le prix de vente indiqué — 3 francs par kg. — pour la moyenne de la viande sèche, est, pour le consommateur, l'équivalent du prix de 0 fr. 75 le kg., pour la viande fraîche, alors que celle-ci se vend en moyenne au moins 1 fr. 75.

Il faut dire aussi que le procédé à l'iode peut être appliqué, non seulement à la conservation de la

viande, mais encore à celle du poisson, et notamment de la morue.

FRANCIS MARRE.

## LES PRODUCTIONS DU SOL DU DAHOMÉY AU POINT DE VUE ÉCONOMIQUE

Jusqu'à présent les richesses minérales font défaut au Dahomey, car à l'exception de la limonite et d'autres minerais de fer, on n'a encore rien trouvé en fait de métaux utilisables.

Cela tient à la grande uniformité du sol, car les affleurements ainsi que les lits des cours d'eau ne renferment que des roches proprement dites, telles que le granit, le feldspath, la syénite, le quartz, le mica et le gneiss qui a la même composition que le granit, mais qui n'en diffère que par l'orientation des cristaux.

Mais si au point de vue minier le pays n'a que bien peu de chances de développement, il n'en est pas de même au point de vue agricole.

La côte partout plate est le résultat d'alluvions et est due, à la fois, à l'apport du sable de la mer et à celui des sables des cours d'eau. La côte est tellement uniforme qu'il n'y existe pas de port naturel. En avant de la zone sableuse et unie il y a une barre bien gênante pour la navigation. Elle est causée par les ondulations de l'océan dues aux vents qui soufflent pendant 11 mois 1/2 de l'année; les ondulations étant arrêtées à leur base par le peu de profondeur du bord et surtout par le sommet des petites dunes du fond, tandis que leur partie supérieure vient rouler avec bruit sur la plage. En effet, le fond de la mer est formé à Cotonou de petites dunes parallèles. La profondeur à un kilomètre de distance de la mer ne dépasse pas 20 mètres. A 400 mètres elle est de 10 à 12 mètres. C'est ainsi qu'il y a formation de plusieurs lignes de brisants. Cette zone, quoique bien près de l'équateur, est à température relativement modérée.

Chose assez curieuse, la vitesse de la plupart des cours d'eau diminue à mesure qu'ils se rapprochent de l'embouchure et ils se jettent dans des lagunes de peu de profondeur à peu près parallèles au rivage et dont quelques-unes, à l'avenir, se transformeront en fleuves permanents et dont les autres s'ensablent. Aussi peut-on prévoir que la navigation deviendra de plus en plus difficile dans les lagunes où le passage de l'eau n'aura pas été facilité par des dragages.

Derrière la côte sablonneuse on aperçoit une ligne de palmiers et, par-ci, par-là, de très grands arbres, tels que des fromagers, dont la hauteur dépasse souvent 50 mètres.

C'est dans la zone des palmiers que se trouvent Porto-Novo et Ouidah. Cette zone est très peuplée, fertile grâce à une légère couche d'humus recouvrant de la terre dite de barre et riche en eau grâce aux nombreuses infiltrations des lagunes et des divers cours d'eau. A mesure qu'on s'éloigne de la côte et qu'on remonte vers le Nord, on trouve toujours jusqu'au delà d'Abomey et jusqu'à Dan de nombreux palmiers à huile. La zone des palmiers est également celle des fortes pluies. Dans la même zone il y a également des cultures vivrières pour les indigènes, du manioc, des ignames, du maïs. Après Paouignan commence la région du mil.

Actuellement la principale richesse du pays consiste dans le palmier à huile qui fournit à la fois de l'huile de palme et des amandes de palme. Ces dernières sont surtout exportées vers l'Allemagne, ainsi qu'à la colonie anglaise du Lagos, tandis que presque toute l'huile de palme va à Marseille.

Un palmier à huile peut produire plus de 40 régimes renfermant chacun environ 150 noix, aussi rapporte-t-il annuellement jusqu'à 5 francs. Généralement la récolte a lieu dans les premiers mois de l'année.

On coupe sur l'arbre les divers régimes, on en extrait les noix et on les écrase. En laissant reposer, l'huile vient à la surface, on la chauffe ensuite fortement dans des marmites et ceci pendant plus d'une journée, puis après refroidissement on enlève l'huile purifiée.

On enlève la pulpe provenant du concassage des noix, on met à part les noyaux de la noix de palme, on les sèche au soleil, puis on les concasse et on obtient ainsi une amande qui est expédiée à Hambourg et à Liverpool et qui fournit une huile pure. D'ailleurs il y a aussi des tentatives françaises pour traiter chimiquement les fruits des palmiers.

Les cocotiers ne sont guère abondants au Dahomey; c'est dommage, parce que le coprah est assez recherché à Marseille. Le peu de cocos produits est expédié au Lagos.

En s'éloignant de la côte sablonneuse et au delà de la zone des lagunes, on commence à apercevoir une terre rouge, due à une terre argileuse provenant en partie de la décomposition de grès et de certaines latérites. Cette terre est appelée terre de barre, c'est une terre glaise renfermant une assez forte propor-

tion de sable ferrugineux rouge. Elle est fort utile, car, comme le véritable calcaire est fort rare dans la colonie, on s'en sert pour la construction des maisons et des cases. Le fort portugais de Ouidah n'est construit lui-même qu'en terre de barre. Seulement le degré de résistance de pareilles constructions en terre n'est pas bien élevé.

On trouve par endroits des affleurements de grès et de latérite. A partir de Sinhoué et d'Abomey le sol commence à être véritablement pierreux ; c'est le commencement des granits. Il y a toujours de nombreux palmiers à huile entre lesquels les indigènes cultivent des vivres, entre autres le maïs, les haricots, les arachides, etc.

De toutes les cultures, c'est celle du maïs qui est la plus répandue au bas Dahomey. Le maïs entre pour une très grande part dans la nourriture de la population. Les noirs en font de la farine qui sert à composer quantité de leurs aliments. C'est surtout le maïs blanc que les indigènes produisent en quantité considérable et que l'on récolte à la fin de l'année.

L'un de ses inconvénients, c'est d'être fort rapidement attaqué par les insectes, ce qui gênerait pour l'exporter en Europe en vue de faire de la farine, mais ce qui ne gêne nullement pour la fabrication des alcools. Du moment que les usines de Brême et de Hambourg l'utilisent pour ce, pourquoi les usines du nord de la France ne le feraient-elles pas ?

Il y a peu de temps encore il n'y avait pratiquement pas d'exportation de maïs, mais depuis quelques mois il s'est fait une exportation sensible sur l'Allemagne et bien entendu par des bateaux de nationalité allemande. D'ailleurs, il y a un fait curieux, les importations de l'étranger sont supérieures aux exportations pour l'étranger.

On récolte également pas mal de manioc, mais en quantité bien inférieure à celle du maïs.

Après Abomey et surtout après Paouignan on remarque de nombreux ravins qui découpent le terrain et qui font apparaître des affleurements de granit à hauteur variée, pouvant former de véritables montagnes. D'ailleurs, après Paouignan et jusqu'à Savé, les véritables forêts commencent à faire défaut ; il y a surtout des terrains à hautes herbes avec des terrains à plantations vivrières pour noirs. Cette zone est déjà plus pauvre en pluies ; est-ce à cause de l'absence de grandes forêts ?

Au point de vue du caoutchouc, le Dahomey n'est pas bien brillant. Pourtant on y a fait des essais de cultures ; c'est ainsi qu'à Toricada, entre Pahon et

Allada, on a planté, il y a six mois, des graines de hevea, mais il est arrivé ce qui a eu lieu en quantité d'autres pays : les graines n'ont pas germé, étant probablement trop vieilles au moment où elles ont été ensemencées. Actuellement on entreprend de nouvelles expériences avec des graines de hevea expédiées par le jardin botanique de Conakry en Guinée française ainsi qu'avec des boutures de landolphia. Autrefois, il y a peu d'années encore, il y avait aussi du caoutchouc dans les forêts d'Allada, mais on prétend que deux maisons allemandes, Gœdelt et Victor, sont cause de l'épuisement du peu de caoutchouc qu'il y avait. Certes, elles n'ont pas eu tout à fait tort, car d'autres maisons s'apprétaient à faire la même chose.

Il y a quelques forêts renfermant des lianes à caoutchouc entre l'Ouémé et la frontière anglaise du Lagos.

Mais les indigènes les exploitent, à ce qu'il paraît, assez mal, et le produit est vendu au Lagos au prix moyen de 4 shellings le kilog.

D'autre part, des commerçants m'ont affirmé qu'il y a encore un peu de liane à caoutchouc qui pousse spontanément dans la brousse à Cabolé et Bassila. C'est un caoutchouc qui se vend 6 fr. 25 à la côte et environ 4 fr. 50 à l'intérieur.

La quantité, sans être nulle, n'est pas très élevée, mais, chose bizarre, ce caoutchouc file surtout sur le Togo.

En effet, les arbres à caoutchouc se trouvant à proximité de la frontière allemande du Togo, des noirs de ladite colonie y étaient venus faire l'exploitation du caoutchouc existant et y avaient également fait des cultures vivrières. Alors il paraît que l'Administration leur aurait donné l'autorisation d'opérer jusqu'à ce qu'ils aient eu le temps de récolter leurs cultures.

Mais, même en dehors de cela, il est bien difficile d'exercer une surveillance active, aussi il est relativement aisé aux traitants indigènes du Togo de tirer une certaine quantité de caoutchouc de la région de Cabolé et Bassila.

Avec tout cela les lianes âgées disparaissent peu à peu et alors les noirs s'attaquent aux lianes jeunes et les coupent. Vers 1900 on a aussi recueilli du caoutchouc à Carnotville, mais maintenant tout est épuisé. Aussi, dans les conditions actuelles, ce qui reste en fait de lianes ne saurait donner lieu à des entreprises dirigées par des Européens. L'Européen ne peut qu'acheter le produit.

Où trouve-t-on de préférence les lianes à caoutchouc ?

Dans les grandes forêts qui entourent les villages et surtout dans celles qui se trouvent dans ou au bord de dépressions riches en eau, entre autres dans la zone du Mono, car la liane exige des terrains humides, et non seulement des terrains humides, mais aussi des terrains riches en humus. Ceci indique du coup que sur les plateaux granitiques ou à sable granitique il ne peut guère y avoir d'arbres à caoutchouc.

L'industrie du caoutchouc peut-elle se relever dans la zone frontière du Togo ? Peut-être, mais ce sera bien difficile d'empêcher que les jeunes plants ne soient coupés. Quand la liane a la grosseur du bras, c'est-à-dire vers l'âge de 6 ans, elle peut supporter plusieurs saignées faites le même jour et donner environ 200 grammes de produit. Mais tant qu'elle n'a que la grosseur du doigt ou même de 2 à 4 centimètres, il vaut mieux ne pas y toucher. En tout cas ce n'est qu'à la cinquième année que l'on devrait commencer. Mais comment empêcher le noir qui a besoin d'argent d'aller couper les lianes jeunes ?

L'enfumage du caoutchouc au moyen des noix de palme serait le procédé de coagulation le plus recommandable, mais les noirs coagulent le produit dans la main au contact de l'air ou bien encore ils le coagulent au jus de citron ou à l'eau salée. On pourrait peut-être essayer de faire l'éducation des indigènes au point de vue de la récolte, on pourrait essayer d'empêcher qu'ils ne saignent les lianes par trop jeunes et surtout qu'ils ne les coupent, on pourrait aussi essayer d'interdire la sortie des caoutchoucs sur le Togo, à moins, bien entendu, que les droits de sortie ne soient dûment payés. Mais c'est chose presque impossible.

Le caoutchouc est le seul produit qui, d'après le nouveau tarif de 1903, paie encore des droits d'exportation.

On admet en effet que la valeur élevée du caoutchouc permet de supporter sans inconvénients un tarif de sortie de 7 0/0. La valeur qui sert de base à cette perception est celle des produits au moment de l'exportation, valeur indiquée par la mercuriale officielle.

Il existe aussi des arbres à caoutchouc, mais plutôt des ficus, dans la zone du poste de Parahoué et à Sado, Douzougba, Toumi. Seulement les habitants ne produisent pas beaucoup. Le peu qu'ils produisent est obtenu par coagulation au jus de citron. Ils

donnent au caoutchouc une forme de saucisse qu'ils entaillent légèrement en une série de parties égales. Le prix de vente local varie entre 3 et 4 francs le kilog., mais il faut se méfier de la quantité d'eau y contenue, car les noirs de la région conservent le caoutchouc sous l'eau, ce qui, à l'occasion, par suite des alternances de température, peut le rendre poisseux, en anglais « sticky ».

A mon avis, le nombre de lianes à caoutchouc, même quand elles seront arrivées à complète maturité, n'est pas suffisant pour pouvoir jamais donner lieu à une exploitation sur une grande échelle. Il faudrait établir de grandes plantations. Mais où sont les capitalistes pour les faire ? C'est dommage, car le sol de certaines régions du Dahomey semble réellement approprié à la culture du caoutchouc.

L'arbre à karité manque presque totalement dans la région côtière. Il se montre déjà entre Dan et Setto, mais c'est surtout après Savalon et Savé qu'il devient abondant. Ainsi qu'on sait cet arbre fournit un beurre végétal qui sert à la fois à l'alimentation, à l'éclairage des indigènes et à la fabrication du savon, sans compter que les noirs s'en frottent le corps à l'occasion. Dans le pays voisin du Togo il se fait déjà un certain commerce d'exportation des produits du karité, beurre et graines, ce qui indique que la même chose pourrait être faisable au Dahomey.

En tout cas il y a là une question d'avenir, il importe de se rappeler que l'introduction de machines appropriées permettrait une préparation plus économique du beurre de karité qui amènerait ce corps à être un produit d'exportation de valeur. A l'heure actuelle le beurre se paie de 500 à 700 francs la tonne en Angleterre où tout récemment un syndicat spécial s'est formé pour l'étude de l'utilisation des graines de karité. Ce syndicat avait fait venir du karité de la région de Segou au Soudan. Or, il est clair que, dès à présent, il serait peut-être plus facile et probablement aussi plus économique de transporter le karité du Dahomey en Angleterre que de le faire de la région de Segou.

On cherche à faire mousser la question du coton dahoméen ; on en produit un peu partout de petites quantités, mais je me demande si le produit arrivera à pouvoir lutter économiquement avec celui des autres pays, d'autant plus que sa qualité n'est pas encore parfaite.

Il faut croire que l'on dû songer à cela, puisque, par un arrêté du 21 juillet 1905, M. le Gouverneur général prescrit des tarifs spéciaux pour le trans-

port du coton par chemin de fer et par petite vitesse.

Ces tarifs sont, en effet, assez modérés : le prix de la tonne-kilométrique est de 0 fr. 12 pour la partie du parcours jusqu'à 100 km., de 0 fr. 11 pour la partie entre 100 et 200 km. et 0 fr. 10 par la partie au-dessus de 200 km. Un nommé Poisson s'occupe de faire quelques essais à Pahon, mais nous sommes encore bien loin d'une industrie cotonnière dahoméenne.

Cotonou possède un wharf dont la construction a supprimé les difficultés du passage de la barre et donné aux négociants une certaine sécurité pour le débarquement et l'embarquement des marchandises.

Donc, c'est grâce à ce wharf que l'on peut débarquer au Dahomey sans trop de difficultés. Les canots quittent les paquebots et vont à l'extrémité du wharf, où, à l'aide d'une grue, passagers et marchandises sont hissés sur la plate-forme. Sauf en cas de mauvais temps, le tout s'effectue assez aisément. Les tarifs de débarquement sont assez élevés ; c'est gênant, mais c'est une nécessité, car il faut bien que la Compagnie qui a fait le wharf, rentre non seulement dans ses frais, mais même qu'elle fasse quelques bénéfices. La Compagnie du wharf effectue la traction à vapeur entre le wharf et la gare du chemin de fer d'une part, et la lagune de l'autre, ceci au moyen d'une locomotion de 5 t. 800, la vitesse des trains pouvant aller jusqu'à 10 km.

