

# 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° 206

TOME XVIII

FÉVRIER 1907

### A NOS LECTEURS

Nous sommes heureux de pouvoir annoncer à nos lecteurs que, dès le présent numéro, le supplément sera doublé. Nous avons chargé un très ancien collaborateur de ce journal, M. J. Desalme, de réunir et d'analyser les documents originaux de manière à donner chaque mois :

1° Un compte rendu des séances des principales sociétés savantes d'Europe ;

2° Une analyse des principaux brevets allemands qui ne sont délivrés, comme chacun sait, qu'après un examen assez sévère des demandes.

Nous pensons que ces nouvelles informations seront goûtées de nos lecteurs. Nous les prions instamment de nous communiquer leurs observations dont nous ne manquerons pas de tenir compte, dans une aussi large mesure que possible.

CH. COFFIGNIER.

### La saponification au moyen des ferments

Une méthode nouvelle, basée sur la possibilité de saponifier les huiles au moyen de ferments appro-

priés paraît être appelée à transformer radicalement l'industrie de la savonnerie en lui permettant de réaliser des bénéfices importants par l'augmentation de valeur de son rendement, et, dans une certaine mesure, par la diminution de ses frais généraux. Elle se caractérise essentiellement, au point de vue chimique, par la substitution de la lipolyse à l'hydrolyse actuellement employée dans toutes les usines.

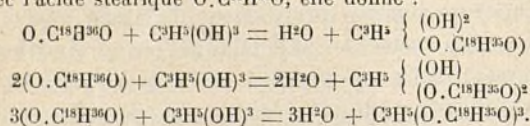
D'après les travaux de Chevreul, il faut considérer tous les corps gras, qu'ils soient d'origine végétale ou animale, comme des mélanges en proportions variables d'éthers glycériques dérivant d'acides de la série grasse (palmitique, oléique, margarique, etc.), et admettre que, vis-à-vis des acides gras, la glycérine y joue le rôle d'une base, ce qui leur confère une analogie complète avec les sels métalliques. Quant à la glycérine, il faut la considérer à son tour comme un alcool triatomique,  $C^3H^3(OH)^3$ . En présence des alcalis ou des oxydes métalliques, les éthers glycériques se décomposent (saponification), la glycérine est libérée, et les acides gras entrent dans une combinaison nouvelle avec une base pour former des sels, ou *savons*, solubles si elle est alcaline, insolubles si elle est terreuse ou métallique. La



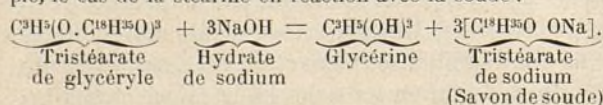
saponification n'est donc pas autre chose qu'une double décomposition par l'effet de laquelle la glycérine est mise en liberté, tandis que les acides gras, attaqués par une lessive alcaline, se combinent avec elle pour former des sels (1). Elle s'opère par fixation des éléments de l'eau, et elle est inverse de l'éthérification de la glycérine : elle s'effectue aisément pour les composés renfermant un acide gras volatil, avec plus de difficulté pour les composés renfermant un acide fixe.

Si l'on se borne à considérer le rôle en soi de l'alcali, on peut dire que celui-ci ne sert qu'à dissocier l'éther glycérique, c'est-à-dire à séparer les acides gras de leur base primitive : il est donc possible de le faire varier dans sa nature en employant indifféremment telle ou telle substance alcaline, ou même de le supprimer tout à fait, si, par un artifice quelconque, on parvient à se passer de lui tout en obtenant la dissociation cherchée. En d'autres termes, il n'a qu'une action purement secondaire et constitue uniquement un moyen qu'il est loisible de ne pas faire intervenir. De fait, il existe de nombreux procédés usuels qui mettent en œuvre, les uns des bases alcalines, soude ou potasse (c'est le cas ordinaire en savonnerie), d'autres la chaux, la magnésie ou l'acide sulfurique (stéarinerie), d'autres l'ammoniaque, d'autres enfin l'eau sous pression et à la température de + 220, ou la vapeur d'eau surchauffée à + 300 : c'est ainsi qu'opèrent certaines usines anglaises. Ce dernier procédé est, théoriquement, le plus simple : on peut le résumer en disant que, par lui, le corps gras (qu'il faut considérer toujours comme un éther glycérique) fixe trois molécules

(1) Du fait que la glycérine est un alcool triatomique, il résulte tout naturellement qu'elle peut former avec les acides monobasiques trois éthers neutres, avec élimination de 1, 2 ou 3 molécules d'eau. C'est ainsi que, par exemple, avec l'acide stéarique  $\text{O.C}^{18}\text{H}^{36}\text{O}$ , elle donne :



Il vient ainsi trois éthers neutres, mono =, di = et tristéarine. De même, les acides oléique, butyrique, margarine, donnent trois oléines, trois butyrines, et trois margarines. Les corps gras neutres renferment ordinairement les éthers contenant trois molécules d'acide, comme la tristéarine, ou mieux le tristéarate de glycérile,  $\text{C}^3\text{H}_5(\text{OC}^{18}\text{H}^{36}\text{O})^3$ . L'équation indiquant, en la résumant, la théorie de la saponification s'écrit simplement, si l'on considère, par exemple, le cas de la stéarine en réaction avec la soude :



d'eau, et se dissocie en une molécule de glycérine (possédant trois fois la fonction alcool) et trois molécules d'acides gras (1).

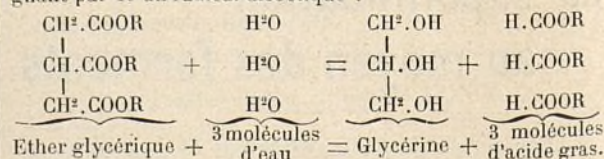
C'est là, en somme, une des modalités du phénomène général désigné sous le nom d'hydrolyse, et qui consiste en ce fait que l'eau, agissant sur un corps, dans certaines conditions déterminées de température et de pression, en produit le dédoublement, en même temps qu'elle lui cède une partie de ses éléments. Quand un phénomène identique se produit, non plus sous l'action de l'eau et sous pression élevée, mais à l'air libre et sous la seule influence d'un ferment, il prend le nom de lipolyse.

C'est l'application industrielle de la lipolyse qui caractérise le nouveau procédé de travail offert à l'attention des savonniers.

Au moment de la germination d'une graine, toutes les réserves alimentaires qu'elle contient, l'amidon et l'aleurone, aussi bien que les graisses dans les plantes oléagineuses, subissent une série de transformations chimiques qui ont pour résultat de les faire passer à l'état soluble, de façon à les rendre assimilables ; cette transformation a lieu suivant un mécanisme complexe qu'ont fait connaître les travaux récents de Green et Siegmund, d'abord, puis de Nicloux, Urbain, Lançon et Perruchon ; spécialement le dédoublement des graisses s'opère par l'action d'un ferment spécial, le cytoplasma, qui est la partie comprise entre la membrane enveloppante et le noyau des cellules de l'albumen : on le rencontre surtout en quantités importantes dans la graine du ricin. Ce cytoplasma, qui a été isolé par Nicloux et dont l'action spéciale est aujourd'hui pleinement élucidée, paraît jouer le rôle de ferment lipolysateur par rapport aux corps gras inclus dans les cellules.

De cette découverte théorique, une application pratique importante est immédiatement sortie, qui permet de séparer à l'air libre, à froid, et sans le secours des alcalis caustiques, la glycérine des corps gras ; on obtient ainsi, en une seule opération, une glycérine pure et assez concentrée. La méthode présente,

(1) La réaction peut s'écrire schématiquement en désignant par R un radical alcoolique :





d'ailleurs, quelques points d'analogie avec le procédé dont se servent les stéariniers, et qui consiste à traiter les huiles par l'acide sulfurique au lieu de faire directement le savon. MM. Nicloux d'abord, puis Urbain, Perruchon et Lauçon d'autre part, Connstein, Hoyer et Wartemberg de l'autre en ont étudié toutes les phases et l'ont pratiquement mise au point.

Tout d'abord, ils ont élucidé le mécanisme chimique de la germination. La fermentation des matières albuminoïdes s'accompagne d'un dégagement d'acide carbonique, de la libération d'une certaine quantité d'azote, et de la formation d'acides amidés : la lipolyse est fonction de ces trois ordres de phénomènes secondaires, et son activité dépend des équilibres relatifs de leur production. MM. Green et Sigmand avaient affirmé qu'en broyant des graines oléagineuses avec de l'eau, il se produit graduellement, sous l'action du ferment lipolysateur, une réaction acide de nature à entraver et même à paralyser la lipolyse produite : MM. Connstein, Hoyer et Wartemberg ont établi, par contre, qu'on observe une production d'acides gras d'abord lente, puis brusquement rapide, et ils ont montré que le ferment n'agit avec toute sa force qu'en milieu acide : c'est la raison pour laquelle son action, d'abord lente, s'accélère tout à coup quand le liquide s'acidifie. Ils diffèrent donc, sur ce point, de doctrine avec MM. Green et Sigmand, et proposent d'ajouter dans la pratique le mélange primitif d'une certaine quantité d'acide (acétique de préférence), ou d'un sel acide, de façon à modifier le processus normal de la lipolyse ; ainsi, au bout de quelques heures, on trouve déjà des quantités d'acides gras de dédoublement égales à celles qui, normalement, ne sont obtenues qu'après plusieurs jours.

Cette théorie de la graine-ferment une fois posée, à la suite de travaux dont il serait trop long de donner le détail, il était logique d'étudier son application généralisée. C'est ce qu'ont fait MM. Connstein, Hoyer et Wartemberg qui ont trouvé que le dédoublement des glycérides est produit sans aucune différence lorsque la graisse employée est de même nature que celle que contiennent les graines ou lorsqu'elle est de nature différente. Ils ont traité ainsi, de façon à les lipolyser, des huiles de coton, des beurres de coco et de karité, des suifs, des huiles de poisson, etc., et obtenu dans tous les cas des résultats positifs.

Les graines-ferments les plus favorables paraissent être celles des Euphorbiacées, et spécialement celles des ricins. M. Nicloux a isolé leur cytoplasma et

prouvé qu'on peut se servir avantageusement des tourteaux obtenus par leur décortication suivie de dégraissage soit par expression à froid soit par lixiviation au moyen du sulfure ou du tétrachlorure de carbone. Le fait que ces tourteaux conservent leur action dédoublante montre bien que le principe actif des graines n'est pas un ferment véritable, et que son action sur les glycérides ne peut pas être reportée à des microorganismes figurés : il doit être, d'après M. Ferdinand Jean, une diastase hydrolysante ; mais c'est là une opinion que l'on ne peut admettre comme absolue, car certains corps organisés interviennent peut-être au principe et dans le cours des réactions. C'est, du reste, un point obscur qui n'a pas encore été élucidé.

Quelle que soit, du reste, la nature exacte du principe lipolysant des tourteaux de ricin, il faut noter que la facilité avec laquelle les glycérides se dédoublent est directement proportionnelle à l'élévation de leur poids moléculaire. Ceci indique que le rendement est meilleur avec certaines graisses qu'avec d'autres, et suffit à fixer les cas où l'on a intérêt à appliquer la méthode lipolytique et à la préparer aux méthodes usuelles.

On lui a fait — industriellement — des objections dont deux doivent surtout être retenues. La première, c'est que le traitement de grandes quantités d'huile est rendu difficile par des fermentations secondaires complexes s'établissant dans les émulsions de graines qui sont très altérables, mais, comme les frais de l'installation matérielle sont minimes, rien, au point de vue économique, n'empêche de recourir à des opérations multiples dans tous les cas où il y aurait inconvénient à opérer en masse. La seconde objection soulevée porte sur ce fait que l'acide employé, bien qu'il ne le soit qu'en faibles quantités, passe presque tout entier dans la glycérine avec les produits de peptonisation des graines : dès lors, s'il faut recourir à une distillation de la glycérine on voit mal l'avantage qu'il y a à ne pas s'en tenir à la simple déglycération en autoclave, d'après la méthode anglaise, qui ne revient pas à plus de 6 francs par 100 kilogrammes. Mais les brevets récents de M. Nicloux sont venus apporter à cette critique une réfutation concluante, puisqu'ils donnent le moyen d'opérer dès l'origine en milieu neutre, et d'ajouter, au mélange formé des tourteaux ou du cytoplasma et du corps gras, une solution saturée rigoureusement neutre de sulfate de chaux tenant en dissolution une petite quantité (5 pour 1000 au maximum) de sulfate de magnésie également neutre. On conduit l'opéra-



tion avec tout autant de facilité qu'en ajoutant de l'eau acidifiée, le dédoublement s'effectue de façon parfaitement régulière, et, de plus, les sels neutres apparaissent comme de remarquables activateurs : ils amènent le rendement de la saponification à un pourcentage supérieur à celui que donne le travail en milieu acide.

Le procédé par lipolyse est donc aujourd'hui connu dans ses grandes lignes et dans son mécanisme, sinon dans son principe : mais, si des travaux théoriques restent à faire pour établir la nature exacte du ferment qui produit la saponification, la méthode peut être considérée comme complète et comme industrielle au point.

A cause du prix élevé de la glycérine, la savonnerie ne peut manquer de trouver d'importants avantages à déglycériner les huiles qu'elle met en œuvre, et à s'attacher à la saponification des acides gras par les alcalis carbonatés qui sont de faible valeur tandis que les alcalis caustiques sont coûteux. La lipolyse lui donne le moyen de le faire dans d'excellentes conditions : elle n'exige pour être menée à bien que de l'eau, des alcalis et des tourteaux de ricin qui sont un sous-produit agricole à très bon marché. Les réactions lipolytiques s'opèrent à la température ordinaire, ce qui supprime les dépenses de combustible, et sans outillage spécial, ce qui diminue grandement les frais de premier établissement et d'amortissement du capital engagé. Par elles, les produits terminaux sont de qualité supérieure et beaucoup plus faciles à traiter pour l'obtention de la stéarine, d'une oléine blonde, et surtout de la glycérine qu'une simple décantation permet de recueillir immédiatement, sans concentration, à un titre de 40 à 50 pour 100.

Il est donc permis de dire que l'industrie se trouve dotée d'une méthode nouvelle féconde en résultats brillants.

Elle sera perfectionnée bien vite, si, comme tout autorise à le croire, elle donne aux usines qui l'adopteront des rendements rémunérateurs : il est dans l'ordre des choses probables qu'une spécialisation interviendra pour produire le cytoplasma et pour accroître sa puissance lipolysatrice : sans rien préjuger de sa constitution biochimique, il semble qu'il doive apparaître alors comme une diastase et peut-être comme une sorte de levûre par quoi la saponification des graisses sera logiquement obtenue.

Ce ne sera pas un faible sujet d'étonnement que de voir les savonneries de demain ajouter un microscope à l'outillage des laboratoires d'analyse chimique qui guident seuls leur fabrication actuelle.

FRANCIS MARRE,  
Expert chimiste  
près la Cour d'appel de Paris  
et le Tribunal civil de la Seine

## Extraction de l'huile des grignons d'olives par le sulfure de carbone et par le tétrachlorure de carbone (1).

Les grignons d'olives sont les résidus d'olives broyées dont on a extrait l'huile par pressurage au moyen de presses plus ou moins appropriées. Ils sont d'autant plus riches en huile que l'outillage employé pour son extraction est moins perfectionné. Quand on se sert de presses hydrauliques à grand travail, comme celles qui fonctionnent dans le Midi de la France, les grignons ne retiennent guère que 10 0/0 d'huile. En Italie, ils en renferment 10 à 12 0/0 ; à Tunis 12 à 13 0/0. En Espagne, leur teneur en huile varie de 12 0/0 dans le Nord à 13-16 0/0 dans le Midi.