Par contre, les débarquements à Ouidah s'effectuent dans des conditions difficiles. Ouidah est situé à une petite heure de marche de la mer, mais au rivage la plupart des maisons de commerce ont des établissements pour la réception des marchandises d'Europe, en particulier les alcools, et pour l'expédition des produits dahoméens qui sont principalement du maïs et des noix de palme. Entre Ouidah et la mer, et, à quelques minutes de distance des établissements commerciaux désignés sous le nom de Ouidah-Plage il y a une lagune qui s'étend jusqu'au delà de Grand et de Petit-Popo et que l'on passe en pirogue. A part cela la route est très bonne entre Ouidah-Ville et Ouidah-Plage. La profondeur de la lagune est faible et dans le voisinage s'étendent des marécages dont les émanations sont des plus désagréables à l'odorat.

Quand un navire approche de Ouidah-Plage, il reste à une distance de plusieurs centaines de mètres. Il envoie quelques canots qui mettront toute leur habileté à franchir la barre, mais la plupart du temps

les marchandises seront mouillées par l'eau de mer. Parfois les barques chavirent. Quant à l'équipage noir, il s'en tire toujours aisément. Sitôt que les hommes aperçoivent un danger au moment de toucher le rivage, ils jettent leurs pagaies à l'eau et sautent à la mer. Sans difficultés aucunes ils retrouveront leurs pagaies et la terre.

Pour amener à bord les chargements de produits du pays on a les mêmes difficultés. Pour ce les noirs roulent leur canot sur le sable jusqu'au bord de la mer et l'y introduisent progressivement et par secousses, en profitant des vagues qui viennent s'étendre sur la plage. Sitôt que le canot est entièrement à l'eau, les noirs y sautent. Il y a, en général, au moins une douzaine de rameurs munis de pagaies et en plus un homme à l'arrière, se tenant debout pour gouverner et aux signes duquel les hommes obéissent très docilement.

Parfois, quand le pilote regardant vers la haute mer juge qu'il y a danger, la barque reste pendant des minutes sans avancer. Un seul cri poussé par le pilote remet le tout en mouvement.

Tant qu'il ne s'agit que de l'embarquement ou du débarquement des marchandises, cela n'a pas une importance énorme, les marchandises de prix ou de catégorie délicate étant emballées dans de gros barils.

Mais quand il s'agit d'un passager il est le plus souvent horriblement mouillé par les paquets d'eau de mer. Quand il s'agit de débarquer et quand on est près du rivage, le passager déjà tout arrosé est saisi par les noirs et porté au milieu des dernières vagues. Des passagers débarqués de cette façon à Ouidah-Plage m'ont déclaré que, pour rien au monde, ils ne consentiraient à repasser par la barre. D'ailleurs c'est dangereux.

Les équipages noirs faisant le service des canots à Ouidah-Plage sont généralement recrutés parmi les noirs de Grand-Popo.

Quand le travail est terminé, les noirs se reposent et s'enivrent la plupart du temps.

Il ne peut être question d'établir un wharf à Ouidah-Plage, car son établissement serait trop coûteux et hors de proportion avec le trafic à espérer. D'ailleurs, dans la convention du wharf de Cotonou, la colonie s'est interdit le droit de construire un autre wharf à Ouidah, du moins pour un certain nombre d'années.

Pour supprimer les dangers et les inconvénients du passage de la barre on a créé le wharf de Cotonou, mais il faut reconnaître que l'élévation des

prix et la lenteur relative des opérations d'embarquement et de débarquement rendront cet ouvrage tout à fait insuffisant d'ici quelques années et nécessiteront l'exécution de nouveaux travaux, en particulier la création d'un véritable port.

Dès à présent il faudrait créer des communications rapides, régulières et économiques entre Porto-Novo et Cotonou, puis il faudrait pouvoir permettre aux bateaux venant de Porto-Novo de décharger directement leurs produits sur les grands bateaux. Mais pour ce il faudrait draguer une partie de la lagune, il faudrait ouvrir une communication sur mer et la maintenir permanente par des dragages réitérés, enfin et surtout il faudrait construire une jetée protectrice de façon à ce que Cotonou devienne un véritable port et non un endroit pénible pour les navires.

Alors Porto-Novo cesserait d'être tributaire de Lagos et les commerçants, encouragés par les facilités et l'économie d'embarquement, seraient moins timorés qu'ils ne le sont actuellement.

Ensuite, ce qui serait d'importance moindre, quoique toujours utile, ce serait de bien veiller à ce que de tous côtés de bons chemins, facilitant le travail de portage sur la tête, soient exécutés ou, ce qui serait encore mieux, il faudrait établir des voies carrossables.

EUG. ACKERMANN.

## L'industrie des couleurs et des vernis en 1905

L'industrie des couleurs ne présente rien de bien particulier en 1905 ; par contre, il convient de signaler un certain nombre de travaux intéressants l'industrie des vernis.

### Industrie des couleurs

La constitution des différents bleus de fer a été étudiée par MM. Hofmann, O. Heine et Höchtlen (1), de Munich, lesquels ont formulé les conclusions suivantes :

1° Le bleu de Prusse soluble est identique au bleu de Turnbull soluble. C'est un sel double de fer (ferrique) et de potassium, tenant de l'eau de constitution. Les auteurs lui donnent la formule suivante  $(\text{FeCy}^6\text{KH}^2)\text{Fe}(\text{OH})^2$ .

(1) Sur la constitution des combinaisons ferrocyaniques bleues. *Revue générale des sciences*, 1905.

2° Le bleu de Prusse insoluble est identique au bleu de Turnbull insoluble. A 15°, sans excès d'acide, il se forme toujours le sel ferrique de l'acide ferrocyanhydrique  $\text{Fe}^+\text{Cy}^{18} + 10\text{H}^2\text{O}$ .

M. J. Barbier (1) a indiqué un procédé qui nous paraît bien extraordinaire pour la fabrication du blanc de zinc par électrolyse. Il électrolyse de l'eau, l'anode étant constituée par du zinc et la cathode par du carbone. L'oxyde de zinc tombe au fond du vase.

Il a été donné des renseignements sur la fabrication du blanc de plomb en Amérique (2). Le plomb fondu dans une chaudière est écoulé, par des tubes de petites dimensions, dans une chambre en maçonnerie où il est pulvérisé par un jet de vapeur le rencontrant sous un angle de 45°. Le métal pulvérisé est ensuite tamisé. Pour 1.000 kilos de plomb ainsi traités, et mis dans un tambour tournant, on ajoute 6 kilos d'acide acétique à 80 0/0 et 6 kilos d'eau. On fait tourner une journée en insufflant d'une façon continue de l'acide carbonique et de la vapeur d'eau. Le troisième jour, on ajoute 7 kilos d'acide et 7 kilos d'eau et le cinquième jour encore 7 kilos d'acide et 7 kilos d'eau. Une partie du plomb non transformé se dépose de suite. On forme à la meule une bouillie fluide du blanc et on la fait couler dans des rigoles en bois où se dépose encore du plomb non transformé. On traite enfin la bouillie par une solution alcaline et on met à sécher.

Parmi les différents brevets relatifs à la fabrication des couleurs, signalons :

a) Un procédé de fabrication du blanc de zinc par électrolyse. M. Oetli, de Lausanne (3), emploie comme électrolyte une solution de sulfate de sodium à 1 0/0, maintenu à 60°. Des plaques de zinc sont placées dans cet électrolyte, traversé par un courant d'une densité de 10 ampères par décimètre carré.

Le même auteur a fait breveter une fabrication de blanc de plomb, en employant comme électrolyte une solution de sel marin à 1 0/0, à 15° et un courant de densité dix fois moins élevée.

b) Des perfectionnements dans la fabrication de l'outremer, par M. Cross (4), consistant à remplacer tout ou partie du charbon et du kieselghur, par un charbon provenant de la calcination des écorces de riz, charbon riche en éléments minéraux tenant de la silice. Proportions indiquées par l'auteur :

(2) *Revue des produits chimiques*, n° 7, 1905.

(1) *Journal de pharmacie et de chimie*, octobre 1905, p. 359.

(3) Brevets américains n° 771.025 et 771.024.

(4) Brevet 336.486.

	1	2
Charbon . . . . .	12	12
Kaolin . . . . .	77	77
Soufre . . . . .	78	80
Soude caustique. . . . .	60	60
Ecorces de riz carbonisées	18	25
Sulfure de sodium . . . . .	3	

c) Une formule de préparation d'un badigeon en poudre, par M. Beissier (1). L'auteur utilise la caséine (on en rencontre l'emploi dans bien des brevets).

Caséine en poudre . . . . .	7
Chaux éteinte . . . . .	20
Sulfate de baryte carbonate de chaux ou kaolin . . . . .	100
Dextrine . . . . .	8
Poudre de savon . . . . .	8

Il va sans dire que tout le monde peut préparer un badigeon analogue.

d) Une autre formule de composition d'une peinture à la caséine, par M. Hall (2).

Caséine . . . . .	20
Ammoniaque . . . . .	1
Eau . . . . .	170
Aldéhyde formique. . . . .	2,5
Blanc (comme ci-dessus) . . . . .	100 à 200
Bioxalate de potasse . . . . .	2
Huile. . . . .	25
Eau . . . . .	50

Nous arrêtons ici la liste des brevets dont nous avons cité quelques-uns au hasard pour montrer le peu d'intérêt qu'ils présentent en général.

En Belgique, les essais faits pour remplacer la céruse n'ont pas donné de résultats concluants. Ceux-ci sont conformes aux opinions que nous avons toujours soutenues ici, malgré une hostilité presque générale. Deux années d'essais sur l'emploi du blanc de zinc ont amené la direction des chemins de fer belges, malgré le ministère de l'intérieur, à déclarer qu'il était impossible de songer à la substitution du blanc de zinc au blanc de plomb. « Le blanc de zinc a été abandonné pour toutes les peintures extérieures, pour lesquelles il semble insuffisant à cause de son peu de résistance aux intempéries » (3).

### Industrie des vernis

Dans l'étude des matières premières, un impor-

(1) Brevet 336.539.

(2) Brevet 337.723.

(3) *Mercur scientifique*, juillet 1905, p. 105.

tant mémoire a été publié par M. Fabrion (1). Il est impossible de donner un résumé de ce travail où toutes les études précédentes de Sacc, Mulder, Hazura, Reformatsky, etc. sont examinées, mais il est curieux de constater que les travaux de M. Livache ne sont même pas cités, ce qui, évidemment, constitue un manque de justice. En résumé, et sous cette observation que les valeurs ne sont qu'approximatives et modifiables en perfectionnant les méthodes d'analyse, l'auteur assigne à l'huile de lin qu'il a examinée la composition suivante :

Matière insaponifiable. . . . .	0,8	0/0
Acides palmitique et myristique . . . . .	8,0	»
Acide oléique . . . . .	17,5	»
Acide linoléique . . . . .	26,0	»
Acide linoléique . . . . .	10,0	»
Acide isolinolénique . . . . .	33,5	»
Reste de glycérine C <sup>3</sup> H <sup>2</sup> . . . . .	4,2	»

La proportion d'acide oléique s'écarte sensiblement de la moyenne admise.

Les huiles de bois de l'Indo-Chine ne sont pas analogues au wood-oil, d'après M. Ch. Despouys (2) ; la moyenne de ses analyses l'a conduit aux résultats suivants :

	1	2
D <sub>15</sub> . . . . .	0,9602	0,9616
Degré Maumené . . . . .	99	104
Chiffre de l'acide . . . . .	5,6	6,1
Indice de Köttstorfer. . . . .	9,2	11,0
Chiffre de l'iode . . . . .	1,89	2,02

Dans un article sur les térébenthines, M. A. Alcouque (3) a indiqué les propriétés des diverses sortes sans apporter de faits nouveaux.

M. Mac Candless (4) a fait connaître une méthode d'examen de l'essence de térébenthine ; le procédé analytique est le suivant :

Verser dans une fiole de 600 cc. 100 cc. d'essence ; additionner de 50 cc. d'acide sulfurique concentré, lentement, en agitant et en refroidissant. L'adjonction d'acide terminée, verser 25 cc. d'eau, distiller dans un courant de vapeur d'eau pour obtenir 100 cc. Sur quelques gouttes du produit qui se sépare du distil-

(1) *Moniteur scientifique*, Sur la composition de l'huile de lin et sur le dosage des acides gras saturés, décembre 1905, p. 892.

(2) *Revue des produits chimiques*, n° 4, 1905.

(3) *Cosmos*, t. LII, 1905.

(4) *Annales de chimie analytique*, Analyse de l'essence de térébenthine et recherche des essences de pétrole dont elle peut être additionnée, p. 81, 1905.

latum, déterminer l'indice de réfraction. Le reste est traité par un égal volume d'acide sulfurique fumant, versé dans l'eau froide, et le produit séparé est distillé dans un courant de vapeur d'eau; l'indice de réfraction est pris de la même façon; on retraits à nouveau par 2 volumes d'acide sulfurique fumant et refait la même série d'opérations. Les résultats sont exprimés selon l'échelle de l'appareil de Geiss, à la lumière du sodium. L'essence traitée trois fois par l'acide ne donne jamais un chiffre plus bas que 30. Avec 1 0/0 d'essence minérale, le chiffre est plus bas que 25. Si on augmente le nombre des traitements à l'acide, le chiffre peut être abaissé à 22.

Cette méthode est longue mais les résultats annoncés sont intéressants.

Nous avons continué l'étude de quelques copals (1) et les résultats obtenus ont été consignés dans cette revue (2).

MM. Etard et Vallée ont publié un important travail sur la gomme laque. Comme la pyrogénéation est difficile, les auteurs la pratiquent lentement, en additionnant la gomme-laque de son poids de sable. Ils recueillent 72 0/0 de produits condensés; il se dégage 6 0/0 de gaz et il reste dans la cornue 22 0/0 d'un coke léger, sans cendres.

La partie liquide se sépare en deux couches: la couche inférieure est de l'eau; la supérieure, huile visqueuse, de densité 0,975, représente 52 0/0 de la gomme-laque mise en œuvre. Une lessive alcaline faible donne une émulsion qu'on réduit par l'éther. On sépare, par kgr., 200 gr. de matière à fonction acide et 300 gr. de corps neutres, en solution dans l'éther. Cette dernière portion a tous les caractères des carbures terpéniques élevés.

La partie soluble dans l'alcali, distillée dans un courant de vapeur d'eau, donne un liquide vert fournissant par fractionnement: 1° une faible partie passant à 170-175°, carbure appartenant au groupe du dipentène; 2° une importante partie passant de 230 à 240, huile vert bleu soluble dans l'alcool et la benzine et fixant environ son poids de brome.  $C = 88,18$ ,  $H = 11,07$  ( $C^5H^8$ )<sup>n</sup>, carbone terpénique.

Le résidu de l'entraînement à la vapeur d'eau, repris par l'acétate d'éthyle, laisse une matière blanche, soluble dans le chloroforme et la benzine, représentant 1 0/0 de la gomme-laque ( $C = 86,2$ ;  $H = 13,9$ ).

(1) Etude de quelques copals d'Afrique, *Bull. Soc. Chim.*, t. XXXIII, p. 469, année 1905.

(2) Les résines exotiques, *Revue de chimie industrielle*, mars-avril 1905.

(3) Sur la pyrolyse de la gomme-laque, *C. R.*, p. 4603, 1905.

Carbure paraffinique élevé se rapprochant de  $C^{32}H^{66}$ . La partie soluble dans l'acétate d'éthyle fractionnée donne un maximum vers 310°; polyterpène  $C = 88,34$ ,  $H = 11,32$ .

La partie soluble dans la potasse, libérée par l'acide chlorhydrique et l'éther, a l'odeur des acides gras. La distillation se fait presque entièrement au-dessus de 300°, sans décomposition. Le sel sodique forme, avec l'acétate de plomb, un magma soluble dans l'éther, ce qui indique un acide non saturé. L'analyse de ce sel de plomb fournit les chiffres suivants:

$C = 55,87$ ,  $H = 8,72$ ,  $O = 9,38$ ,  $Pb = 26,03$ ,  $C^{36}H^{66}O \cdot Pb$ . L'acide gras est donc de l'acide oléique pur. Les auteurs concluent en disant que nombre de résines semblent être des éthers acides élevés et des polyterpènes. La gomme-laque apparaît comme l'oléate peu stable d'une série continue de polyterpènes.