L'huile contenue dans les grignons frais, venant de la presse, a une acidité qui varie de 1 à 2 0/0 au maximum. Mais, dès que ces résidus sont abandonnés à eux-mêmes à l'air libre pendant quelques jours, leur huile devient de plus en plus acide, perd de sa valeur et finalement elle devient même invendable.

On extrait l'huile des grignons par les dissolvants. A cet effet, on a installé de grandes usines dans les centres de production d'olives, qui emploient des dissolvants appropriés, tels que l'éther, la benzine et surtout le sulfure de carbone. Malheureusement tous ces dissolvants sont très inflammables et présentent, en outre, le grave inconvénient de laisser des traces dans l'huile fabriquée.

Les vapeurs du sulfure de carbone s'enflamment à la température de 149°. Le mélange de sulfure de carbone et d'oxygène prend feu avec une extrême facilité et détermine alors une explosion. Le même phénomène se produit, quoique avec moins d'intensité, pour le mélange d'un volume de sulfure de carbone et de 15 volumes d'air. De plus, le sulfure de

(1) Rapport présenté par le Dr Jurgensen au Congrès international de Chimie appliquée à Rome.



carbone est toxique et empoisonne les ouvriers qui sont obligés de le respirer.

La benzine et l'éther sont également très inflammables.

Les grandes fabriques qui se livrent à l'extraction de l'huile des grignons sont obligées de faire des approvisionnements considérables de ces résidus et de les conserver en tas ou dans des fosses, afin de les soustraire le mieux possible au contact de l'air. On les lave parfois à l'eau de mer. Lorsqu'ils sont conservés dans des fosses, elles s'échauffent rapidement et entrent en fermentation. Pendant ce temps leur acidité se développe considérablement.

Quoi qu'il en soit, ces fabriques n'en obtiennent jamais une huile neutre, comme celle extraite par la pression ; par suite, cette huile est impropre à l'ensilage de la laine, au graissage des machines, notamment des machines marines. Elle est bonne tout au plus pour la savonnerie. Or, la différence de prix entre les deux sortes d'huiles est très grande. Les huiles neutres sont vendues couramment 65 francs sur les lieux de production, tandis que les huiles acides ne trouvent pas toujours acquéreur à 45 fr.

Les grandes usines ont, en outre, de gros frais résultant de l'approvisionnement, des manipulations et du transport des matières premières, etc. ; ces frais s'élèvent souvent à plus de 33 0/0 de la valeur des grignons ; les frais généraux sont également importants, vu qu'on ne travaille qu'une partie de l'année.

Le producteur de grignons qui possède une huilerie d'une certaine importance aurait donc tout intérêt à traiter lui-même ces résidus. Il y gagnerait parfois plus que sur les huiles neutres qu'il fabrique avec ses presses ; mais pour cela il a besoin d'un appareil facile à conduire, facile à alimenter de dissolvant et lui offrant toute sécurité à tous les points de vue.

Le tétrachlorure de carbone, découvert par Regnault et Dumas, est un dissolvant inexplosible, inflammable ; il est donc appelé à remplacer tous les autres dissolvants. Malheureusement, jusqu'en ces dernières années, son prix élevé constituait un obstacle à son application dans l'industrie ; on a reconnu également qu'il exige l'emploi d'un appareil de construction spéciale. Mais grâce à la nouvelle méthode de fabrication par voie électrochimique, le tétrachlorure est produit actuellement à un état chimiquement pur et vendu à un prix très abordable.

Indépendamment de l'extraction de l'huile, ce dissolvant se recommande encore pour l'extraction de

la matière grasse des déchets de viande et des os. La graisse extraite par le tétrachlorure a une belle couleur blanche, elle est inodore et vaut de 5 à 6 francs de plus par 100 kg. Quand elle est extraite au moyen de la benzine, elle conserve toujours l'odeur de ce dissolvant ; elle contient, en outre, certains produits de décomposition qui donnent au suif d'os une mauvaise odeur.

Les os extraits à basse température au moyen du tétrachlorure de carbone conviennent très bien aux fabriques de colle, qui en obtiennent un rendement élevé de colle d'excellente qualité.

A tous ces avantages vient s'ajouter celui qui résulte de la différence des primes d'assurance qui sont peu élevées pour les usines qui emploient le tétrachlorure. Par suite de l'inflammabilité de ce dissolvant, les appareils d'extraction peuvent être installés n'importe où dans l'usine existante. Cet avantage est très appréciable quand il s'agit de mettre en œuvre des matières qui, comme les grignons, sont exposées à se détériorer par la fermentation.

Comme nous le disions plus haut, l'huile extraite des grignons frais (sortant de la presse) a une acidité de 1-2 0/0 et est considérée comme huile lampante, neutre.

Paul Bernard, à Arras, a construit un appareil d'extraction qui réunit toutes les conditions requises par le tétrachlorure de carbone. Cet appareil fonctionne déjà depuis plus d'un an.

Les résultats qu'il a fournis dans l'extraction de l'huile des grignons sont excellents. Il est construit en trois types dont le plus petit, plus spécialement destiné aux petits fabricants d'huile d'olive, peut mettre en œuvre 6.000 kg. de grignons par 24 heures ; les autres types peuvent mettre en œuvre 9.000 et 16.000 kgs en 24 heures. La principale caractéristique de cet appareil, appelé *Novo*, consiste dans la continuité de la circulation du dissolvant à travers ses organes, tandis que dans les autres appareils construits jusqu'alors la circulation est intermittente. Cet appareil est entièrement en fer et ne porte pas de revêtement de plomb à l'intérieur ; malgré cela, l'inspection la plus minutieuse à laquelle il a été soumis à plusieurs reprises, n'a révélé aucune détérioration qui pût être attribuée au tétrachlorure.

Calculons maintenant le bénéfice que le fabricant d'huile d'olives peut réaliser en installant, à côté de son outillage habituel, un appareil *Novo* pour extraire lui-même l'huile des grignons. Nous prendrons comme exemple, un appareil *Novo* à deux extracteurs pouvant mettre en œuvre 16.000 kg. de gri-



gnons par 24 heures. Comme la fabrication de l'huile dure environ 100 jours par an, le fabricant travaillerait donc au total 16.000 tonnes de grignons. La quantité d'huile qu'il produira, en se basant sur un rendement de 100,0, sera de 160.000 kg., et cette huile sera de l'huile lampante vendue 65 fr. = 104.000 fr.

#### Dépenses.

1 <sup>o</sup> Matières premières (c'est-à-dire prix de vente des grignons) à 25 francs la tonne = 16.000 tonnes. . . . .	40.000 fr.
2 <sup>o</sup> Ouvriers . . . . .	2.600 —
3 <sup>o</sup> Pertes de dissolvant, environ 2 litres 500 = 4 kg. par tonne, soit 6.400 kg. à 80 francs rendu à l'usine. . . . .	5.120 —
4 <sup>o</sup> Imprévu . . . . .	2.000 —
Dépenses totales. . . . .	49.720 fr.

Comme les recettes s'élèvent à 104.000 francs, il reste un solde de 54.280 francs dont il faut retrancher encore les frais d'amortissement, les frais généraux, les intérêts du capital, les frais d'entretien. Mais, comme l'appareil n'a travaillé que 100 jours, il peut servir le reste de l'année à l'extraction de graines oléagineuses, de tourteaux, de suif, d'os, qui laissera également un bénéfice.