Les divers procédés pour blanchir l'huile de lin ont été réunis en 4 groupes (1):

1° *Action de l'acide sulfurique*. — On opère dans des cuves garnies de plomb en employant 3 à 5 0/0 d'acide sulfurique concentré. Agitation 10 heures, exposition, dans des récipients en verre pendant 5 semaines, à l'action de la lumière. Séparation de l'acide sulfurique par lavage, chauffage et filtration. Ce procédé n'est évidemment pas pratique pour de grandes quantités.

2° *Action du permanganate et de l'acide chlorhydrique*. — Toujours dans des cuves en plomb; 3 kgr. de permanganate dans 10 litres d'eau, par 100 kgr. d'huile. Agiter 1 heure, laisser déposer 48 heures, ajouter 6 kgr. d'acide chlorhydrique à 20° B.; agiter 1 heure, laisser déposer 24 heures, laver à l'eau chaude, filtrer.

3° *Action du chlore*. — Agiter pendant une heure 100 kgr. d'huile avec 12 kgr. 5 d'acide chlorhydrique; projeter 1 kgr. 250 d'oxyde de manganèse et continuer l'agitation pendant 4 à 5 heures. Laisser déposer 48 heures, laver à l'eau chaude et filtrer.

4° Opérer comme ci-dessus, mais en ajoutant 5 kgr. de bichromate de potassium en solution dans 12 litres 1/2 d'eau. Ce procédé semble être le meilleur.

La détermination de l'indice de brome des huiles a toujours été considérée comme un facteur analytique important. M. F. Belle (2) a fait une étude histo-

(1) *Revue des produits chimiques*, n° 10, 1905.

(2) *Journal de pharmacie et de chimie*, « Sur l'absorption du brome par les corps gras. Nouvelle méthode pour la

rique des différents procédés qui ont été préconisés et a indiqué un mode opératoire nouveau. Il emploie : 1° une solution d'anhydride arsénieux obtenue en dissolvant 4 gr. 95 d'anhydride arsénieux pur et sec dans 10 cc. de lessive des savonniers, solution transvasée dans un flacon jaugé de 1 litre, saturée par 100 cc. d'acide chlorhydrique pur et amenée à 1000 cc.; 2° une solution obtenue en amenant à 1 litre 35 à 40 cc. d'hypochlorite de soude commercial à 30° chlorométriques. Pour titrer cette solution, on prend 20 cc. de la solution arsenicale, 5 cc. de K. Br à 10 0/0 et on verse dans le mélange la solution d'hypochlorite, le brome mis en liberté est absorbé et le terme final est indiqué par la persistance d'une faible teinte jaune (brome en excès). Un litre de la solution d'acide arsénieux correspondant à 8 gr. de Br, si on a employé  $n$  cc. de solution d'hypochlorite, 1 cc. de cette solution =  $\frac{0 \text{ gr. } 160}{n}$

de brome.

Pour l'analyse des corps gras, on prend 1 gr. 25 ou 0 gr. 625 d'huile, selon qu'elle est non siccative ou siccative, on met en solution dans le tétrachlorure de carbone, ou le chloroforme en amenant à 50 cc.; 10 cc. de cette solution sont introduits dans un vase de 300 cc. bouché à l'émeri; on ajoute successivement : 5 cc. de K. Br à 10 0/0, 1 cc. de HCl et lentement, et en remuant bien, 25 cc. (dans le cas des huiles) de la solution d'hypochlorite. On abandonne 20 minutes, et dose ce brome en excès en ajoutant 20 cc. de la liqueur arsenicale; en agitant vivement le brome en excès est absorbé. On titre l'excès d'acide arsénieux à l'aide de solution d'hypochlorite jusqu'à teinte jaunâtre.

Supposons une solution d'hypochlorite dont 18 cc. oxydent 20 cc. de la solution d'acide arsénieux, 1 cc. de cette solution =  $\frac{0,160}{18} = 0,0088$  de brome. Nous

avons dit plus haut que, pour les huiles, on prenait 25 cc. d'hypochlorite; si on a employé, après adjonction des 20 cc. de liqueur arsenicale, 7 cc. 7, l'huile a consommé :  $25 + 7,7 - 18 = 14$  cc. 7. Comme on a opéré sur 0 gr. 25 d'huile, 100 gr. de celle-ci ont donc fixé :  $\frac{0,0088 \times 14,7 \times 100}{0,25} = 52$  gr. 21 de

brome. L'indice de brome de l'huile est 52,21.

Voici, d'autre part, quelques résultats extraits de ceux fournis par l'auteur (1).

détermination rationnelle de l'indice de brome ». Février 1905, p. 111.

(1) *Ibid.*, p. 187.

Huile de lin n° 1 . . . .	96,15
» » n° 2 . . . .	95,07
» de colza . . . .	64,32
» de ricin. . . .	52,24
» d'œillette n° 1 . . . .	76,28
» » n° 2 . . . .	78,69
» de coton . . . .	64,62

M. Tixier (1) a continué l'étude qu'il avait commencée en 1904. On peut toujours regretter, à côté de considérations théoriques qui ne sont pas sans intérêt, des affirmations par trop absolues que la pratique journalière ne permet pas d'admettre. Exemple ces deux *règles techniques* : « Les copals prennent d'autant moins d'huile de lin que celle-ci est plus condensée » ; « Les gommés prennent d'autant plus d'huile de lin que celle-ci est plus oxydée ». L'auteur avance également des affirmations comme celle-ci, « C'est aussi à la cuisson modérée des gommés que les vernis anglais doivent leur odeur spéciale assez recherchée qui est le fait des gommés et non de l'emploi d'essences exotiques, américaines ou autres comme on le prétend ».

La fin de l'article est une description du procédé au terpinéol dont nous avons déjà parlé.

On a fait connaître une méthode pour déterminer l'imperméabilité des vernis (2), méthode due à Dudley. On dissout 20 gr. de dextrine dans 40 cc. d'eau et 30 cc. d'alcool; on applique la solution sur une plaque de verre poli et bien dégraissée, de manière à faire une tache circulaire au centre. En 20 minutes la tache est sèche. On recouvre de vernis ou de peinture en dépassant les bords et on laisse 12 heures dans l'eau. En regardant du côté verre, on voit par la tache si l'eau a traversé. De l'emploi de cette méthode, l'auteur tire la singulière conclusion que les meilleurs vernis protecteurs sont ceux à l'alcool et à l'éther.

Les prix élevés de la gomme-laque ont conduit à la prise de brevets pour la fabrication d'un succédané que l'on trouve déjà sur le marché. Voici un procédé recommandé (3) : additionner à une résine tendre les acides gras de l'huile de lin ou du wood oil. 56 kgr. de manille ou de sandaraque sont mis peu à peu dans une solution bouillante de 9 kgr. de potasse dans 140 kgr. d'eau. On ajoute 2 kgr. 800 d'huile de lin ou de wood oil ; la solution froide est

(1) *Moniteur scientifique*, « Essais sur les vernis ». Août 1905, p. 576.

(2) « Détermination de l'imperméabilité des vernis », par F. Marre. *Cosmos*, 1905, p. 342.

(3) Brevet Ludwig.

filtrée, décomposée par l'acide sulfurique étendu. On lave et sèche le dépôt.

M. Vachendorf a pris un brevet pour la fabrication de vernis mats durs : il broie 90 parties de vernis gras avec 4 à 10 parties d'alumine ou de silicate d'alumine basique ; ce produit devient épais et on le ramène à consistance par l'emploi de dissolvants.

Egalement dans un brevet, M. Collignon a proposé de remplacer les huiles siccatives dans la préparation des peintures par une solution de paraffine dans l'essence de pétrole, la benzine, etc.

Pour préparer un asphalte artificiel, M. Hermès (1) emploie : 11 parties de goudron, 2 parties de résine, 1 partie de soufre et 11 parties de chaux.

Voici, enfin, quelques formules de fabrication de décapants (2) :

	1	2
Acétone . . . . .	150 p.	150
Benzine . . . . .	20 »	150
Bisulfure de carbone . . . . .	20 »	»
Acétate d'amyle . . . . .	10 »	»
Paraffine . . . . .	4 p. 4	7,5

Dans un autre ordre d'idées, on a également breveté, pour le même usage, la composition suivante (3) : 30 parties de chaux éteinte, 75 parties de potasse ou de soude, 60 parties de pétrole, 75 parties de savon mou, 300 parties d'alcool ou d'acétone, 450 parties de craie.

CH. COFFIGNIER.

## REVUE DES PÉRIODIQUES FRANÇAIS & ÉTRANGERS

**Sur l'outremer borique de Knapp**, par MM. J. HORMANN (*Bull. Soc. Chim.*, t. XXXVI, p. 1062, 1906).

Cet outremer se prépare en fondant : borax, 3,6 ; acide borique, 1,5 ; sulfure de sodium, 0,9. Il est bleu foncé ; en employant davantage d'acide borique, on obtient un bleu plus pur.

Quand on remplace du soufre par du sélénium on obtient une teinte rose, puis rouge brun si on augmente la proportion de sélénium.

L'outremer borique est facilement soluble dans l'eau, en donnant une solution incolore. L'auteur a reconnu la présence de l'acide borique indispensable pour la formation du bleu. L'eau n'intervient pas, on peut employer l'anhydride borique, du borax et du sulfure de sodium parfaitement secs. La réaction se fait au-dessus de 700°. La colo-

(1) Brevet 322.288.

(2) Brevets américains.

(3) Brevet 335.633.

ration bleue est due à la présence du soufre, car l'outremer maintenu en fusion plusieurs heures perd tout son soufre et se décolore ; mais on ignore la forme sous laquelle le soufre est fixé. D'après la quantité d'acide borique nécessaire pour l'obtention de la teinte bleue, l'outremer borique correspond à un triborate  $\text{Na}^2\text{O}3\text{B}^2\text{O}^3$ .

CH. C.

**Sur le mécanisme de l'influence des acides, des bases et des sels dans la liquéfaction des empois**

**de féculé**, par MM. FERNBACH et WOLF (*Annales de la Brasserie et de la Distillerie*, septembre 1906, p. 385).

Les sels neutres au méthylorange n'ont pas d'influence sur la perte de viscosité, quand on chauffe les empois sous pression. Au contraire, les sels alcalins au même réactif gênent la liquéfaction dans une très grande proportion ; des traces d'alcali libres l'empêchent.

CH. C.

**Sur l'emploi de la poudre de peau chromée dans l'analyse des tannins**, par M. E. NIHOUL (*Bull. Soc. Chim. de Belgique*, juillet 1906).

Examen de poudres de peau préparées spécialement pour l'analyse des matières tannantes. Ces poudres tenaient de 0,6 à 5 0/0 d'oxyde chromique. Elles ont abandonné des quantités insignifiantes de matières solubles par traitement à l'eau.

L'auteur conclut que la poudre préférable est celle qui est le moins chromée, à condition que la quantité soit suffisante pour une bonne conservation.

CH. C.

**Sur les gaz rares des sources thermales**, par M. CH. MOUREU (*Journal de Pharmacie et de Chimie*, 1906, p. 337).

Important travail sur la présence de l'argon, de l'hélium, du néon, du crypton et du xénon. L'auteur a étudié les gaz qui s'échappent du griffon de 43 sources d'eaux minérales françaises ou étrangères. Il indique le traitement chimique suivi, décrit les appareils employés et l'examen spectroscopique du mélange des gaz rares. Voici quelques chiffres extraits du tableau publié :

Sources	CO <sup>2</sup>	O	Az	Gaz rares
Plombières (source Vauquelin) . . . . .	0,20	traces	97,75	2,03
Maizières (Côte-d'Or) . . . . .	0,30	0,86	92,45	6,39
Aix-les-Bains . . . . .	4,38	9,40	85,03	1,19
Néris (Allier) . . . . .	11,80	traces	86,02	2,16
Caldellas (Portugal) . . . . .	»	2,44	96,40	1,16
Mont-Dore (Puy-de-Dôme) . . . . .	99,39	0,604		0,061
Spa (Belgique) . . . . .	traces	1,40	97,25	1,35

L'auteur conclut ainsi : « Je crois donc pouvoir dire que

non seulement l'argon, mais aussi l'hélium existe dans la généralité des gaz naturels. Le radium et l'actinium sont producteurs d'hélium, et des traces de ces deux corps ou de leurs émanations existent partout dans la substance de la terre : tous les gaz qui s'échappent du sein de la terre doivent donc renfermer de l'hélium. Nos expériences vérifient, d'une manière absolue, ces prévisions ».

CH. C.

**Les progrès de l'incandescence par le gaz et l'électricité**, par M. BUSQUET (*Journal des Usines à gaz*, septembre 1906, p. 277).

Examen des différentes lampes à incandescence de création récente au point de vue de leurs consommations spécifiques que l'auteur résume dans le tableau suivant :

Lampe à filament de charbon ordinaire.	3 w. 2
» » » métallisé.	2 w. 5
» Nernst . . . . .	3 w.
» à l'osmium . . . . .	2 w. à 2 w. 5
» au tantale . . . . .	2 w.

Quant à la lampe à arc au mercure, qui ne consomme que 0,45 watt, l'auteur déclare cette lumière verte inemployable.

CH. C.

**La réaction de Nessler, son étude et sa valeur dans le dosage de l'ammoniaque des eaux**, par M. A. BUISSON (*Journal de Pharmacie et de Chimie*, octobre 1906, p. 289).

La solution alcaline d'iodomercure de potasse, très utilisée pour la recherche de l'ammoniaque (coloration jaune ou précipité brun) donne, d'après les divers auteurs, un précipité brun insoluble d'iodure de dimercurammonium

hydraté I —  $N \begin{array}{l} \diagup \text{Hg} \\ \diagdown \text{Hg} \end{array} + H^2O$ . M. A. Buisson a préparé un réactif de Nessler contenant :

Iodure de potassium . . .	31 gr. 25
Iodure mercurique . . .	42 gr. 75
Potasse solide . . . . .	150 gr.
Eau distillée . . . . .	pour faire 1000 cc.

Il conclut que la réaction n'est pas totale, le dosage de Am par le poids du Hg du précipité n'est pas exact.

CH. C.

**Sur la réduction des composés nitrés par les solutions alcalines stanneuses**, par H. GOLDSCHMIT et M. ECKARDT (*Ztschr. phys. Chem.*, 56.385).

La réduction des différents corps nitrés par les solutions alcalines de protoxyde d'étain s'opère de diverses façons :

L'ortho et le paranitrophénol ainsi que l'ortho et la paranitraniline emploient trois molécules d'oxyde stanneux, absorbent six atomes d'hydrogène et fournissent des dérivés aminés ; la réaction se passe entièrement, quoique lentement, dans le sens de la formation d'aminophénols ou de diamines.

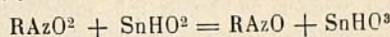
Une autre série de composés réagissent avec deux mo-

lécules d'oxydes stanneux. Tels sont : le méthanitrophénol et la méthanitraniline, les trois acides nitrobenzoïques, les trois acides nitrobenzène-sulfoniques et l'acide paranitrotoluène-sulfonique ainsi que l'orthonitrobenzaldéhyde.

On peut diviser ces corps en deux groupes : le premier fournissant des dérivés de l'hydroxylamine comme produits principaux et le deuxième donnant des corps azoïques ou azoxyques.

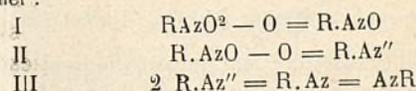
Dans le premier groupe on peut ranger l'acide orthonitrobenzoïque et l'orthonitrobenzaldéhyde, tous les autres cités plus haut appartiennent au deuxième.

D'après les recherches des auteurs, les corps nitrés se transforment d'abord, avec une très grande rapidité en composés nitrosés ; il semble que dans cette réaction, ce soit l'ion  $SnHO^2$  qui entre en jeu, et l'équation représentative serait :



La combinaison nitrosée réagit ensuite à nouveau sur une ou deux molécules du réducteur et la réduction s'opère avec une très grande rapidité et l'on obtient des azoïques ou des azoxyques.

La réduction transforme le groupe nitrosé en complexe privé d'oxygène qui, par polymérisation, fournit des composés azoïques ; l'ensemble des réactions peut s'exprimer :



Il est probable que le processus de formation des corps azoïques par le courant électrique est, au moins pour la plus grande partie, identique.

J. D.

**Nitration du méthanitroxylène symétrique**, par J. BLANKSMA (*Rec. trav. chim. des Pays-Bas et de la Belgique*, 25, 165).