La perte de dissolvant est l'objet d'un compte très important dans l'industrie des corps gras. Comme nous l'avons dit plus haut, la perte de tétrachlorure ne dépasse pas 4 kg. par tonne de grignons, soit à peu près 0,5-0,6 0/0 du dissolvant employé. Pour le sulfure de carbone, la perte est beaucoup plus élevée; elle n'est pas moindre de 7,5 à 10 kg. par tonne. Les frais de fabrication sont les mêmes dans les deux cas; mais, l'huile obtenue au moyen du sulfure de carbone vaut 20 francs de moins par 100 kg., que celle extraite des grignons frais au moyen du tétrachlorure (Le rapporteur soumet au Congrès deux échantillons d'huiles: dont l'un, extrait au moyen du sulfure de carbone, dégage l'odeur caractéristique de ce dissolvant, tandis que l'autre extrait au moyen du tétrachlorure est inodore et de belle couleur vert clair).

Au Congrès international de Chimie appliquée qui s'est tenu à Paris en 1900, nous avons parlé de l'utilisation des grignons épuisés par un dissolvant; ces résidus peuvent être soumis à la distillation sèche et fournissent alors les mêmes produits que ceux que l'on retire du bois. Il est intéressant de constater que les grignons extraits au moyen du tétrachlorure donnent par distillation sèche un rendement plus élevé en produits secondaires que ceux traités par le

sulfure de carbone. Nous avons remarqué que dans la distillation sèche l'azote contenu dans la pulpe des grignons se combinait avec le soufre et formait avec lui du sulfate d'ammoniaque dont nous avons trouvé de petites quantités à l'état cristallisé, en concentrant l'esprit de bois obtenu.

Nous terminons en rappelant les grands avantages que présenterait l'installation d'appareils à distiller le bois dans les fabriques d'huile de grignons d'olives qui emploient le tétrachlorure de carbone; la distillation sèche des grignons épuisés constituerait certainement le meilleur mode d'utilisation qu'on puisse trouver pour ces résidus.

J. FRITSCH

#### ERRATA

Une erreur d'impression qui s'est glissée dans notre article de janvier sur les Fours mécaniques nous a fait dire, page 13, colonne 1, « Four Pipercant » alors que c'est « Four Pipereaut » qu'il faut lire.

L. P.

### LE ROUGE D'ANDRINOPE

Le rouge d'Andrinople est un chromate basique de plomb, dont la nuance est relevée par une très faible quantité d'éosinate de plomb. Nous avons dosé, dans un produit venant d'Angleterre, l'acide chromique et le plomb et nous avons trouvé 14,06 0/0 d'acide chromique correspondant à 59,20 0/0 du chromate de plomb. La quantité de plomb total permettait d'assigner à la couleur la composition suivante:

Chromate de plomb. . .	CO <sup>+</sup> Pb.	59,20
Oxyde de plomb. . .	PbO.	40,65

La couleur est donc bien un chromate de plomb basique CrO<sup>+</sup>Pb.Pb.O. On peut obtenir ce chromate basique, d'un beau rouge cinabre, en versant une solution de nitrate de plomb dans une solution de chromate de potasse contenant un excès d'alcali.

Liebig et Wohler l'ont préparé par voie sèche en projetant du chromate de plomb dans du nitrate de potasse fondu au rouge. Il se dégage de l'acide nitrique. On arrête l'opération avant que tout le nitre soit décomposé. Le chromate basique est au fond, on sépare le sel fondu par décantation et on lave le rouge rapidement.

Rosenfield précipite ce rouge en ajoutant de l'eau à un mélange intime de deux molécules d'oxyde de plomb et de 1 molécule de chromate de potasse.

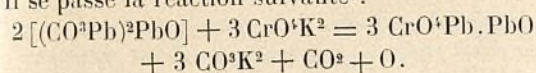


Prinvault remplace l'oxyde de plomb par du carbonate de plomb et dissout le chromate de potasse dans 50 parties d'eau. En faisant bouillir, il obtient un sel violet (plus basique). Traité par un acide étendu il se convertit en rouge de chrome (1).

Nous avons employé la céruse, sans observer le sel violet de Prinvault:

	1	2	3
Céruse. . . . .	1 partie	2 parties	3 partis.
Chromate de potasse. . . . .	1 »	1 »	1 »

Il se passe la réaction suivante :



Ce qui nous a fait adopter les proportions suivantes pour la préparation du rouge d'Andrinople :

Chromate de potasse . . . . .	500
Céruse. . . . .	1325

Après ébullition, la poudre rouge qui se dépose est lavée à l'eau. On ajoute une très faible quantité d'éosine qu'on précipite par l'acétate de plomb.

On obtient de cette façon un rouge analogue au rouge d'Andrinople fabriqué en Angleterre, mais son prix de revient est tel qu'il est bien difficile de lutter avec le produit anglais vendu à un prix très bas.

On consomme encore d'assez sérieuses quantités de rouge d'Andrinople, principalement dans la fabrication des papiers peints.

CH. COFFIGNIER.

## LES EXPLOSIFS AU PORTUGAL

Par EUGÈNE ACKERMANN

En 1889 le capitaine d'artillerie Barreto, aujourd'hui lieutenant-colonel et directeur de la fabrique de Xellas, fut chargé par le commandant général de l'artillerie Pacheco d'étudier la fabrication d'une poudre sans fumée destinée au chargement des armes portatives et des bouches à feu. En 1894 alors que la majeure partie des pays n'avaient pas de poudre sans fumée on se contentait d'acheter les brevets pris par Nobel dans les divers pays, Barreto était arrivé à obtenir un produit supérieur aux explosifs similaires, la ballistite et la cordite anglaises. Même plus tard en 1904, l'« Explosives Committee » a abaissé la teneur de la nitroglycérine de

(1) Société industrielle de Rouen, 1875.

sa cordite pour obtenir le même dosage que le produit portugais.

Actuellement la poudre Barreto s'emploie pour le chargement des fusils k. 8 m. de la carabine de 6 mm. 5 et des bouches à feu Krupp à tir rapide de 7 cm. 5 et 15 cm.

Coupée en parallélipipèdes de 2 mm.  $\times$  2 mm.  $\times$  0 mm. 5 on obtient avec elle une vitesse de 700 pour le fusil k. 8 m. avec une pression égale à celle que donnerait, pour 532 m., 4,5 gr. de poudre noire étrangère qui autrefois servait au chargement de ce fusil. Une charge de 2 gr. 1 de cette même poudre Barreto dans la carabine Manlicher fournit, avec moins de pression, une vitesse de 600 m. obtenue avec 3 gr. de poudre nitrocellulosée Schwab que l'on employait primitivement pour le chargement de cette arme.

La poudre en bobèches de 75 mm. de diamètre extérieur, de 25 mm. de diamètre de découpe centrale et de 1 mm. 2 d'épaisseur, destinée aux pièces Krupp de 7 cm. 5 donne une vitesse de 500 m. avec une charge de 480 gr.

Les bouches à feu de 15 cm. de tir rapide sont chargées avec 7 kgr. de poudre cylindrique perforée de 12 mm. de haut, de 5 mm. de diamètre intérieur et 10 mm. de diamètre extérieur et donnent une vitesse de 600 m.

En ce moment on étudie une autre poudre cylindrique perforée de très petit diamètre pour le nouveau fusil Mauser ainsi que pour les pièces d'artillerie de campagne Schneider-Canet dont va être doté le Portugal. Dans ces poudres on réduit la teneur en nitroglycérine.

C'est en 1898 que commencèrent les travaux pour la construction de la poudrerie de Xellas. La force motrice employée aux ateliers est l'électricité produite à distance par une machine à vapeur Sulzer, type suisse, mais les machines des ateliers sont d'origine allemande.

L'établissement peut fournir annuellement 30 t. de poudre nitroglycérique et 40 t. de nitrocellulose.

La préparation préliminaire ainsi que le lavage du coton et la nitration s'effectuent de la façon usuelle.

Dans la même fabrique on opère aussi le chargement des capsules et cartouches pour armes portatives.

Je rappelle que les autres poudreries du Portugal sont ; la fabrique de poudre noire de Barcarena qui travaille pour la guerre, la marine et le commerce, la fabrique de poudre d'Almada qui est purement



commerciale et la fabrique de dynamite de Trafaria où l'on opère d'après les brevets de Nobel. A Trafaria on fabrique également des amorces.

En 1905 l'administration militaire avait insisté sur la nécessité de fabriquer à l'arsenal de l'armée les projectiles modernes, afin d'éviter d'être tributaire de l'étranger. Une commission d'officiers alla étudier les fabriques les plus importantes de France, d'Allemagne, d'Autriche et de Suisse. Elle se prononça en faveur du procédé de fabrication Heinrich Ehrhardt employé par la « Rheinische Metallwaren und Maschinenfabrik » de Dusseldorf. Dans ce procédé on part d'un prisme en acier que l'on chauffe au rouge-cerise et que l'on soumet à l'action d'une forte pression hydraulique. En une seule opération le métal est soumis à l'action d'une matrice et d'un poinçon et on obtient la forme définitive. Ce procédé communique à l'acier une qualité supérieure qui se manifeste par un accroissement de résistance et par la possibilité de donner une épaisseur moindre à la paroi. Il en résulte que la sécurité du projectile augmente en ce sens qu'il est moins exposé à éclater à l'intérieur de la bouche à feu. En outre l'épaisseur des parois étant réduite, on peut y loger d'autant plus de balles.

Le ministère de la guerre portugais avait déjà fait venir une partie des machines et se proposait de fabriquer dès 1906 les projectiles aux nouveaux ateliers de l'arsenal à Braço de Prata. On devait commencer par y faire les munitions pour toutes les bouches à feu jusqu'au calibre de 15 cm., mais la situation financière du pays qui n'a jamais été bien bonne n'a pas permis jusqu'à présent de réaliser ces projets.

Je dirai à ce sujet qu'il y a peu de temps des ingénieurs civils portugais avaient fait un projet similaire. Il s'agissait de fabriquer des projectiles pour le compte de la marine portugaise, mais on a reconnu que cela coûterait infiniment plus cher que de les faire venir de l'étranger. D'autant plus qu'au Portugal on ne fabrique ni acier, ni laiton et que l'on est obligé de faire venir les matières premières de l'étranger. Malgré cela il est bien possible que d'ici quelque temps on fabrique les projectiles de l'artillerie au Portugal même (Cela dépend surtout du retour au pouvoir de certains personnages).

L'armement comporte des canons des systèmes Krupp et Schneider-Canet pour l'artillerie, des fusils Kropatchek et Mauser modifié pour l'infanterie des carabines Kropatchek et Mannlicher pour la cavalerie.

Le détonateur employé pour les capsules des armes portugaises à la composition suivante :

Fulminate de mercure . . .	0 kgr. 0637
Chlorate de potasse . . .	0 0637
Sulfure d'antimoine . . .	0 0425

Pour les amorces à frottement en cuivre on emploie 1/2 p. de chlorate de potasse et 2/3 p. de sulfure d'antimoine, tandis que pour celles en carton on emploie 6 p. de chlorate de potasse pour 6 p. de sulfure d'antimoine.

EUG. ACKERMANN.

## REVUE

### DES PÉRIODIQUES FRANÇAIS & ÉTRANGERS

**Etude de quelques siliciures de cuivre industriels,**  
par M. EN. VIGOUROUX (*Bull. Soc. Chim.*, t. XXXV, p. 1233, 1906).

Polémique entre l'auteur et M. P. Lebeau, au sujet des formules  $\text{SiCu}^2$  et  $\text{SiCu}^4$  pour exprimer la limite de combinaison du cuivre et du silicium.

CH. C.

**Sur la distribution du phosphore dans les aliments,**  
par M. BALLAND (*Journal de Pharmacie et de Chimie*, janvier 1907, p. 9).

Le dosage du phosphore a été opéré sur les produits naturels ou desséchés à l'étuve. Dans les blés il y a de 0,65 à 1,41 0/0 de phosphore exprimé en anhydride phosphorique; il y a moins de phosphore dans les farines de premier jet, le maximum se trouve dans les sons. Conclusion : ne pas blutter les farines d'une façon exagérée. Les carottes, choux, navets, oignons, contiennent 0 g. 10 de  $\text{P}_2\text{O}_5$ , les truffes 0,50, les haricots et les lentilles 1,33, les fèves 1,45. Dans les fruits ordinaires, la teneur est inférieure à 0,10, dans les figues et les dattes 0,30 et dans les amandes et noisettes sèches 0,90. La moyenne, dans les viandes, ne dépasse pas 0,45, dans les poissons 0,60. Le Brie accuse 0,78, le Hollande 1,62 et le gruyère 1,81. Dans l'œuf de poule 0,26 dont 0,015 seulement pour le blanc.

CH. C.

**Etude de quelques copals d'Amérique,** par M. CH. COFFIGNIER (*Bull. Soc. Chim.*, t. XXXV, 1906, p. 1143).

Description de trois variétés : Demerara, Colombie et Brésil; action des principaux dissolvants. Le copal de Demerara, très semblable à celui de Madagascar, peut en être différencié facilement. Il prend à la pulvérisation une odeur caractéristique d'acide valérianique. Attaqué par



l'analine, il laisse un insoluble de 82,20 0/0 et celui de Madagascar 26,10 0/0 seulement.

CH. C.

**La pasteurisation de la bière**, par M. FERNBACH (*Annales de la Brasserie et de la distillerie*, décembre 1906, p. 538).

Examen des divers moyens : chauffage simple (pasteurisation) ; chauffages successifs (stérilisation fractionnée). Considération sur les températures nécessaires, variables avec la composition des bières (températures d'autant plus basses que la bière tient plus d'alcool, d'acide carbonique et de houblon.

CH. C.

**Contribution à l'étude des composés organo-magnésiens**, par M. A. REYCHLER (*Bulletin de la Société chimique de Belgique*, août et septembre 1906).

Série de recherches sur ces composés si importants au point de vue théorique.

CH. C.

**Sur le dosage volumétrique du mercure**, par E. RUFF (*Deutsch. Chem. Gesell. Ber.* 39, 3702).

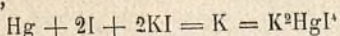
Ce procédé est basé sur les réactions suivantes :

Le mercure est précipité de ses solutions alcalines par la formaldéhyde ; le métal obtenu traité par un excès de solution d'iode N/10 est transformé en iodure mercurique ; l'excès d'iode est titré par l'hyposulfite.

Voici la marche du dosage : environ 0 gr. 2 du sel mercurique, dans 25 à 50 cc. d'eau sont décomposés par l'iode de potassium ajouté en excès jusqu'à redissolution du précipité. On alcalinise alors par la potasse ou la soude caustique et l'on ajoute 2 à 3 cc. d'aldéhyde formique à 40 0/0 préalablement diluée par 10 cc. d'eau.

Après une demi-minute on acidule par l'acide acétique et on ajoute un excès d'une solution d'iode N/10.

Après disparition du métal, on titre l'excès d'iode par l'hyposulfite,



0 gr. 01002 de mercure correspondent à 1 cc. de solution décimale d'iode.

Dans le cas de sel mercurieux, il faut le transformer en sel au maximum, par oxydation.

Par le dosage du cyanure mercurique on doit ajouter un peu d'acide sulfurique dans la liqueur provenant de la dissolution du mercure dans la solution d'iode, afin d'éviter la formation d'iodure de cyanogène.

J. D.

**Dosage de l'acide picrique**, par E. FEDER (*Ztschr. Unters. Nahrungs u. Genussm.* 12. 216).

L'acide picrique peut être évaluée par titrage au moyen d'une solution décime normale de potasse en employant la phénolphtaléine comme indicateur.

On peut encore plus avantageusement le faire réagir sur

une solution d'iodure et d'iodate de potassium et titrer l'iode mis en liberté au moyen d'une solution d'hyposulfite de soude.