Le nitrométaxylène symétrique fournit par l'action de l'acide azotique de densité 1,52, le 4,5 dinitrométaxylène.

Le mélange d' $AzO^3H$  ( $d = 1,52$ ) et de  $SO^4H^2$  transforme ce composé en deux isomères qui sont très vraisemblablement le 4,5,6, trinitrométaxylène fondant à 125° et une faible quantité de 2,5,6 trinitrométaxylène fondant à 90°.

J. D.

**Les isolants pour tuyauteries de vapeur** (*The oil and colourmans Journal*, 8 septembre 1906).

La meilleure matière est faite de cheveux et asbeste feutrés à cause de l'air contenu.

L'efficacité des différentes matières essayées serait, d'après le Bad. Gewerbezeit :

Feutre avec des couches superposées d'amiante, 100 ; liège granulé, 77 ; coton minéral, 75 ; terre d'infusoires, 71 ; carbonate de magnésie, 70 ; terre d'infusoire et cheveux, 53 ; carton d'amiante, 47 ; terre d'infusoires et asbeste, 46 ; amiante brute, 36 ; enveloppe d'air, 18.

L. P.

**Installation de bains radioactifs à Joachimsthal et l'obtention de préparations radifères** (*Oesterreichische Chemiker Zeitung*, 1<sup>er</sup> septembre 1906).

Depuis 50 ans environ on extrait des sels d'urane de la Pechblende de Saint-Joachimsthal. A la suite d'expériences faites à l'Académie des sciences de Vienne sur le désir du ministère de l'agriculture, on a extrait des sels de radium des solutions résiduelles de la fabrique d'urane de Saint-Joachimsthal. Les installations nécessaires à cette extraction industrielle sont déjà commencées.

D'autre part, l'eau de certaines sources de Joachimsthal est radioactive et des mesures montrèrent une émanation de 12.000 volts, mais en faisant suivre à l'eau avant son émission un parcours dans des récipients contenant les matériaux radioactifs, ce chiffre arrive à être doublé.

Le docteur Neusser, de Vienne, à la suite d'études médicales effectuées avec l'eau de la source Gastein qui a une radioactivité de 4.000 volts, a reconnu que l'eau radioactive est un agent très efficace contre les rhumatismes et la goutte et a justifié son assertion par des cures. Les bains dans les eaux radifères de Saint-Joachimsthal ayant donné de bons résultats, une station balnéaire va y être créée.

L. P.

**Nouvelles huiles propres à la fabrication du savon** (*The oil and colourmans Journal*, 7 juillet 1906).

« The Research Laboratory for Tropical Products » de Liverpool a examiné deux huiles nouvelles qui semblent offrir un vif intérêt commercial.

La première provient des graines d'un cucurbitacé provenant de la côte occidentale de l'Inde, elle est blond pâle, sans odeur, agréable au goût et employable en savonnerie et même pour la parfumerie fine. La plante est très répandue et très prolifique. Après expression, le tourteau obtenu constitue un aliment de première classe pour bestiaux.

La seconde huile est obtenue des racines du « Kussah Grass » qui croît dans les Indes anglaises occidentales et couvrent de vastes étendues de terrains non habités et non cultivés. La production de l'huile peut avoir lieu à la fin de la saison des pluies.

Ces deux huiles qui peuvent être obtenues en grande quantité sont appelées à prendre place sur le marché commercial des huiles.

En dehors des précédentes, une autre huile qui, par ses propriétés constituerait une excellente matière première pour la savonnerie est contenue dans les graines d'un arbre à caoutchouc connu en botanique sous le nom de « Manihot Glaziovii ». MM. G. Fendler et O. Kuhn, qui l'ont examiné, le considèrent comme un bon substitut de l'huile de lin dans la fabrication des savons mous.

L. P.

**Les mines de cuivre et les pyrites en Norwège en 1905** (*Le Phosphate*, 19 septembre 1906).

Les mines de Sulitjelma ont produit 87.000 tonnes avec

un personnel ayant atteint à certains moments 1.702 ouvriers et se décomposant en :

12.000 tonnes, minerai à fondre ;

18.000 tonnes, pyrites en roche ;

57 000 tonnes, pyrites fines lavées,

on espère dépasser 100.000 tonnes cette année

Celles d'Allen ont obtenu 940 tonnes pour l'exportation (3,1 0/0 cuivre) et 13,10 tonnes à 9 et 7 0/0 avec 225 ouvriers.

La production de Bosmo a été 25.000 tonnes pyrites avec 230 ouvriers.

Rocros avec 650 ouvriers a fait 30.000 tonnes de minerai dont 18.000 à fondre et 12.000 à exporter.

A Kjoeli, 17.000 tonnes avec 220 ouvriers par suite de grève :

A Killingdal, 11.600 tonnes avec 100 ouvriers par suite de grève ;

A Mandjfeld, 3 000 tonnes.

La production va s'accroître non seulement par le développement et les installations nouvelles de sociétés actuelles mais par de nouvelles exploitations.

Les usines de Meldalen-Loekken s'installent pour une exploitation de 60.000 tonnes par an. A Ytteraaen on compte obtenir 10.000 tonnes de pyrite par an avec les aménagements en cours.

On mentionne un grand nombre d'exploitations nouvelles dans la Fonmarken. De plus, d'anciennes usines sont reprises notamment celles d'Aandel en Telemarken.

Des recherches ont lieu à Finnas (district de Varran) et à Averaen près de Christiansund ainsi qu'aux anciennes mines de Grimelien dans le Saendfjord. Dans le vieux district de Saend Nordland et à Karnaen, on travaille à Vignaes, Lilleboce, Alvaag et Olsee.

En 1905, le total des exportations a été 145.000 tonnes de pyrite et en 1905 on compte écouler rien que pour les celluloseniers de Suède et Norwège ainsi que les fabriques de produits chimiques existant du côté de la frontière suédoise environ 100.000 tonnes de pyrite norvégienne.

L. P.

**Gisements miniers à Bornéo** (*The Engineering and Mining Journal*, 21 juillet 1906).

La société de recherches de Bornéo à Londres, possède d'importants gisements de manganèse très riches qui se trouvent sur la côte dans la région de Marudu. Elle a découvert deux gisements de minerai de fer dont l'un à l'Est de Insel, environ à 40 miles de Sandakan contient 63 1/2 0/0 de fer métallique et très peu de phosphore et de soufre.

L. P.



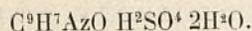
## DEUXIÈME PARTIE

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

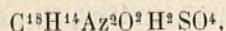
366.400. -- **Sels neutres obtenus par la combinaison de l'orthoxyquinoline avec des acides minéraux polybasiques ou des acides organiques et procédé de préparation de ces produits nouveaux.**

FRANZ FRITZSCHE et C<sup>e</sup>

L'orthoxyquinoline forme des sels avec des acides. Beilstein cite dans son *Manuel de chimie organique*, 4<sup>e</sup> édition, tome IV (1899), page 273 et supplément IV (1903), page 185, un sulfate acide d'oxyquinoline



D'après le brevet américain n<sup>o</sup> 466.708 en date du 5 janvier 1892, on doit obtenir un sulfate neutre d'oxyquinoline



lorsqu'on fait bouillir au réfrigérant à reflux 2 molécules d'orthoxyquinoline et une molécule d'acide sulfurique en solution aqueuse et qu'on distille éventuellement l'eau dans le vide. On a trouvé au contraire qu'avec ce mode de procéder, on n'obtenait pas le sulfate neutre d'orthoxyquinoline, mais qu'on distillait toujours de l'orthoxyquinoline avec la vapeur d'eau, que ce soit dans le vide ou à la pression ordinaire. Le brevet américain précité donne comme point de fusion du produit 172<sup>o</sup> à 173<sup>o</sup> tandis que le sulfate neutre pur d'orthoxyquinoline, préparé d'après le présent procédé, fond à 177<sup>o</sup>5.

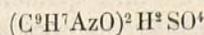
Si l'on essaye de préparer d'autres sels neutres d'orthoxyquinoline, d'une façon tout à fait générale, en dissolvant dans l'eau ou dans l'alcool 2 molécules d'oxyquinoline et 1 molécule d'un acide bibasique et en distillant ensuite le dissolvant soit dans le vide, soit à la pression ordinaire, on retombe toujours aussi sur l'oxyquinoline.

Ce fait repose d'un côté sur ce que, en dissolution, les sels neutres d'orthoxyquinoline d'acides polybasiques se dissocient facilement en sels acides et en orthoxyquinoline libre. D'un autre côté, l'orthoxyquinoline libre est facilement volatile par elle-même et aussi avec les dissolvants. On a trouvé que l'on peut préparer facilement des sels neutres d'orthoxyquinoline avec des acides polybasiques en solutions appropriées alcooliques, étherées et aqueuses, lorsqu'on évite toute évaporation du dissolvant employé et qu'on choisit les proportions de base, d'acide et de dissolvant de manière à séparer immédiatement le sel voulu dans la solution.

## EXEMPLES :

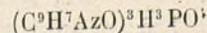
1<sup>o</sup> *Sulfate neutre d'orthoxyquinoline.* — On mélange 10.6 parties d'acide sulfurique à 65<sup>o</sup>5 Baumé, 29 parties d'orthoxyquinoline et 100 parties d'alcool à 96 0/0 et on abandonne le tout à lui-même jusqu'à séparation du sulfate d'orthoxyquinoline. On sépare le sel par filtration et on le sèche à une température peu élevée.

Le sulfate neutre d'orthoxyquinoline ayant la composition



constitue une poudre cristalline d'un jaune magnifique, très soluble dans l'eau, un peu moins facilement soluble dans l'alcool et complètement insoluble dans l'éther absolu. Son point de fusion est 177<sup>o</sup>5.

2<sup>o</sup> *Phosphate neutre d'orthoxyquinoline.* — On mélange 42 parties d'acide phosphorique à 60<sup>o</sup> Baumé, 55 parties d'orthoxyquinoline et 200 parties d'alcool à 96 0/0 et on les traite comme le sulfate correspondant. Le phosphate neutre d'orthoxyquinoline ayant la composition

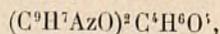


forme également une poudre cristalline jaune, facilement soluble dans l'eau, plus difficilement soluble dans l'alcool et insoluble dans l'éther. Son point de fusion est 184<sup>o</sup>.

3<sup>o</sup> *Succinate neutre d'orthoxyquinoline.* — On dissout

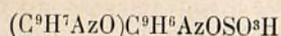
(1) La publication in-extenso des Brevets d'invention n'engage que l'inventeur, et la rédaction de la *Revue de Chimie industrielle* entend rester dégagée de la valeur scientifique et de la rédaction des brevets.

11.8 parties d'acide succinique et 29 parties d'orthoxyquinoline dans 100 parties d'éther (ou d'alcool) et on traite ensuite comme indiqué plus haut. Le succinate neutre d'orthoxyquinoline,

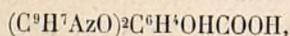


se comporte vis-à-vis des dissolvants comme le sulfate et le phosphate. Son point de fusion est 138°.

4° *Orthoxyquinolinesulfonate d'orthoxyquinoline.* — On fait digérer 45 parties d'acide orthoxyquinolinesulfonique et 29 parties d'orthoxyquinoline avec 2,500 parties d'eau à 75° jusqu'à complète dissolution. Le produit se sépare par refroidissement en aiguilles magnifiquement satinées, que l'on sèche à basse température. Le sel sulfonique d'orthoxyquinoline de la formule



5° *Salicylate d'orthoxyquinoline.* — On dissout ensemble à la température ordinaire 13,8 parties d'acide salicylique, 29 parties d'oxyquinoline et 100 parties d'alcool à 96 0/0 et l'on obtient, après un repos suffisant, le salicylate neutre



ayant 113° comme point de fusion, sous forme d'une combinaison cristallisant en petites lamelles et difficilement soluble dans l'éther, la benzine et l'alcool, mais plus facilement dans l'eau.

On prépare de la même façon les sels d'orthoxyquinoline d'autres acides organiques tels que les acides cinnamique, anisique et valérianique qui se comportent d'une façon analogue aux sels neutres sus-décrits d'acides minéraux polybasiques et se dissociant également en dissolution.

Les sels neutres d'orthoxyquinoline, que l'on peut obtenir de cette manière, ne sont pas, comme on le supposait jusqu'ici, des mélanges moléculaires d'oxyquinoline libre avec ses sels acides connus, et il n'y a pas non plus une molécule d'oxyquinoline reliée, par une liaison mobile, à la manière connue comme « phénol de cristallisation ». On peut cependant retirer juste une molécule d'oxyquinoline des solutions aqueuses de ces sels au moyen d'agents d'extraction comme l'éther, la benzine, etc., ou de vapeur surchauffée.

Mais si l'on traite les sels secs par de l'éther anhydre ou de la benzine anhydre, qui sont tous deux des dissolvants de l'oxyquinoline, on n'arrive pas à extraire, des sels, l'oxyquinoline.

Il s'ensuit qu'il s'agit dans le cas actuel de vrais sels neutres d'oxyquinoline, qui se dissolvent en solution aqueuse, en sel acide d'oxyquinoline et en

oxyquinoline libre. Il se sépare exactement une molécule d'oxyquinoline des 2 ou 3 molécules d'oxyquinoline absorbées.

La dissociation des solutions est d'autant plus complète que les solutions sont plus diluées et que leur température est plus élevée.

Les nouveaux sels possèdent par suite de leur molécule instable d'oxyquinoline des propriétés précieuses employables en physiologie, en biologie et en thérapeutique et doivent trouver emploi comme antiseptiques et anti-fermentescibles. Par opposition à l'orthoxyquinoline libre, ses sels neutres sont facilement solubles dans l'eau, ont une réaction complètement neutre et ne sont faiblement acides qu'à l'état de dissociation, en dissolution par conséquent. est difficilement soluble dans l'eau, mais plus facilement dans l'alcool. Son point de fusion est d'environ 300°.

#### 366.242. — Procédé de fabrication de l'hydrure de calcium.

ELEKTROCHEMISCHE WERKE

On sait que le calcium forme avec l'hydrogène une combinaison dont la formule est  $CaH^2$ . On croyait sur la foi d'une note publiée par Lengyel (Chemisches Centralblatt 1898, II, page 262), que le calcium se combinait déjà avec l'hydrogène à la température ordinaire. Moissan (Comptes rendus 127, 30) démontra l'inexactitude de cette observation. Il pouvait plutôt sécher à la température ordinaire du calcium en poudre dans un courant d'hydrogène (Comptes rendus 126, 1753-1758). Moissan (Comptes rendus, 127, 29) ainsi que A. Guntz et H. Bassey (Comptes rendus 140, 863-864) indiquaient pour l'obtention d'hydrure de calcium de chauffer dans une atmosphère d'hydrogène du calcium finement divisé. Guntz et Bassey font même remarquer expressément que le calcium industriel est impropre à la préparation de l'hydrure de calcium, parce qu'il est trop compact.

L'inventeur du présent procédé s'est convaincu de la justesse de ces données et a même établi que, au rouge clair, à une température inférieure au point de fusion du calcium (800° environ) des morceaux de calcium métallique, bien que chauffés longtemps dans un courant d'hydrogène, ne se transforment en hydrure qu'à la surface, tandis que le métal qui est à l'intérieur est inattaqué. Par suite, on ne peut employer ces méthodes pour la préparation de grandes quantités d'hydrure convenant tout à fait

pour la navigation aérienne, car ces méthodes sont extrêmement compliquées et coûteuses, comme on peut le voir par une remarque de H. Moissan (Comptes rendus 127, 29 et 30) qui dit expressément que l'on peut traiter, pour en faire de l'hydrure de calcium cristallisé pur, par 5 à 6 grammes à la fois, tout au plus, dans une nacelle métallique et que si l'on veut en obtenir davantage, on doit mettre plusieurs nacelles l'une derrière l'autre.

L'inventeur a établi que l'on réussit facilement et presque avec des rendements théoriques, à obtenir de l'hydrure en grandes quantités en fondant du calcium dans des récipients en fer et en amenant de l'hydrogène dans le métal fondu. L'absorption se fait alors d'une façon extrêmement tumultueuse, de sorte qu'en arrêtant l'hydrogène, il se produit même un vide. On obtient au début, à l'état liquide, pendant la réaction, une masse constituée par un mélange de métal et d'hydrure. La réaction continue ensuite de la même manière rapide jusqu'à ce que tout le métal soit transformé en hydrure.