1 cc. d'une solution décime normale d'hyposulfite ainsi qu'un centimètre cube de solution décime normale de potasse correspondant à 22,9 milligrammes d'acide picrique.

Si l'on opère le dosage en solution saline ou si l'on est obligé d'aciduler à l'acide chlorhydrique, on doit extraire à la benzine, évaporer ce dissolvant, puis dissoudre le résidu dans l'eau et opérer le titrage dans cette solution aqueuse.

J. D.

**Préparation d'acide chromique** (*Chemische Fabrik Griesheim-Electron*, Frankfurt, D. R. P. 179 301).

Le procédé consiste à transformer les chromates alcalins et les bichromates en un mélange d'acide chromique et de bisulfate alcalin.

On obtient par fusion deux couches liquides non nuisibles de bisulfate et d'acide chromique que l'on peut séparer mécaniquement.

Par exemple, dans une marmite en fer permettant la décantation, on chauffe en agitant un mélange de 100 kgs de bichromate de soude grossièrement pulvérisé avec 67 kgs d'acide sulfurique à 65°, 5 Baumé.

Tout d'abord il s'évapore de l'eau, puis la masse commence à entrer en fusion et l'on obtient un brai de bisulfate de soude fondu et d'acide chromique solide.

On continue à chauffer en élevant la température jusqu'à ce que toute la masse soit devenue liquide, puis on laisse refroidir jusqu'à 150°.

L'acide chromique se décante de la couche de bisulfate qui reste liquide et qu'on soutire.

L'acide chromique restant est séparé mécaniquement du peu de bisulfate qui y adhère.

Il ne contient pas plus de 1,5 à 2 0/0 de bisulfate.

J. D.

**Safranil et Malanol** (*Seifen fabrikant*, 26. 1032).

Dans cet article on indique l'emploi de deux nouveaux produits : le safranil et le malanol, dans l'industrie de la parfumerie.

Le safranil est un parfum économique ; aussi l'emploie-t-on pour les savons de ménage. Son odeur est pénétrante et agréable.

L'auteur donne quelques recettes pour parfumer avec ce produit, les savons à froid de coco, savons à la glycérine, etc.

Le malanol possède une odeur d'œillet très fine rappelant un peu la giroflée.

On l'emploie dans les savons fins de toilette, l'« idéal parfum », etc.

J. D.



**Sur le blanchiment de la cellulose de bois**, par A. KLEIN (*Wochenbl. Papier fabr.* 37. 4197).

Cet article contient des renseignements sur le blanchiment de la cellulose de bois ainsi que sur le procédé électrolytique.

L'auteur indique que dans le cas de la cellulose au bisulfite il faut de 12,5 à 16 0/0 de chlorure de chaux et que la perte de matière oscille entre 9 et 15 0/0.

Pour la cellulose à la soude, on emploie de 14 à 18 0/0 de chlorure de chaux, la perte étant de 9 à 12 0/0 ; la cellulose sulfurique demande 10 à 15 0/0 de chlorure de chaux et subit un déchet de 8 à 10 0/0.

La réaction alcaline de la liqueur de blanchiment augmente la durée du blanchiment par suite de la formation transitoire d'une matière colorante rouge qu'il est nécessaire de détruire.

J. D.

**Essai des papiers destinés à emballer les plaques et papiers photographiques** (*Wochenbl. Papier fabr.* 37. 2173).

L'essai se fait en décomposant de petits morceaux du papier à essayer ; on les fait bouillir avec de l'eau distillée et la solution filtrée est additionnée d'un peu de solution ammoniacale d'argent. Si la solution reste limpide, le papier est acceptable, si au contraire on constate un précipité gris ou noir, le papier est à rejeter.

L'examen photochimique est ainsi fait :

On découpe le papier à examiner en forme de silhouette et on le place à l'obscurité sur une plaque photographique. Après 2-3 semaines la plaque est développée jusqu'à commencement de révéle ; on ne doit pas apercevoir de trace produite par la silhouette de papier.

J. D.

**Sur la réaction d'« Halphen » concernant l'huile de coton**, par B. KUHN et F. BENGEL (*Ztschr. Unters. Nahrungs u. Genussm.* 12. 145).

On sait que la présence de soufre et de sulfure de carbone est indispensable pour que la réaction d'Halphen se produise.

Celle-ci se manifeste d'autant plus lentement que le sulfure de carbone met plus de temps à s'évaporer.

C'est ainsi qu'une graisse contenant 4 0/0 d'huile de coton ne donne rien même après 1/2 heure de bain-marie si le sulfure de carbone ne peut s'évaporer.

D'après les recherches de l'auteur, on peut extraire les composés qui donnent la réaction d'Halphen, en agitant l'huile de coton avec de l'acide chlorhydrique fumant, sans que celle-ci manifeste une notable altération ; l'indice d'iode devient 106,3 au lieu de 108,5 ; l'huile montre la réaction du chlore avec un copeau de cuivre et l'agitation avec de l'eau ne fait pas disparaître cette propriété.

J. D.

**La cire de Carnauba, son extraction et son emploi dans l'industrie des cires** (*Seifensieder-Zeitung*, 1906, 33, 1020).

La cire de Carnauba vient des forêts du Brésil ; elle s'extrait des feuilles d'un palmier, le *Copernicia cerifera*, où elle existe sous forme de petites houppes d'environ 1/2 centimètre. Par dessiccation au soleil des feuilles, on extrait par frottement la poudre de cire qui est ensuite fondue avec de l'eau, à l'ébullition.

La masse liquide est filtrée au travers d'un linge et l'eau est séparée.

Par refroidissement, la cire se solidifie et est cassée en morceaux pour être livrée au commerce.

Les ports d'importation sont Hambourg et Liverpool.

La couleur de la cire de Carnauba varie du gris au blanc-jaunâtre ; son emploi est assez étendu ; on l'ajoute à la cérésine, à la paraffine, à la stéarine, dans la fabrication des bougies, pour en augmenter la dureté.

Elle sert également dans la fabrication des enduits pour câbles, des cires et crèmes à chaussures, des cylindres de phonographes, etc.

Le point de fusion de la cire de Carnauba est situé entre 84 et 86° ; son poids spécifique est 0,995 à 1,000 ; l'indice de saponification d'après v. Hübl est 79 ; le chiffre d'acide 4,0.

Le point de fusion de la paraffine est relevé par l'addition de cire de Carnauba.

Un mélange de 95 p. paraffine et 5 p. de cette cire fond à 74° au lieu de 60° ; un mélange de 90 p. paraffine et 10 p. cire de Carnauba fond vers 79°.

Le raffinage et le blanchiment de cette cire nécessite l'addition de paraffine et c'est pourquoi la cire de Carnauba blanchie du commerce ne fond que vers 73°-74°.

J. D.

**Imperméabilisation des tissus**, par W. THEDE (*Farber Zeitung*, 1906, 17, 370).

On trempe l'étoffe, pendant une journée, dans un bain d'acétate de chaux pur. Après un essorage complet, on la sèche à 60°. Le tissu est ensuite imprégné d'une solution de savon à 5 0/0, pressé, puis séché de nouveau à 40° ; on le trempe encore une fois dans l'acétate de chaux, le presse et le sèche, ensuite on le brosse.

Les étoffes ainsi traitées sont, comme les tissus anglais de cette nature, très difficilement transperçables par l'eau, tandis qu'au contraire l'air les traverse aisément ; la fibre n'est pas affaiblie.

J. D.



## DEUXIÈME PARTIE

BREVETS D'INVENTION DE L'INDUSTRIE CHIMIQUE <sup>(1)</sup>367.454. — **Procédé de tannage rapide**

Par M. FERDINAND KOHL.

La présente invention a pour objet un procédé à l'aide duquel le tannage peut se faire en un temps extrêmement court, de sorte qu'il permet de réaliser une économie notable de temps et de matériel, puisqu'on pourra regarnir les envers de tannage plus souvent que jusqu'à présent.