L'inventeur est arrivé par exemple, à transformer en cinq minutes un kilogramme de calcium métallique en hydrure. L'hydrure détaché en morceaux compacts du creuset d'acier servant de récipient pour la réaction, contient 84 p. 100 de  $\text{CaH}_2$ . La combinaison est, comme on le sait, exothermique, de sorte qu'une fois la réaction amorcée, il n'y a besoin que d'une faible quantité de chaleur extérieure. De faibles quantités d'air ou d'humidité dans l'hydrogène ne présentent pas d'inconvénient.

**366.293. — Procédé de préparation d'huiles minérales à émulsion facile et stable, et de savons d'huiles minérales se dissolvant en solution claire.**

Par ERNST JUNGINGER.

La présente invention concerne un procédé de préparation d'huiles minérales à émulsion facile et durable et de savons d'huiles minérales qui donnent des solutions relativement claires.

Au contraire des huiles minérales actuelles analogues et des mélanges d'huiles minérales, elles trouvent leurs applications partout où leur action polissante est prise en considération, ainsi par exemple pour aviver, amollir les filés, étoffes, cuirs, etc., pour graisser la laine et le coton avant de les filer ainsi que d'autres encore.

Les huiles minérales ou de goudron (hydrocarbures) ne trouvèrent jusqu'à présent, qu'un usage

très restreint dans l'industrie textile, du cuir et du savon malgré leur prix relativement bas, leur stabilité, leur forte action polissante, parce qu'il était très difficile ou trop coûteux de les transformer à l'état soluble dans l'eau ou bien parce qu'elles ne laissent pas saponifier par les alcalis en composés clairement solubles dans l'eau.

Les brevets allemands nos 122.451 et 146.976 déposés le 5 juin 1899 et nos 129.480 et 148.168 déposés le 30 avril 1900 renferment un procédé de préparation d'huiles minérales à émulsion facile et durable, qui consiste à transformer celles-ci en produits solubles dans l'eau en additionnant des huiles de résine, en oxydant celles-ci par l'air comprimé ou l'ozone tout en les chauffant.

L'autre procédé employé consistait, pour dissoudre les huiles minérales dans l'eau, à ajouter aux huiles minérales des acides gras saponifiés, des acides oléiques saponifiés (oléine, élaine), des savons et acides gras préparés tels que huile rouge ture, du savon monopol, du savon à base d'alcalis et d'huile de lin, ainsi que de l'ammoniac et de l'alcool.

Ces acides oléiques, savons, etc., devaient être jusqu'à présent, mélangés par quantités égales aux huiles minérales destinées à la solubilisation afin d'obtenir des huiles relativement solubles et utilisables. Les huiles obtenues par ce procédé présentèrent cependant l'inconvénient que leurs émulsions, obtenues par dissolution dans l'eau pure, après un repos, laissent séparer à nouveau les huiles minérales ou bien pour rendre ces émulsions stables, il fallait ajouter de nouveau des alcalis ou des savons.

L'emploi de ces huiles pour le graissage de la laine et d'autres étoffes à fils avant la filature présentait plusieurs inconvénients. Entre autres, les fils préparés devenaient gras, parce que les fibres abandonnaient de l'huile minérale et qu'ensuite la poussière se collait aux fibres et le papier, dont on se servait pour les emballer devenait transparent et huileux. Il était très difficile de débarrasser ces fibres de ces huiles et cela se faisait au moyen d'alcalis forts, tels que la soude ou l'ammoniac d'une concentration suffisante et d'une température appropriée. Ce traitement par les alcalis était préjudiciable aux fils de laine, parce que ceux-ci devenaient rugueux et cassants.

Les huiles solubles dans l'eau, préparées de cette manière ne peuvent, comparées aux prix des huiles végétales, par exemple l'huile d'olive de qualité inférieure, élaine, etc., par suite de l'addition importante d'acides oléiques ou des savons, présenter des

avantages nombreux et c'est pourquoi le consommateur, considérant l'insécurité qui était inévitable lors de l'emploi de ces huiles minérales solubles, préférerait renoncer à leur emploi et maintenir l'usage des huiles végétales pures ou des acides oléiques.

Les procédés indiqués dans les brevets allemands nos 122.451, 129.480, 146.976, 148.168, c'est-à-dire celui qui consiste à ajouter de l'huile de résine, ainsi que le procédé d'oxydation augmentent sensiblement le prix de revient des huiles préparées, de façon à ne pas pouvoir concourir avec les huiles végétales ou les acides oléiques.

Les huiles minérales solubles dans l'eau ou bien leurs mélanges avec des acides oléiques, des savons, etc., n'étaient jusqu'à présent pas employées comme savon ou, seulement dans une très petite proportion, parce qu'ils ne permettaient pas d'obtenir des solutions claires et durables, mais seulement des émulsions et parce qu'ils ne possédaient nullement la propriété nettoyante, c'est-à-dire de dissoudre les graisses comme les solutions ordinaires de savons. De plus ceux-ci n'étaient guère meilleur marché que les savons ordinaires.

Les huiles minérales peu coûteuses, solubles dans l'eau, émulsionnant facilement et stables, préparées d'après ce procédé, ne possèdent aucun des inconvénients indiqués ci-dessus. Elles peuvent être employées chaque fois que leur effet polissant est pris en considération, par exemple pour aviver, amollir les fils, étoffes, cuirs, etc., pour graisser la laine, le coton et autres fibres avant la filature.

Par le présent procédé on peut également préparer, au moyen d'un mélange d'huile minérale, un savon, facilement soluble en donnant une solution claire, qui possède la même propriété nettoyante, c'est-à-dire de dissoudre les graisses, que celui préparé au moyen d'acide oléique ou d'huile sulfonée, et qui pourra par conséquent remplacer avantageusement ce dernier.

Le procédé lui-même repousse sur les principes fondamentaux suivants :

En traitant des acides oléiques, par exemple de l'élaine ordinaire (acide oléique commercial) par l'ammoniac dilué jusqu'à léger excès, le composé ainsi formé ou sa solution concentrée dans l'eau possède la propriété de dissoudre, en donnant une solution claire, à peu près la même quantité (comparée à élaine) d'huiles minérales (hydrocarbures).

Si cette solution concentrée est diluée par de l'eau, elle se trouble et elle donne une émulsion. Si cette

dilution est poussée plus loin, celle-ci se décompose et donne des dépôts caséux et grassex.

On obtient une meilleure dissolution d'huiles minérales en ajoutant des huiles saponifiées et sulfonées, par exemple de l'huile rouge turc.

On mélange 3 parties d'huile rouge turc à 60 p. 100 avec 5 parties d'élaine saponifiée, et 1 partie d'ammoniac dilué, 0,910 densité.

On chauffe à 40° en chauffant jusqu'à clarification et on ajoute 10 parties d'huile minérale raffinée, on mélange en agitant et laisse refroidir.

L'huile ainsi obtenue donne facilement avec n'importe quelle quantité d'eau chaude une émulsion laquelle après refroidissement et un certain repos, laisse séparer à la partie supérieure une émulsion grasse et à la partie inférieure une couche aqueuse. On peut évidemment, en ajoutant de la soude ou de la potasse, augmenter la clarté et la stabilité de cette émulsion, mais la présence de la soude est d'une action néfaste sur la fibre lorsque cette huile est employée comme huile à filer.

On obtient un mélange neutre ou légèrement ammoniacal d'huiles minérales à émulsion facile et stable, en se servant pour le mélange précédemment cité, non pas d'un composé de la soude ou de l'ammoniac, mais d'un composé de la magnésie. Ce mélange est obtenu en traitant de l'huile rouge turc, par une solution aqueuse de chlorure ou de sulfate de magnésie en excès.

On peut opérer de la façon suivante : on ajoute 150 kilogrammes d'huile rouge turc (60 p. 200) dans une solution tiède de 7 kilogrammes de chlorure de magnésie cristallisé, dissoute dans 180 litres d'eau et on agit pendant une heure.

On y dissout également 40 kilogrammes de sel de cuisine, puis on laisse reposer la solution pendant environ 12 heures. On soutire ensuite la solution aqueuse inférieure tandis que l'huile séparée à la partie supérieure est de nouveau lavée en agitant bien, avec une solution de 30 kilogrammes de sel de cuisine dans 180 litres d'eau. Enfin, après un nouveau repos de 12 heures, on soutire complètement la solution aqueuse.

100 kilogrammes de cette huile (sulfocinate de magnésie, 110 kilogrammes d'élaine (saponifiée) ainsi que 23 kilogrammes d'ammoniac dilué, densité 0,910 sont mélangés en agitant et en chauffant à 50° jusqu'à ce que l'huile devienne limpide et transparente. Sur ce, on ajoute une quantité indéterminée ne dépassant cependant pas le quadruple, c'est-à-dire un poids maximum de 400 kilogrammes

d'huile minérale (huile de goudron) raffinée, on mélange par une longue agitation et on laisse refroidir.

L'huile préparée de cette manière est limpide et très épaisse à la température ordinaire.

Dissoute dans l'eau pure, tiède ou chaude, elle donne lieu à une émulsion opaque et laiteuse qui est stable et qui ne laisse séparer de l'huile par refroidissement.

Les propriétés pratiques de cette huile sont très importantes :

Par suite de la quantité relativement forte d'huile minérale qu'elle renferme, la préparation en est peu coûteuse; d'une légèreté et stabilité extraordinaires, solubles ou plutôt émulsionnant facilement; d'une manipulation simple et commode, ne possédant pas de fonction forte, caustique et alcaline ayant la propriété de rendre les fils et cuirs très simples, mous et aptes à la filature; se laisse enlever complètement des matériaux par le lavage avec de l'eau rendue alcaline par l'addition d'un peu de soude.

Dans la demande de brevet allemand K. 29.297 IV/8 k. déposée le 1<sup>er</sup> avril 1905 les huiles minérales sont rendues solubles dans l'eau en les chauffant au bouillon jusqu'à complète dissolution, c'est-à-dire émulsion complète et c'est alors seulement que le chlorure de magnésie est additionné. Ce dernier est employé ici en beaucoup plus grande quantité que dans le procédé présent et cela dans un but tout à fait opposé, c'est-à-dire pour rendre la dissolution plus difficile et afin de pouvoir tirer les fibres végétales.

Le présent procédé présente l'avantage important de supprimer la dissolution longue et l'ébullition difficile des différentes huiles. Il suffit au teinturier d'ajouter au bain l'huile soluble avec la quantité nécessaire de chlorure de magnésie et il peut immédiatement procéder à la teinture.

L'huile préparée d'après ce procédé décrit, trouve les applications suivantes. Elle peut servir :

1<sup>o</sup> Pour huiler, aviver, amollir tous les tissus de fibres et particulièrement en opérant, suivant le procédé protégé et décrit dans la demande de brevet allemand K. 29.297 IV/8 k.

2<sup>o</sup> Pour le graissage de la laine, du coton et autres tissus à fils, avant la filature.

3<sup>o</sup> Comme moyen d'apprêtage ou bien comme supplément à l'apprêtage d'étoffe ou de fils.

4<sup>o</sup> Dans la tannerie et l'industrie du cuir pour rendre celui-ci souple.

Au lieu des composés de magnésie, on peut utiliser également pour la préparation de ces huiles solubles

dans l'eau, des sels appropriés d'autres métaux, pour autant que ceux-ci ne forment pas, avec l'huile rouge ture des composés complètement insolubles.

Si l'on verse le mélange déjà mentionné d'huiles, composé de :

5 parties d'huile rouge ture 60 p. 100, 1 partie d'ammoniac dilué (densité 0,910), 5 parties d'élaïne saponifiée, 10 parties d'huile minérale raffinée ou bien l'huile minérale soluble dans l'eau préparée avec le chlorure de magnésie, suivant la revendication III et en quantité appropriée dans une solution chaude (environ 40° C.) composée de 1 partie de soude calcinée et de 500 parties d'eau, il se forme une solution relativement claire. Cette dernière devient fortement opaline et paraît, par transparence, relativement claire, tandis que sous la lumière incidente elle paraît trouble.

Elle reste invariable même après un repos de plusieurs jours et aucune huile ne se sépare; sa réaction est alcaline. Au surplus cette solution ne possède plus les caractères d'une émulsion, mais plutôt ceux des solutions alcalines, ordinaires de savons, par exemple :

Un grand pouvoir de mouiller, une action énergique, dissolvant les graisses et par suite nettoyante.

La solution se trouble en ajoutant de la chaux ou autres sels métalliques. Elle diffère cependant des savons ordinaires, en ce que les sels de magnésie employés en petite quantité, suivant le procédé indiqué dans la demande de brevet allemand K. 29.297 IV/8 k. ne donnent pas de précipités insolubles, mais au contraire des émulsions stables qui transmettent uniformément leurs huiles, combinées à la magnésie aux fibres végétales sans produire des taches d'huile.

On peut également lors de la préparation des savons d'huiles minérales au lieu de mélanger d'abord les deux mélanges d'huiles minérales avec la solution de soude, ajouter directement la soude à la solution concentrée d'huiles minérales solubles dans l'eau, ce qui simplifie beaucoup l'opération.

On chauffe ensuite :

5 parties d'huile rouge ture 60 p. 100, 5 parties d'élaïne saponifiée, une partie ammoniac dilué (d. 0,910) à environ 40° tout en agitant, jusqu'à ce que le mélange devienne clair, alors on ajoute 10 parties d'huile de paraffine raffinée, après avoir bien mélangé, on additionne une partie (c'est-à-dire 1/5 du poids de l'élaïne) de soude calcinée, dissoute dans 10 parties d'eau et on chauffe au bouillon en agitant, on poursuit l'ébullition jusqu'à ce que la

solution, c'est-à-dire le savon, soit claire et alors on laisse refroidir au repos.

Le savon d'huile minérale ainsi obtenu est un produit clair, transparent, ayant la même consistance et le même aspect que le savon mou à base de potasse.

Ce savon se dissout facilement dans l'eau et cela d'une façon assez claire. La solution aqueuse est la même que la solution de savon préparée suivant revendication II et possède ainsi les mêmes propriétés.

Par suite de leurs bas prix de revient, ces savons d'huiles minérales présentent des avantages partout où une action mouillante dissolvante des graisses et par conséquent nettoiyante doit intervenir et là, où un savon neutre, c'est-à-dire non alcalin, n'est pas absolument indispensable.

### 366.463. — Peinture à l'huile au blanc de zinc,

Par MM. HENTSCHEL et Cie.

Les propriétés toxiques du blanc de céruse ont déjà fait rechercher depuis longtemps une substance appropriée pouvant le remplacer dans la préparation de peintures à l'huile bien couvrantes. Le blanc de zinc paraissait tout indiqué et son emploi a été beaucoup proposé. Mais, les peintures à l'huile préparées avec le blanc de zinc, sont inférieures dans beaucoup d'emplois, surtout pour les peintures extérieures, aux peintures à l'huile préparées avec du blanc de céruse; les défauts principaux sont, que la peinture s'effeuille et que la substance colorante est lavée par la pluie.

La présente invention fait obtenir une peinture à l'huile au blanc de zinc, qui est au moins équivalente à la peinture au blanc de céruse, en donnant à la peinture une addition considérable, approximativement égale ou même supérieure à la teneur en blanc de zinc, d'acide silicique et une addition de carbonate de chaux, et en employant un liant huileux composé de vernis d'huile de lin, d'huile de bois du Japon (baume du Japon) et de résine.

Quant à l'action des composants minéraux, le carbonate de chaux forme une substance douce qui résiste aux influences atmosphériques et empêche l'effeuillement. Une action surtout importante doit être attribuée à l'acide silicique (quartz très finement broyé) qui constitue un minéral très résistant et donne à la peinture, une grande durée et une grande force de résistance contre les influences de

l'atmosphère. Il est à remarquer que la forte proportion de la teneur en acide silicique n'influence pas les propriétés couvrantes du blanc de zinc.

Quand même la force de résistance de la nouvelle peinture résulte principalement de la nature des composants minéraux, la composition du liant huileux y joue encore un certain rôle et fait partie de l'invention. A l'opposé du vernis ordinaire à l'huile de lin, la composition indiquée fait obtenir un liant assez résistant en lui-même qui conserve même après de longues années, ses propriétés de cohérence élastique. Ces propriétés précieuses résultent d'abord de l'emploi de l'huile de bois du Japon (baume du Japon). Tandis que l'huile de bois du Japon a elle-même des tendances à se ramollir dans l'air humide et à des températures élevées, cette propriété contrebalance avantageusement, dans le mélange avec le vernis d'huile de lin, la propriété de ce dernier de devenir de plus en plus dur avec l'âge et, partant, plus sec et plus cassant. L'addition de résine au liant donne à ce dernier plus de solidité.

Il est à recommander de faire fondre la résine dans l'huile de bois du Japon et d'ajouter ensuite le mélange au vernis d'huile de lin et bien remuer le tout. Si en effet on procède de cette manière un excès modéré, sur la température (180 à 200°) à laquelle l'huile de bois du Japon se coagule ordinairement et devient inutilisable, ne devient non seulement inoffensif mais même avantageux.

Les proportions entre les composants minéraux et le liant, se maintiennent dans les limites usuelles. Pour les proportions de la composition du liant, il est à observer, que les deux additions — huile de bois et résine — doivent utilement comporter ensemble approximativement, le quart (en poids) du vernis d'huile de lin ou vernis gras.

Quoique pour différentes raisons, l'emploi du baume du Japon ou huile de bois du Japon paraisse à préférer, il n'est pas exclu qu'on ne puisse le remplacer dans la préparation décrite de la peinture à l'huile au blanc de zinc par d'autres substances contenant de la résine, telles que par exemple l'huile stantard, le vernis de résine, le vernis dammar, etc.

### 366.564. — Procédé permettant de rendre ininflammables les encaustiques, cirages, cires, vernis, solutions de caoutchouc et autres produits analogues.

Par M. VICTOR BOUCHERON.

La présente invention a pour objet un procédé

permettait de rendre ininflammables les encaustiques, cires, cirages, vernis, solutions de caoutchouc et autres produits analogues.

La caractéristique essentielle du procédé réside dans l'emploi, comme dissolvant des matières constituantes des produits pâteux, liquides ou semi-liquides, à fabriquer, le tétrachlorure de carbone aux lieu et place des dissolvants éminemment inflammables tels que les alcools, éthers, hydrocarbures ou autres.

On peut par exemple, conformément à l'invention, préparer une solution de caoutchouc ininflammable et se conservant mieux que les solutions actuellement préparées à l'aide de la benzine, en faisant macérer à froid des fragments de para ou de caoutchouc dans du tétrachlorure de carbone.

Ces proportions n'ont, bien entendu, rien d'absolu. On peut épaissir le produit en augmentant les quantités de cire ou de cérésine; on peut le diluer en augmentant au contraire la quantité de dissolvant; enfin on peut rendre le produit plus économique par une addition de résine, paraffine ou stéarine.

L'ininflammabilité des cires, cirages, encaustiques, vernis, etc., ne serait évidemment pas détruite par l'addition d'une faible proportion d'essence ou d'autres solvants usuels.

Non seulement l'emploi du tétrachlorure de carbone assure l'ininflammabilité des produits, mais il rend en outre leur séchage plus rapide et leur donne un brillant plus parfait. Il peut s'employer pour la fabrication des cirages, encaustiques, vernis et autres enduits à la cire, à la résine ou à la colle.

### 366.593. — Procédé de fabrication de la nitroglycérine.

Par MM. LEWIS NATHAN, JAMES THOMSON,  
WILLIAM RINTOUL et ANDREW SCOTT.

La présente invention a trait à la fabrication de la nitroglycérine.

Jusqu'ici, on a eu l'habitude de fabriquer la nitroglycérine par l'adjonction de glycérine à un mélange d'acides azotique et sulfurique. L'acide azotique employé pour ce mélange est ce que l'on appelle l'acide azotique fumant, qui contient environ 91,5 pour cent de  $\text{AzO}^3\text{H}$ , et l'acide sulfurique est celui contenant environ 96 0/0 de  $\text{SO}^3\text{H}^2$ .

En fabriquant de la nitroglycérine suivant les méthodes antérieures, il n'a pas été possible d'obtenir, jusqu'ici, dans un appareil ordinaire, un rendement supérieur à environ 210 à 215 parties de nitroglycérine par 100 parties de glycérine employées.

La présente invention a pour objet de fabriquer de la nitroglycérine de manière à :

1° Obtenir un meilleur rendement en nitroglycérine;

2° Diminuer la quantité d'acides mélangés nécessaire;

3° Permettre d'employer une installation de capacité réduite pour un poids donné de glycérine;

4° Assurer une réduction de la quantité d'acide épuisé exigeant une dénitrification et une concentration, ainsi qu'une perte moindre, en nitroglycérine, par dissolution dans les acides épuisés.

Ces perfectionnements dans la fabrication, résultant de l'invention, réduisent le prix de revient de la nitroglycérine finie.

L'invention consiste à effectuer la nitration de la glycérine dans un mélange d'acide sulfurique de Nordhausen et d'acide azotique fumant, dans lequel la proportion de l'acide azotique par rapport à l'acide sulfurique est de beaucoup supérieure à celle communément adoptée. Les acides épuisés résultant ont à peu près la même composition que ceux généralement produits à l'heure actuelle.

Pour mettre l'invention en pratique, on verse graduellement 10 parties de glycérine dans un mélange formé de 28 parties d'acide azotique, dont  $\text{AzO}^3\text{H}$  constitue environ 91,5 0/0, et de 34 parties d'acide sulfurique de Nordhausen contenant environ 20 0/0 de  $\text{SO}^3$ . La nitroglycérine formée est séparée de l'acide épuisé d'une manière usuelle quelconque. On trouve que, en employant les acides susdésignés, le rendement en nitroglycérine est augmenté jusqu'à 230 0/0 de la glycérine employée. En outre, par l'emploi de l'acide de Nordhausen, on est à même d'employer une quantité moindre des acides mélangés contenant une plus forte proportion d'acide azotique, tandis que les acides épuisés ont à peu près la même composition que ceux généralement produits à l'heure actuelle; enfin, la proportion d'acide épuisé par rapport à la nitroglycérine étant moindre, une quantité moindre de nitroglycérine est absorbée et perdue.

Dans l'exemple susindiqué, on a spécifié de l'acide de Nordhausen contenant 20 pour cent de  $\text{SO}^3$ : c'est la force d'acide qui convient le mieux; néanmoins, on pourrait, suivant la présente invention, employer de l'acide de Nordhausen contenant d'autres proportions de  $\text{SO}^3$ , la proportion employée dépendant, dans une certaine mesure, de considérations physiques, telles que la température, etc.

### 366.605. — Production de formaldéhyde gazeuse,

Par MM. FRIEDR. BAYER et Co.

La présente invention concerne un procédé qui permet de pouvoir produire de la formaldéhyde gazeuse. Ce procédé consiste à traiter par l'eau des mélanges de formaldéhyde polymérisée (paraformaldéhyde, trioxyméthylène) avec de tels peroxydes de métaux qui possèdent une réaction alcaline ou avec des sels de peracides dérivant de ces peroxydes. Ces mélanges peuvent être pressés dans des pastilles qui sont prêtes à l'usage. La régénération de la formaldéhyde gazeuse se fait ainsi avec une extrême facilité.

Quand un mélange de peroxyde de sodium ( $\text{Na}_2\text{O}_2$ ) et de paraformaldéhyde se trouve exposé à l'action de l'air humide il se produit, après peu de temps, une réaction violente ; le mélange s'enflamme et la formaldéhyde se dégage avec crépitation. On peut modérer la réaction en ajoutant au mélange un produit indifférent, tel que du carbonate de sodium, etc. La réaction se fait alors plus lentement et ne commence qu'en présence d'une certaine quantité d'eau. On obtient de meilleurs résultats en employant des mélanges contenant des peroxydes moins efficaces, comme par exemple un mélange de 2 parties 1/2 de bioxyde de baryum ( $\text{BaO}_2$ ) avec une partie de paraformaldéhyde. En ajoutant 15 à 20 centimètres cubes d'eau à 25 grammes de ce mélange une évolution de gaz a lieu avec dégagement de chaleur et un bouillonnement violent causé par le dégagement du gaz ne tarde pas à se produire et des courants de formaldéhyde gazeuse et de vapeur d'eau se dégagent. Un mélange de 3 parties de  $\text{SrO}_2$ , 1 partie de paraformaldéhyde et de 20 parties d'eau donne une évolution régulière de formaldéhyde avec dégagement modéré de chaleur. La quantité d'eau peut être augmentée.

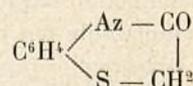
Dans le même but et avec un succès analogue on peut employer les sels des peroxydes précités avec des peracides, tels que les sels alcalins ou alcalino-terreux de l'acide perborique, pertitanique, pervanadique, peruranique, perzirconique, permolybdique, etc. La réaction peut être activée par addition de composés alcalins, tels que le carbonate de sodium, l'hydroxyde de sodium, la chaux, etc. On mélange par exemple des parties égales d'hydroxyde de sodium, de perborate de sodium et de paraformaldéhyde avec deux fois la quantité d'eau.

Le trioxyméthylène réagit d'une manière analogue.

### 366.611. — Procédé de préparation de dérivés du « thionaphtène »,

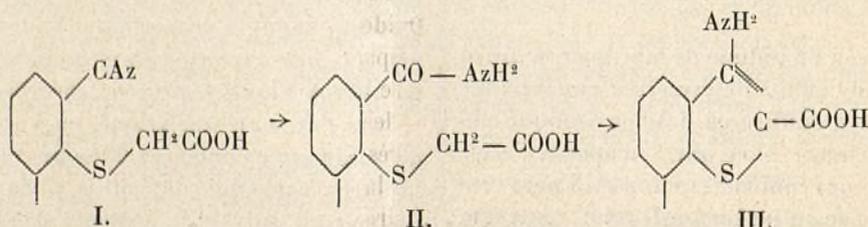
Par MM. KALLE et Cie A. G.

Si on fait agir l'acide chloracétique sur l'ortho-amidothiophénol, il se forme, comme on sait, l'acide o-amidophénylthioglycolique qui se transforme facilement, avec séparation d'eau, en un anhydride inférieur, dont la composition correspond probablement à la formule :



Par la cuisson avec des alcalis étendus, l'anhydride est saponifié et peut alors être diazoté. Si au composé diazo on ajoute du cyanure de cuivre on obtient l'acide o-cyanphénylthioglycolique que des saponifiants transforment en acide  $\alpha$ -amidothiophène carbonique.

La marche de la réaction peut être représentée par la formule suivante :



Il est possible d'isoler l'amide II de l'acide phénylthioglycol-o-carbonique si on procède à la saponification, sans repos trop long, de l'acide cyanphénylthioglycolique dans l'acide sulfurique concentré. Mais ce sont les alcalis qui conviennent le mieux pour la condensation de ce produit intermédiaire en

acide amidothiophène carbonique. Ce dernier corps constitue un sel de sodium bien cristallisé et très caractéristique qui se sépare presque complètement de sa solution fortement alcaline, sous forme de lamelles à éclat d'argent. Mais si on emploie des alcalis plus étendus pour ladite condensation, une partie

du sel de sodium reste dissoute et en acidulant, on obtient l'acide libre sous forme de dépôt cristallin insoluble. Redissous, puis recristallisé avec soin, l'acide donne des aiguilles incolores qui fondent avec dégagement d'acide carbonique. Il se forme alors l'amidothionaphtène à point de fusion bas. Par la cuisson avec des acides inorganiques étendus, ce dernier, de même que son acide carbonique, sont transformés en oxythionaphtène avec dégagement d'ammoniac respectivement d'ammoniac et d'acide carbonique.

Il est également possible d'opérer en une seule opération la transformation de l'acide o-cyanphénylthioglycolique en oxythionaphtène lorsqu'on a soin de faire cuire ce composé cyanuré pendant un temps assez long avec des alcalis plus forts ou bien on peut procéder à la saponification uniquement avec de l'acide sulfurique concentré et, une fois la condensation en acide amidothionaphtène carbonique terminée, aciduler et finir par une cuisson quelque peu prolongée. Mais dans la pratique, il convient de chauffer d'abord, pendant un certain temps, l'acide cyanphénylthioglycolique avec une lessive de soude d'environ 20 0/0 de NaOH, de filtrer ensuite le sel de sodium de l'acide amidothionaphtène carbonique obtenu, puis de transformer le filtrat en  $\alpha$ -oxythionaphtène par cuisson avec des acides

#### Exemple.

a) Le composé diazo obtenu comme d'ordinaire à l'aide de l'acide o-amidothioglycolique par l'emploi de 14 kilogrammes de nitrite de sodium, est introduit, pendant qu'on a soin de l'agiter, dans une solution chaude de cyanure de cuivre, formée par 50 kilogrammes de sulfate de cuivre et 55 kilogrammes de potassium. Après un certain temps, on acidule faiblement et on filtre; puis on acidule le filtrat et l'acide o-cyanphénylthioglycolique s'en sépare. A l'état pur recristallisé, ce dernier fond vers 142° C.

b) A la température ordinaire, on fait dissoudre 10 kilogrammes d'acide o-cyanphénylthioglycolique dans 30 kilogrammes d'une lessive de soude à 20 0/0 et on porte la solution à 60-70° C. Après quelques minutes elle se fige en une bouillie de petites lamelles à éclat d'argent, qu'on sépare par filtration après refroidissement. Le dépôt est alors réparti dans l'eau puis fortement acidulé dans de l'acide sulfurique étendu et finalement chauffé dans le réfrigérant à reflux jusqu'à ce que le dégagement d'ammoniac et d'acide carbonique ait cessé. En laissant refroidir la masse de la réaction, l' $\alpha$ -oxythionaphtène s'en sépare

en cristallisant. Sa transformation en matière colorante, connue sous le nom de « rouge de thioindigo » est aisément obtenue sous l'influence d'oxydants.

On peut aussi procéder comme suit: répartir dans l'eau et le sel de sodium de l'acide amidothionaphtène carbonique et introduire dans la masse un courant ou jet de vapeur; l' $\alpha$ -oxythionaphtène formé s'en sépare alors et est recueilli par distillation.

#### 366.630. — Procédé de blanchiment des huiles et graisses,

PAR MM. HERMAN A. METZ et PHILIP S. CLARKSON.

L'objet de la présente invention est un procédé de blanchiment des huiles et graisses, consistant essentiellement à soumettre celles-ci à l'action des hydrosulfites, ce qui comprend les combinaisons de l'acide hydrosulfureux avec le sodium et le zinc ainsi que les combinaisons d'hydrosulfites avec le formaldéhyde et les sulfoxyates.

Dans le blanchiment de diverses huiles il a été usuel de soumettre les huiles non siccatives et semi-siccatives à l'action d'oxydants, tandis que pour les huiles siccatives on employait des réducteurs. On a constaté que les hydrosulfites exercent une action blanchissante puissante sur les huiles et autres graisses comprenant celles de tous les genres mentionnés ci-dessus. Dans le cas d'huiles non siccatives la matière colorante est si effectivement détruite, que lorsque l'huile est ensuite sulfonée, la disparition de la couleur est aussi marquée que dans l'huile originale; si la matière colorante était simplement réduite, la couleur serait restaurée par les opérations se rattachant à la sulfonation.

Le procédé sera caractérisé par les quelques exemples suivants:

1° On mélange 200 parties d'huile de germes (obtenue de la plante de maïs, avec 600 parties d'eau froide contenant 15 parties d'hydrosulfite de soude, préparé de la façon habituelle par la poudre de zinc et le bisulfite de zinc. On agite le mélange à intervalles, en vase clos, pendant environ dix heures, après quoi on le laisse reposer. Après quelques heures la couleur ambrée se change en couleur paille claire, et après nouveau repos de trente deux heures la couleur sera entièrement détruite;

2° On mélange 200 parties d'huile de germes avec 600 parties d'eau froide contenant 10 parties de la matière connue dans le commerce sous le nom d'hyraldite ou hydrosulfite NF, ou des parties équivalentes d'un produit similaire contenant comme

principe actif une combinaison d'hydrosulfite de soude et de formaldéhyde,  $\text{NaHSO}_2 \cdot \text{CH}_2\text{O}$ . Le mélange est parfaitement agité en vase clos, puis chauffé à  $70^\circ \text{C}$ . Après refroidissement on laisse reposer comme dans l'exemple 1 pour obtenir les mêmes changements de couleur ;

3° On mélange 200 parties d'huile de lin brute (huile fraîche des graines de lin) avec 400 parties d'eau froide contenant 20 parties d'hydrosulfite de soude, préparé par la poudre de zinc et le bisulfite de soude. Après fréquente agitation en vase clos, on laisse reposer le mélange pendant trente-deux heures lorsque la coloration doit être fortement atténuée, sans qu'il y ait aucun changement dans le caractère d'huile.