Tous les procédés de tannage rapide visent l'accélération du travail. La fabrication du cuir comporte, comme on le sait, trois phases principales, le travail de préparation, ou à l'eau, le tannage et le finissage, qui forment un ensemble. Dans les modes de fabrication connus, le trempage demande toujours 1 à 3 jours, alors que ce travail s'effectue d'après le présent procédé en une ou deux heures.

Deux cuves suffisent pour le trempage, qui sont garnies chacune de la quantité de peaux à travailler et dans lesquelles l'eau se renouvelle constamment. D'après la présente invention, les peaux sont exprimées d'une façon quelconque avant d'être transvasées de la cuve pleine dans la cuve vide. Une grande partie de l'excédent de liquide contenu dans la peau est ainsi éliminée du tissu fibreux, si bien que la peau redevient susceptible d'absorber l'eau de la deuxième cuve. L'expression s'opère en faisant passer les peaux entre des cylindres de laminage ou à l'aide d'un moyen de pression quelconque. La translation des peaux de chacune des cuves dans l'autre et l'expression, qui a lieu entre chaque sortie et l'immersion suivante, sont répétées jusqu'à ce que la peau soit suffisamment trempée, ce qui demande deux heures, alors qu'il fallait jusqu'ici une journée et même jusqu'à trois jours.

L'épilage et le ramollissement de la peau se font, d'après les procédés connus en traitant les peaux dans un bain de chaux éteinte, lequel peut être ren-

forcé par des réactifs connus afin de raccourcir au besoin la durée du traitement. Malgré cela, l'amollissement et l'épilage demandent une durée de trois à huit jours.

Suivant la présente invention, cette opération est accélérée absolument comme la précédente, à l'aide de deux ou d'un plus grand nombre de cuves successives, mais qui contiennent, à l'encontre de la première phase, du lait de chaux à la place de l'eau.

Les peaux sont de nouveau traitées environ 2 heures dans les cuves et sont débarrassées du liquide en excès par pression, à chaque passage d'une cuve à l'autre. Ce ramollissement effectué et les opérations du nettoyage mécanique terminées, le tissu fibreux est débarrassé de la chaux et l'on procède à l'opération du tannage proprement dit.

L'opération du tannage consiste, comme on le sait, à imprégner le tissu cellulaire, qui est enveloppé d'une matière agglutinante albumineuse, de matières empêchant la putréfaction du tissu par cette substance albumineuse et cela, tout en conservant celle-ci autant que possible. D'autre part, on empêche l'agglutination des fibres du tissu conjonctif par la dessiccation et on conserve leur élasticité, de sorte que malgré le rinçage la peau ne peut plus retourner à son état primitif. Plus la substance albumineuse qui entoure le tissu conjonctif est conservée, meilleure est la qualité du cuir et c'est là le but du présent procédé, indépendamment de son exécution plus rapide.

La peau prête pour le tannage devait autrefois séjourner dans les fosses jusqu'à ce qu'elle se fût complètement imprégnée de la matière tannante. Il n'en résulte pas seulement, comme tout le monde le sait, une grande perte de temps, mais également l'inconvénient de la destruction de la majeure partie du tissu albumineux. D'après la présente invention, on emploie pour cette opération deux ou plusieurs cuves successives, comme pour les premières phases, et la peau est exprimée à chaque fois immédiatement après avoir été imprégnée, puis elle est trempée à nouveau.

(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.



De cette façon, la matière tannante quelle qu'elle soit, pénètre énergiquement et d'elle-même dans l'intérieur de la peau. Les cellules de la peau l'absorbent. Quand on exprime ensuite celle-ci, il ne s'écoule que le liquide en excès, tandis qu'une partie de la matière tannante reste à l'état concentré dans la peau, d'où résulte la saturation plus rapide et plus complète de celle-ci en matière tannante.

L'apprêt du cuir, particulièrement le graissage ou la teinture peuvent également être activés, comme les traitements précédents, par l'expression du cuir après chaque bain; ils deviennent ainsi plus efficaces.

Le cycle complet des travaux préparatoires et de tannage peut être terminé d'après la présente invention en une seule journée, de sorte qu'il suffit de disposer de la place et des cuves pour les besoins d'une seule journée.

### 367.472. — Composé formé de gommes de certaines sapotacées et son procédé de fabrication.

Par M. MORLAND DESSAU.

Cette invention est relative à un nouveau produit ou composé obtenu au moyen des gommes de sapotacées telles que le mimusope, que l'on trouve au Brésil, dans la Guinée et au Venezuela, ou le chrysophylle, qui croît au Queensland, dans la Nouvelle-Galles du Sud et à l'île Maurice; on pourrait encore employer les gommes de Muelléri ou un mélange de celles-ci.

L'objet de cette invention est l'obtention, à l'aide de ces gommes, d'un nouveau produit possédant les propriétés industrielles intermédiaires entre la gutta-percha et le caoutchouc.

On traite les gommes mentionnées ci-dessus en lavant et chauffant dans des bains alcalins successifs, la substance ainsi produite étant finalement épurée, malaxée et séchée.

Le produit ou composé ainsi obtenu est homogène, très résistant et possède des propriétés intermédiaires entre la gutta-percha et le caoutchouc. Il peut s'employer avantageusement sous forme de diluant du caoutchouc et une proportion considérable peut y être incorporée sans effet nuisible pour ce dernier. En réalité, des additions de cette nouvelle substance à certains caoutchoucs améliorent leurs qualités.

L'invention concerne en outre un procédé de fabrication de ce nouveau produit, lequel consiste d'abord à laver la gomme plus ou moins divisée, à la traiter

ensuite par un bain chaud ou bouillant d'une solution de  $\text{KNO}_3$ , le produit étant ultérieurement plongé dans un bain alcalin chaud de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  ou  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ , puis par un bain bouillant de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , après quoi il est lavé et traité mécaniquement en vue de lui donner la forme voulue.

L'invention concerne encore le procédé décrit ci-après pour l'obtention de ce nouveau produit élastique perfectionné.

Suivant un mode opératoire, la gomme est d'abord découpée ou moulue et de préférence amenée à un état finement divisé et l'écorce, le sable ou autre matière étrangère en sont éliminés par un lavage à l'eau. La gomme nettoyée est ensuite plongée dans un bain chaud composé de cinq parties de  $\text{KNO}_3$  pour cent d'eau. Ce bain est maintenu au point d'ébullition pendant une heure environ jusqu'à ce que la gomme devienne brune et visqueuse. Puis on fait égoutter la solution de  $\text{KNO}_3$  et la gomme est ensuite plongée dans un bain composé de cinq parties de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ;  $\text{K}_2\text{SiO}_3$ ;  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  ou  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  (les premiers silicates mentionnés sont préférables) dissoutes dans cent parties d'eau.

On se sert, pour les deux bains mentionnés ci-dessus, de préférence d'eau distillée.

Bien que la durée de l'ébullition dans les diverses solutions ait été précisée, on peut, en la modifiant, faire varier la résistance et les autres qualités du produit.

Le second bain est maintenu bouillant pendant une période de une heure à une heure un quart, après quoi on fait égoutter la solution et la gomme présente alors une couleur rouge; pendant qu'elle est à une température élevée, la gomme est visqueuse au toucher mais, par le refroidissement, elle devient dure et résistante.

La gomme est ensuite plongée dans un bain chaud de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  composé de cinq parties de  $\text{CaO}$  dans cent parties d'eau. Le bain est maintenu à l'ébullition pendant environ une heure, laps de temps pendant lequel la gomme durcit fortement.

La phase subséquente du procédé consiste à laver la gomme dans l'eau courante de manière à en enlever tous les alcalis en excès.

Le produit ainsi traité est alors soumis à l'action d'un malaxeur, puis après un malaxage parfait, il peut être passé entre des cylindres ou calandres et converti en feuilles minces, que l'on fait évaporer et sécher dans une atmosphère à température élevée; ou bien le procédé de séchage peut être accéléré par le passage de courants d'air chaud sur ces feuilles.