Après blanchiment l'huile est séparée en décantant la couche supérieure d'huile claire et en épuisant le reste par l'essence de pétrole, ou bien la totalité de l'huile blanchie peut être séparée au moyen d'un dissolvant, qui est ensuite séparé par distillation.

### 365.655. — Four continu de fusion à induction.

PAR M. ALBERT UJORTH

La présente invention a trait aux fours électriques de fusion à chauffage par induction et a pour but un agencement de ces fours qui augmente à un degré essentiel leur applicabilité pratique.

Dans le dessin ci joint :

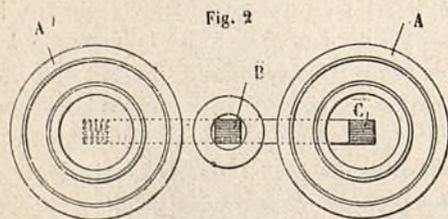
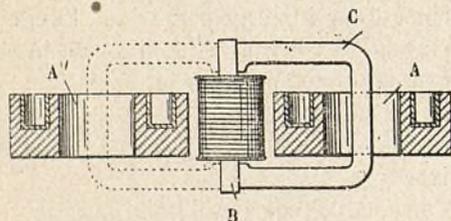


Fig. 1 est une coupe verticale ;

Fig. 2, un plan d'une forme d'exécution d'un four suivant la présente invention ;

L'invention consiste en ce que l'appareil électrique

d'induction est agencé de manière à pouvoir servir alternativement ou simultanément pour deux fours ou plus. Comme les fours nécessitent de fréquentes réparations importantes et qu'un nouveau maçonage doit sécher lentement, dans les fours connus jusqu'ici, l'appareil d'induction reste souvent longtemps inutilisé, circonstance qui donne des frais d'exploitation élevés relativement à la production. Pour éviter cet inconvénient, on monte, conformément à la présente invention, fig. 1 et 2, deux fours ou plus, A, A', à côté ou autour d'une bobine commune d'induction avec noyau B. L'aimant C qui, en sortant du noyau B, passe par l'ouverture centrale du four A, est fixé au noyau B d'une façon détachable. Lorsque le four A doit être réparé, on peut soulever l'aimant C du four A et le monter dans le four A', en le fixant de l'autre côté du noyau B, comme on le voit par les lignes pointillées.

On peut, au lieu de cet agencement du noyau B et de la pièce d'aimant C, avoir une connexion détachable entre ces parties aux extrémités de la pièce d'aimant C montée dans l'ouverture centrale du four et établir le noyau B de façon à ce qu'il puisse tourner avec les branches qui en partent vers C. Dans ce cas il peut y avoir, en cas de besoin, une pièce d'aimant C fixe dans chacun des fours.

Si l'on a monté non pas deux, mais quatre fours, par exemple, autour d'une bobine commune d'induction, on peut s'arranger, en cas de besoin, de façon à ce que trois des fours soient en marche pendant qu'on répare le quatrième.

On peut aussi employer un étrier commun d'aimant pour deux fours, auquel cas il est bon de disposer la bobine d'induction, après l'étrier et sous les fours. Dans cet agencement également, le noyau, avec la bobine d'induction, peut être détachable des pièces d'aimant C, de façon à pouvoir servir pour d'autres fours.

La présente invention évite un autre inconvénient des fours d'induction employés jusqu'ici, savoir : l'obligation de vider entièrement les fours à chaque maçonage, et, pour remettre le four en marche, de mettre, dans le four muni d'un revêtement neuf, une roue en métal coulé correspondant à l'espace interne du four, de manière à pouvoir être fondue. Ceci n'est pas nécessaire dans les fours disposés conformément à la présente invention, car la charge est transférée directement, du four qui doit être maçoné, dans les fours en état de fonctionnement et peut y être soumise au reste du traitement, ce qui économise également de l'énergie.

## 366.440. — Four électrique.

ROCHLINGSCHE EISEN-UND STAHLWERKE

L'invention a pour objet un four électrique pour la transformation de la fonte d'affinage en acier, la fusion de métaux, l'extraction de métaux de leurs minerais, la désoxydation et l'expulsion des gaz, du fer de lingot, par l'emploi de procédés connus. Dans ce four, où le chauffage de la charge s'opère par des courants d'induction, on obtient une amélioration considérable du rendement, par rapport aux fours d'induction connus, grâce à ce fait que l'énergie électrique amenée à l'enroulement primaire est transportée sur deux ou plusieurs groupes de circuits secondaires, ce qui permet l'utilisation de grandes surfaces et masses non divisées du bain métallique, sans nuire au chauffage uniforme.

Le dessin ci-joint représente une forme d'exécution du four électrique.

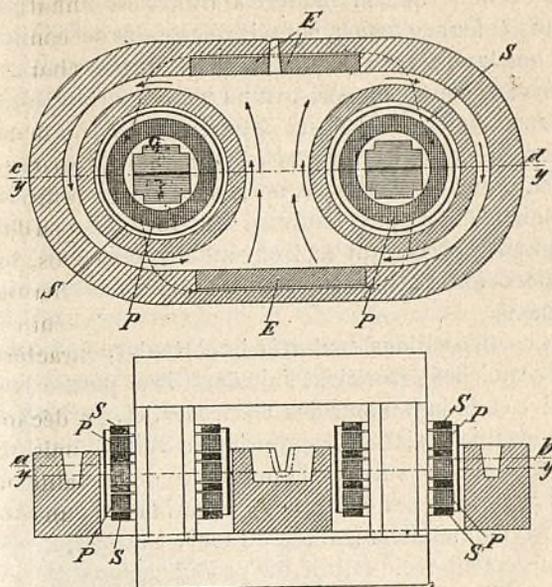
La fig. 1 en est une coupe suivant *a-b* de la fig. 2, et la fig. 2 est une coupe longitudinale suivant *c-d* de la fig. 1.

Le four du dessin contient deux groupes de circuits secondaires, dont le premier est formé par la charge elle-même qui, à cet effet, est placée dans des rigoles annulaires, autour de l'enroulement primaire P. Une ou plusieurs de ces rigoles annulaires n'entourent, chaque fois, qu'une seule ou chaque branche du transformateur du four. Latéralement, la rigole de fusion comporte un ou plusieurs élargissements. La disposition peut aussi être prise de telle manière qu'avec une division des transformateurs pour courant monophasé, ou avec l'emploi de plusieurs transformateurs pour courant polyphasé, les élargissements, appelés chambres de fusion, soient placés entre les transformateurs.

Le deuxième groupe de circuits secondaires sert au chauffage de chaque chambre de fusion, entre le chauffage produit par le court-circuitage, obtenu ici, des masses des rigoles de fusion. A cet effet, un ou plusieurs enroulements de cuivre S sont disposés entre ou sur l'enroulement primaire P de chaque branche enroulée. On peut aussi, avec ce dispositif, l'enroulement secondaire S étant placé sur le primaire P, et cela pour gagner de la place, loger le secondaire dans la maçonnerie du four et, par formation des tubes à circulation d'eau, s'en servir directement pour refroidir la maçonnerie et l'enroulement primaire.

De préférence, et pour réduire les courants de Foucault, l'enroulement secondaire de cuivre S du

second groupe de circuits est convenablement subdivisé. Des enroulements secondaires, le courant



est conduit par le chemin le plus court à une ou plusieurs plaques polaires E, disposées des deux côtés de l'élargissement des rigoles de fusion de telle façon que la direction du courant de plaque polaire à plaque polaire concorde chaque fois avec celles des circuits des rigoles de fusion. Les plaques polaires sont reliées par de bons conducteurs avec des électrodes, en charbon, métaux, terres réfractaires conductrices, ou mélange convenable; ou bien les plaques sont directement damées dans une masse de goudron et de dolomie qui a la propriété d'être réfractaire en même temps que bonne conductrice et qui ainsi, en cet endroit, formant le garnissage de la rigole de fusion, peut aussi servir à la transmission du courant des enroulements de cuivre secondaire au bain.

L'emploi du deuxième groupe de circuits secondaires permet d'atteindre de grandes surfaces et masses de la charge avec un chauffage aussi uniforme que possible, et sert simultanément à supprimer la forte dispersion des lignes de force qui se produirait si l'on n'employait que le premier groupe de circuits des rigoles de fusion.

## 365.805. — Four de fusion électrique

Par M. HERMAN LEWIS HARTENSTEIN

L'objet de la présente invention est un four de

fusion destiné spécialement à la fabrication du carbure de calcium. La nouveauté de l'invention consiste en ce que la matière à traiter est introduite dans le four de fusion, entre les électrodes de celui-ci, et que les barres constituant les électrodes sont reliées avec leurs supports, en un nombre arbitraire et d'une manière facilement interchangeable, et peuvent être ajustées suivant les besoins et indépendamment l'une de l'autre, dans le sens de la hauteur, celui de la largeur et suivant leur inclinaison, avec leurs supports, qui se trouvent disposés dans un espace clos et sont garnis d'un dispositif de refroidissement.

Ces dispositions sont très importantes, en raison de ce qu'elles permettent l'ajustage de la position relative et de la hauteur des électrodes, et, par conséquent, une variation appropriée du voltage du courant électrique suivant l'importance de la charge et les propriétés des électrodes en charbon, et assurent ainsi la marche régulière du four, c'est-à-dire son chargement et le retrait du produit achevé, à des intervalles déterminés.

Les dessins annexés représentent l'application de l'invention à un four de fusion de carbure, et à ces dessins :

La figure 1 est une vue en élévation de côté du four, et la figure 2, une coupe horizontale suivant un plan 2-2 de la figure 3. La figure 3 est une coupe verticale de la figure 2.

Le four, en forme de caisse A, est monté sur des galets E (fig. 1, 3) qui roulent sur des rails F de manière que le four puisse être facilement roulé sous le dispositif de chargement ou être retiré de celui-ci, en vue de son nettoyage.

Le fond M (fig. 3) est relié à charnière, en N, avec une paroi latérale du four, et peut être ouvert ou fermé à volonté au moyen de la tige de piston d'un cylindre compresseur S, laquelle est reliée avec un genou P, O articulé en Q à la paroi latérale. Ces opérations sont effectuées en faisant pénétrer au moyen d'une soupape T, un fluide sous pression dans le cylindre, ou en le laissant échapper de celui-ci.

Le four est revêtu, comme d'habitude, à l'intérieur, avec un revêtement réfractaire.

Dans les parois latérales sont ménagées des ouvertures de coulée A', qui débouchent vers l'extérieur, dans des plaques B', munies de trous correspondants C' et de becs D'. Pour le travail, le four est amené sous le fond d'une boîte B se terminant comme un entonnoir, et par-dessus la tête de la tige de piston G d'un cylindre compresseur H, dans lequel on intro-

duit, par un robinet J, un fluide sous pression, afin de presser, d'une manière étanche, les brides supérieures du four contre les brides inférieures de la boîte. Un loquet L, qui s'engage dans des dents K de la tige de piston G, maintient cette dernière dans sa position et est dégagé lorsque le four doit être descendu avec ses galets sur les rails.

Les parois latérales de la boîte B sont fixées à des poteaux bien ancrés C, et se réunissent vers le haut en un tuyau d'échappement D pour la fumée. Un tuyau de chargement R' (fig. 3) traverse l'une des parois latérales de la boîte et débouche dans le four de fusion, au milieu du fond de la boîte précitée.

Dans la boîte B sont disposés deux ou un plus grand nombre de supports S' (fig. 3) qui se font face et servent à supporter les électrodes en charbon E'. Ces supports sont creux et forment, environ au milieu de leur longueur, un angle E<sup>1</sup> qui permet de donner aux deux supports qui se font face, une position parallèle, lorsque les bras extérieurs des supports se rapprochent du tuyau D. Pour permettre la position inclinée des supports, laquelle position a d'ailleurs été légèrement exagérée à la figure, 3 les parois latérales de la boîte sont élargies comme un entonnoir, en W' (fig. 1 et 3). Un couvercle constitué par des plaques articulées l'une à l'autre, ferme la boîte vers le haut et permet le déplacement des blocs A<sup>1</sup> sur des rails T' du couvercle. Les blocs A<sup>1</sup> servent de coussinets pour les tourbillons C<sup>1</sup> de pièces isolantes sphériques B<sup>1</sup>, disposées aux bras extérieurs du support S', et permettant le déplacement des supports tant dans le sens latéral que dans celui de la longueur.

À l'extrémité extérieure des supports sont disposées des ouvertures d'entrée et de sortie N<sup>1</sup>, P<sup>1</sup> (fig. 1 et 3) pour un liquide de refroidissement circulant dans les supports, et les mêmes extrémités portent des bornes H<sup>1</sup>, qui relient les conducteurs électriques avec des bandes métalliques S<sup>1</sup>, faites de préférence en cuivre, et qui se trouvent connectées par des pinces avec la tête M' des supports porteurs des électrodes en charbon E'.

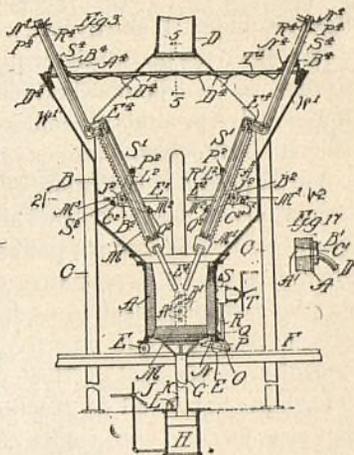
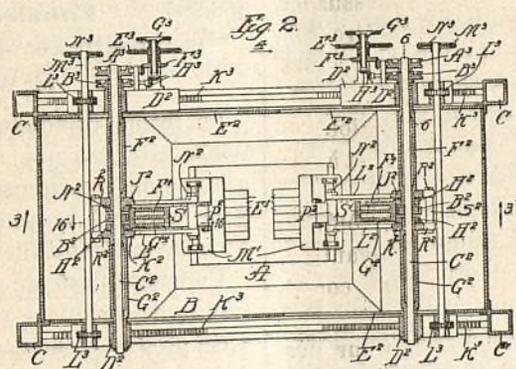
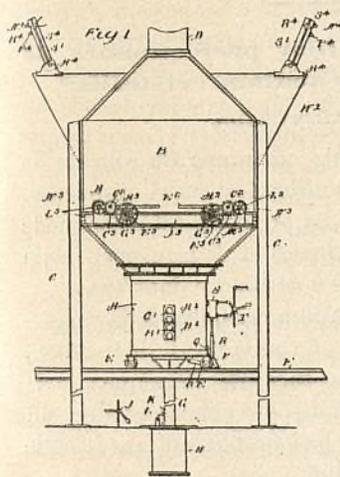
Le bord extérieur des bras inférieurs des supports a reçu la forme d'une crémaillère A<sup>2</sup> (fig. 3), dans laquelle engrène un pignon B<sup>2</sup> (fig. 2 et 3) calé sur un arbre C<sup>2</sup> (fig. 1, 2), qui peut coulisser dans des fentes E<sup>2</sup> des parois longitudinales de la boîte B, et dont les paliers coulissants D<sup>2</sup> glissent sur des rails J<sup>2</sup> disposés à l'extérieur de la boîte.

Les fentes E<sup>2</sup> sont protégées, contre la pénétration

et la sortie de l'air, de la même manière que les fentes de guidage entre les rails T' du couvercle, ou de manière similaire.

L'arbre C<sup>2</sup> traverse les manchons G<sup>2</sup>, F<sup>2</sup>, sur les extrémités intérieures desquels sont montés, à droite et à gauche du pignon B<sup>2</sup>, des galets d'antifricition H<sup>2</sup> (fig. 2) agissant sur des surfaces inférieures lisses du bras de support, et s'appliquant sur des équerres J<sup>2</sup>, K<sup>2</sup>, qui constituent un guidage latéral pour le bras de support. Les bras L<sup>2</sup>, M<sup>2</sup>, de ces équerres sont reliés à leurs extrémités au moyen de boulons N<sup>2</sup>, O<sup>2</sup> portant des galets d'antifricition P<sup>2</sup>, Q<sup>2</sup> qui viennent en contact avec la surface intérieure du bras du support. Les prolongements R<sup>2</sup>, dirigés vers l'arrière des équerres J<sup>2</sup>, K<sup>2</sup>, sont reliés par un boulon S<sup>2</sup>.

Sur l'une des extrémités de l'arbre C<sup>2</sup> est fixée une



crémaillères horizontales K<sup>3</sup> (fig. 2), dans lesquelles s'engrènent des pignons L<sup>3</sup> dont l'arbre est supporté dans les blocs coulissants D<sup>3</sup>, et est garni d'un volant à main N<sup>3</sup> permettant de déplacer, vers l'intérieur ou vers l'extérieur, les blocs coulissants, et, avec eux, les porte-électrodes.

Il va sans dire que tous ces organes doivent être isolés d'une manière appropriée, de sorte que tout danger se trouve exclu pour la personne desservant les volants à main.

Le fonctionnement du four est le suivant :

Le four de fusion est placé d'une manière étanche, comme décrit ci-dessus, sous la boîte B ; les électrodes sont ajustées suivant les besoins, le circuit électrique est fermé et la matière à traiter est introduite par le tuyau R'.

Lorsque les électrodes ont été ajustées de manière à correspondre à la nature et l'importance de la

roue à vis sans fin A<sup>3</sup>, à proximité de l'extrémité frontale de l'un des manchons F<sup>2</sup>, et sur l'extrémité de ce manchon se trouve calée une roue à vis sans fin B<sup>3</sup> (fig. 2), engrenant avec des vis sans fin C<sup>3</sup> et D<sup>3</sup> respectivement, que l'on actionne au moyen de volants à main E<sup>3</sup> et G<sup>3</sup> et d'engrenages coniques F<sup>3</sup> et H<sup>3</sup> respectivement, les volants à main étant calés sur les manchons d'un arbre. Tous ces organes sont supportés par les blocs coulissants D<sup>2</sup>. La rotation du volant à main G<sup>3</sup>, qui fait tourner l'arbre C<sup>2</sup>, permet de monter ou de descendre les supports des électrodes, tandis que le volant à main E<sup>3</sup> produit la rotation des manchons F<sup>2</sup>, G<sup>2</sup>, et permet de modifier, suivant les besoins, l'angle formé par les deux supports, cette modification s'effectuant d'une manière indépendante pour chacun des supports.

Dans les fentes entre les rails J<sup>3</sup>, sont fixées des

charge, ainsi qu'à la force du courant électrique, la fusion s'opère alors immédiatement et la matière fondue peut être retirée, à des intervalles réguliers, par les trous A'.

Si, par contre, il se produit un engorgement du four, le circuit électrique est coupé et les électrodes sont soulevées dans la boîte ; le four est descendu sur les rails F et mis de côté pour subir l'opération du nettoyage, après l'ouverture de son clapet de fond.

La réglabilité des électrodes permet de tenir l'arc voltaïque constamment à l'extrémité inférieure des barres de charbon, et d'obtenir une usure uniforme de ces dernières.

L'air renfermé dans la boîte constitue un agent d'isolation excellent et empêche des courants d'air froid de venir en contact avec les parties chauffées et d'endommager ces dernières, tandis que, d'autre part, aucun échappement de gaz chauds ou nuisibles

dans la chambre dans laquelle le four se trouve monté, ne peut avoir lieu. De plus, l'air renfermé dans la boîte perd son oxygène, et les électrodes sont, par conséquent, moins exposées à l'oxydation.

### 366.646. — Procédé de fabrication de chloroacétanilides

Par MEISTER LUCIUS ET BRUNING

Les méthodes connues jusqu'ici pour la fabrication sur une grande échelle de w-chloroacétanilides (Berichte X, 1377) sont peu appropriées pour plusieurs raisons. D'une part l'emploi sur une grande échelle des matières premières nécessaires rencontrent des difficultés par suite de leurs propriétés désagréables, comme par exemple le chlorure de chloracétyle qui attaque fort la membrane muqueuse et l'anhydride de l'acide phosphorique qui est fort hygroscopique. D'autre part, ces méthodes donnent des rendements qualitatifs et quantitatifs assez insuffisants en w-chloroacétanilide, puisqu'on obtient toujours des produits secondaires, comme la pipérazine et les chlorures d'imides (*Annalen*, 214, 222).

Par la présente invention on obtient le w-chloroacétanilide en faisant réagir l'acide monochloroacétique avec des sels, comme par exemple avec les chlorures des bases primaires d'aniline en présence des chlorures de phosphore ou de chlorure de thionyle, procédé d'après lequel on a l'avantage d'obtenir facilement un rendement de 70-80 0/0 de chloroacétanilide et que le produit de réaction se sépare à l'état pur sous forme d'une poudre cristalline du point de fusion 131-134° C. (Bischoff et Walden donnent le point de fusion de 135,5-134° C., voir *Annalen*, 279, p. 57).

On procède par exemple comme suit :

*Exemple I.*— Dans une chaudière appropriée pourvue d'un agitateur et d'un réfrigérant ascendant on fusionne à environ 100° C., 260 parties de chlorhydrate d'aniline et 200 parties d'acide monochloroacétique, en y faisant couler ensuite peu à peu 100 parties de trichlorure de phosphore. La réaction a lieu avec un fort dégagement d'acide chlorhydrique; elle s'achève dès que ce dégagement diminue et que la masse commence à se solidifier. Il est préférable de continuer à chauffer pendant peu de temps à 140-160 C. et de permettre à la masse de se refroidir. On introduit ensuite le produit de réaction dans de l'eau. La w-chloroacétanilide qui se sépare alors est filtrée et peut être recristallisée de l'alcool.

*Exemple II.* — 260 parties du chlorhydrate d'aniline et 200 parties d'acide monochloroacétique sont fondues à 100-110° C., dans une chaudière décrite dans l'exemple I, en y faisant couler ensuite peu à peu en remuant à 50-60° C., 250 parties de chlorure de thionyle. La réaction est achevée dès que le dégagement de l'acide chlorhydrique diminue. La fusion est traitée ensuite comme dans l'exemple I.

Dans les exemples précédents on peut remplacer le chlorhydrate d'aniline par les quantités équivalentes de sels des homologues d'aniline; en outre, on peut remplacer le trichlorure de phosphore dans l'exemple I par les quantités équivalentes de pentachlorure de phosphore ou d'oxychlorure de phosphore.

La w-chloroacétanilide peut servir à la fabrication de l'indigo synthétique.

### 366.895. — Fabrication perfectionnée de monosilicate de sodium cristallisé

Par WILLIAM BACON

La forme commerciale commune du silicate de soude est, soit une solution fortement visqueuse, soit une masse vitreuse. La première est incommode pour l'usage, l'emmagasinage et le transport, et la dernière est très difficile à dissoudre dans l'eau.

Un monosilicate de sodium cristallin de la composition correspondant à la formule  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , a été produit en tant que curiosité chimique; mais ce composé, qui est bien disposé pour constituer un produit commercial, n'a pas été fait sur une échelle de production industrielle.

Il y a beaucoup de difficulté à obtenir ce monosilicate cristallin par les méthodes ordinaires, parce que le silicate prend facilement l'état colloïdal, ce qui a mis sa production hors de considération industrielle.

D'après la présente invention, on peut obtenir avec succès la cristallisation, par conséquence une production économique et industrielle du sel, si on prend soin que la solution à cristalliser contienne la soude, la silice et l'eau dans la proportion ou presque dans la proportion suivant laquelle ces éléments se présentent dans le monosilicate cristallisé. Si une telle solution est amenée à la cristallisation en masse, par exemple en la remuant jusqu'à ce que la solution devienne opaline, ou suivant une autre manière quelconque convenable connue, elle présente une masse de cristaux qui peut ultérieurement être moulue.

Par exemple, on peut fabriquer le monosilicate de sodium cristallisé précité en chauffant ensemble du carbonate de sodium et de la silice en proportions convenables pour produire une substance de la composition  $\text{Na}^2. \text{SiO}^3$ . Cette substance est soluble dans l'eau, et pour l'obtenir à l'état cristallin il suffit de dissoudre le silicate de sodium dans l'eau et de concentrer la solution par évaporation à la pression atmosphérique ordinaire jusqu'à ce qu'on ait atteint une température de  $104^\circ \text{C}$ . environ; alors en refroidissant et remuant ensuite, on obtient facilement une masse cristalline ayant à peu près la composition  $\text{Na}^2. \text{SiO}. 9\text{H}^2\text{O}$ .

On peut encore fabriquer le monosilicate de sodium cristallisé en chauffant d'abord du carbonate de soude ou de la soude caustique avec un excès de silice, puis en dissolvant le silicate de soude dans l'eau et en ajoutant à la solution une proportion de soude caustique telle que le rapport de la soude à la silice soit celui du monosilicate. On fait cristalliser ensuite ce monosilicate en évaporant la solution comme il a été décrit ci dessus.

Comme les formes commerciales connues de silicate de soude sont obtenues en fondant le carbonate de soude avec un excès de silice, on peut faire partir la fabrication de l'une de ces formes commerciales

Par exemple, on fait couler une quantité connue d'une solution commerciale de silicate de soude ayant une pesanteur spécifique de 1.700 dans une cuve ayant un agitateur et on y ajoute une solution de soude caustique contenant la quantité nécessaire de soude, comme il a été expliqué, et de l'eau en quantité suffisante pour fournir avec celle qui est dans la solution commerciale l'eau de cristallisation qui doit exister dans le produit terminé, le tout étant alors bien mélangé.

Pendant cette opération, il se développe de la chaleur, la masse est ensuite refroidie de la manière connue et on obtient de petits cristaux ou une masse qu'on peut ultérieurement broyer si on le désire.

#### 366.980. — Procédé d'extraction du copal

Par M. ROBERT GROPPER

Jusqu'à présent, on obtient le copal en recueillant les résines qu'on tire des arbres copalifères, ou on le trouve dans la terre sous forme de résine fossile.

Mais les gisements de résine fossile s'épuisent et les arbres copalifères deviennent plus rares, de sorte

qu'il devient de plus en plus difficile de se procurer du copal. Il devient donc nécessaire de trouver d'autres procédés pour s'en procurer. Or, il était inconnu jusqu'à présent qu'on peut extraire du copal, mais par des moyens chimiques seulement, des fruits et de différentes parties de plusieurs arbres copalifères, par exemple du *Tiochilobium verracosum*.

Ce genre de récupération et le procédé d'extraction du copal sont parfaitement nouveaux et font l'objet de cette invention. Pour extraire le copal, on opère de la manière suivante :

Les parties végétales, notamment les fruits, sont fortement séchés, puis broyés et ensuite on les traite dans des appareils d'extraction par les dissolvants. On connaît différents corps volatils ou non volatils, qui constituent des dissolvants du copal. Au besoin, on peut récupérer les dissolvants quand l'extraction est terminée.

Le résidu purifié et séché forme le copal en question.

#### 367.088. — Procédé de fabrication des formiates

NITRITFABRIK GESELLSCHAFT

On obtient du formiate en faisant réagir les uns sur les autres de l'oxyde de carbone et des alcalis caustiques ou des terres alcalines à un excès de pression d'au moins une atmosphère (voir le brevet allemand n° 86.419 en date du 29 décembre 1894). Lorsque, dans le cas de l'emploi d'hydrate de soude par exemple, cette action a lieu à une pression d'environ 6 à 7 atmosphères, l'absorption de l'oxyde de carbone est complète déjà à une température de  $150$  à  $170^\circ \text{C}$ . et s'accomplit commodément dans une durée d'environ six heures.

Dans l'exécution pratique du procédé, on a remarqué que le début de l'absorption est parfois un peu difficile ou que l'absorption se ralentit par moments.

Conformément à la présente invention, on remédie à cet inconvénient et on réalise, avec une sûreté absolue, une absorption d'oxyde de carbone et une formation de formiate débutant et se poursuivant aisément, si l'on a soin, au début ou au cours de la réaction visée, de mettre l'hydrate (par exemple de l'hydrate de soude) en contact avec de l'eau c'est-à-dire en admettant de l'eau à la masse d'hydrate dans l'autoclave où celle-ci est chauffée.

Cette admission d'eau peut s'effectuer, soit en

ajoutant une certaine quantité d'eau à la soude caustique contenue dans l'appareil chauffé, soit en y faisant arriver de la vapeur d'eau, ce qui peut se faire aussi simultanément avec l'arrivée de l'oxyde de carbone.

Il est probable que, dans ces conditions, la température de la soude caustique est élevée, tout au moins par endroits, de telle façon que l'absorption de l'oxyde de carbone s'opère sans difficulté.

Cela expliquerait aussi que l'on peut également, conformément à la présente invention, substituer à l'eau ou à la vapeur d'eau, totalement ou en partie, d'autres agents, par exemple de l'acide formique et de l'acide carbonique qui possèdent une grande affinité à se combiner avec la soude caustique, en donnant lieu à un dégagement de chaleur et à une séparation d'eau. Il est évident que l'on n'emploiera ordinairement que les agents qui ne soient nuisibles ni au produit final, ni à la marche chimique de la réaction, et, à ce point de vue, on peut considérer, en général, l'acide carbonique comme l'agent principal pouvant être substitué à l'eau.

D'une manière générale, il suffit d'employer ces agents en quantités minimales, comme par exemple 1 à 1 1/2 p. 100 d'eau.

L'exemple suivant fera clairement comprendre l'exécution pratique du procédé.

1.000 kilogrammes de soude caustique, contenus dans un autoclave et chauffés le cas échéant, sont arrosés avec 12 à 15 kilogr. d'eau qui est employée à l'état chaud ou peut aussi être utilisée sous la forme de vapeur dirigée sur la soude caustique.

Le gaz oxyde de carbone, qui est admis pendant ou immédiatement après ce traitement à l'eau, entre aussitôt en réaction.

Il est préférable de seconder l'absorption en agitant la masse en réaction.

Il convient de faire arriver le gaz oxyde de carbone dans une mesure déterminant un notable chauffage spontané, afin de produire, en un temps aussi court que possible, de grandes quantités de formiate. Mais il est alors nécessaire de refroidir la masse, de façon que la température ne s'élève pas à la température de décomposition du formiate ou au delà, c'est-à-dire ne dépasse pas sensiblement 200 degrés centigrades.

Le gaz oxyde de carbone peut être admis à froid dans l'autoclave, mais il est préférable de l'admettre à l'état chaud.

Ces opérations doivent être exécutées à un excès de pression minimum d'une atmosphère afin que le

procédé soit applicable industriellement et pour de grandes quantités, avec un rendement aussi complet que possible.

363.957. Leclanché. — Perfectionnements apportés dans la composition d'un vase poreux de piles électriques.

364.069. Winter. — Procédé pour la fabrication d'un succédané de la cire.

364.075. Roland. — Matière élastique analogue au caoutchouc.

363.993. Welke et C<sup>ie</sup>. — Appareil distillatoire.

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

364.419. Surcouf. — Appareil destiné à faire briller la cire sans frotter.

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

364.408. Prache. — Appareil d'évaporation à simple effet autocondenseur par la pression continue de la vapeur.

364.491. Robert. — Appareil à distiller dans le vide à obturation automatique.

366.110. Farbwerke. — Procédé de fabrication d'une matière colorante azoïque appropriée à la préparation de laques.

366.104. United Stroc. — Perfectionnements apportés aux presses à découper particulièrement appropriées au travail des peaux.

366.240. Labour. — Composition pour enveloppes de pneumatiques, semelles de chaussures, etc.

366.460. Ferrier. — Nouveau mode de préparation de savon calcaire léger.

366.447. Compagnie pour l'éclairage des villes. — Condenseur pour la séparation du goudron dans les usines à gaz.

366.454. Nuss. — Citerne-réservoir avec épurateur.

366.457. Lanza. — Système de filtre particulièrement applicable à l'extraction de la stéarine des acides gras en solution sulfo-oléique.

366.372. Rood et Perkins. — Machine à travailler le cuir.

Le directeur-gérant : Bernard TIGNOL

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