Dans certains cas, préalablement au séchage et immédiatement après le malaxage et le laminage, ces feuilles sont plongées dans un bain faible de  $\text{KNO}_3$ ;  $\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2$  ou  $\text{C}^2\text{H}^2\text{O}^2$ . Cette opération donne à la surface un fini uni et velouté.

Après le séchage, on peut disposer les feuilles minces par couches et les comprimer en feuilles épaisses, puis les découper et leur donner le fini voulu.

### 368.004. — Celluloïd sans camphre et ininflammable

PAR MM. LUCIEN BÉTHISY, LUCIEN FOUCHARD,  
et EMMANUEL VIGNES

Cette invention est relative à la fabrication d'une matière plastique à base de cellulose nitrée (tétranitrocellulose) présentant la double particularité de ne pas contenir de camphre et d'être ininflammable; elle peut être obtenue sous forme de blocs, plaques, tubes, joncs, baguettes, filaments et même à l'état fluide (collodion).

Ce produit peut être utilisé pour la confection d'objets de toutes sortes, remplacer le celluloïd dans toutes ses applications; être employé comme isolant.

Sa préparation s'effectue au moyen d'une série d'opérations qui vont successivement être décrites en détail:

- a. Transformation de la cellulose en cellulose tétranitrique;
- b. Pilage et blanchiment de la cellulose tétranitrique;
- c. Broyage et mélange de la cellulose tétranitrique, avec addition de substances complémentaires;
- d. Transformation du mélange en pâte, avec addition d'autres substances complémentaires;
- e. Solidification de cette pâte en y ajoutant encore d'autres substances complémentaires;
- f. Compression de la pâte plastique ainsi obtenue;
- g. Débitage et séchage de la masse comprimée.

A. *Nitration de la cellulose.* — On verse dans un vase de l'acide nitrique et de l'acide sulfurique dans les proportions de 24 kilogrammes d'acide nitrique à 42° pour 56 kilogrammes d'acide sulfurique à 66°

Ce mélange produisant une grande élévation de température, les vases doivent être plongés dans un courant d'eau froide. On les recouvre et on les laisse au repos jusqu'à ce que la température s'abaisse à 30° centigrade. A ce moment on ajoute au mélange

d'acides de la cellulose, dans la proportion de 5 à 6 kilogrammes,

Après contact avec les acides mélangés, la cellulose est transformée en tétranitrocellulose, que l'on retire du vase. On la fait égoutter et on la place dans uneessoreuse pour la débarrasser du liquide acide encore adhérent. Ensuite on la fait passer dans un barboteur rotatif puis dans un réservoir où elle est soumise à l'action d'un énergique courant d'eau.

B. *Pilage et blanchiment.* — La tétranitrocellulose est alors amenée dans une pile à papier et réduite progressivement en fragments fins. Pour la blanchir on emploie les procédés actuellement connus.

La pâte est ensuite amenée mécaniquement dans des égouttoirs, sur lesquels on la fait reposer. Ainsi débarrassé du plus grand excès d'eau, la pâte est chargée dans desessoreuses pour arriver à ne lui laisser que 40 à 45 pour cent d'eau.

C. *Broyage.* — La tétranitrocellulose contenant ainsi 40 à 45 pour 100 d'eau est conduite dans des moulins à noix à chutes successives; à la première chute, la nitrocellulose est réduite en pulpe. On y ajoute alors 5 pour cent en poids environ d'un carbure d'hydrogène liquide, mais de préférence de l'huile essentielle d'aspic ou son substitut chimique.

A la troisième chute on ajoute à la masse les matières colorantes convenables pour donner au produit la coloration que l'on veut.

D. *Transformation en pâte.* — La tétranitrocellulose étant broyée avec 40 à 45 pour 100 d'eau, on l'en débarrasse en la pressant en minces galettes, dans une presse hydraulique. Ces galettes sont ensuite concassées en morceaux très fins et mouillées avec le dissolvant composé comme suit:

Acide acétique cristallisable . . . . .	0 kil. 800
Ether sulfurique à 65° . . . . .	20
Acétone . . . . .	20
Acétate d'amyle . . . . .	15
Alcool . . . . .	15
Solution d'Unona selanica à 10 0/0 . . . . .	8 kil. 200

Les proportions ci-dessus indiquées correspondent au mouillage de 100 kilogrammes de galettes concassées. Pour préparer ce dissolvant combiné on opère comme suit:

On fait dissoudre 0 kil. 850 d'Unona selanica dans 7 kilog. 750 d'éther sulfurique à 65°; pendant 24 heures, on agite de temps en temps ce mélange et l'on filtre ensuite. L'éther, l'acide acétique et l'acétone sont mélangés ensemble, puis après avoir agité ce mélange de temps en temps pendant environ 12 heures, on y ajoute la dissolution d'Unona selanica



et d'éther sulfurique préparée séparément. Ensuite on procède de la manière suivante :

Dans un bac, on verse la totalité de l'acétate d'amyle, puis on y ajoute la pulpe pulvérisée ; on laisse reposer pendant 6 heures environ et après on malaxe le tout. On ajoute alors la préparation d'Unona selanica, d'éther sulfurique, d'acide acétique et d'acétone préalablement faite, puis on laisse de nouveau en contact pendant 6 heures environ et l'on malaxe ; on termine en versant la totalité de l'alcool indiqué ci-dessus. On fait passer le tout dans un malaxeur et l'on obtient une pâte que l'on laisse au repos pendant au moins 24 heures et dans un lieu bien chaud.

**E. Solidification.** — La pâte est ensuite découpée et laminée entre deux cylindres chauffés à environ 60° ; elle prend peu à peu consistance.

Lorsqu'elle a atteint un degré de consistance convenable, on refroidit les cylindres du laminoir et on laisse couler sur la pâte, la substance composée suivante :

1° Acide borique en poids . . .	50 parties
Ether sulfurique en poids . . .	10 —
Alcoolat calcique à 75 0 0	
en poids. . . . .	100 —
2° Sulfocyanure d'ammonium	
en poids . . . . .	40 —

Cette solution est ainsi préparée : On verse l'éther sur l'acide borique, pour obtenir la réaction d'un acide fort sur un acide faible, puis on ajoute l'alcoolat calcique, on laisse reposer pendant environ 24 heures en agitant de temps en temps ; puis on filtre (1 kilogramme de ce mélange donne environ 0 kilog. 565 de solution filtrée).

L'alcoolat calcique ainsi préparé donne un dérivé éthoxylé de la tétranitrocellulose, qui est de la tétranitrooxycellulose. Pour l'addition de sulfocyanure d'ammonium on neutralise les acides, sans influencer sur la qualité de la matière, tout au contraire.

Après l'adjonction de ce mélange, on continue à laminer jusqu'à incorporation complète et intime. On enlève alors du laminoir le produit plastique laminé, à l'état de feuilles plus ou moins épaisses et on enferme ces feuilles dans un récipient bien clos.

Le produit préparé comme il vient d'être expliqué n'est autre chose que du celluloïd sans camphre et inflammable.

**F. Compression.** — La matière ainsi préparée renferme des bulles gazeuses qu'il faut chasser, de façon à n'avoir aucun vide entre les molécules de la matière. Ce résultat s'obtient en superposant les feuilles

obtenues dans une boîte à vapeur montée sur presse hydraulique.

Quand la boîte est chargée, on fait monter la pression et lorsque celle-ci se maintient fixe à 150 atmosphères, on chauffe par la vapeur à environ 90° pendant 5 à 6 heures.

On obtient ainsi des plaques parfaitement homogènes et sans solution de continuité.

Pendant qu'elles sont encore à l'état pâteux, on augmente la pression jusqu'à 200 atmosphères et en même temps on remplace le courant de vapeur par un énergique courant d'eau aussi froide que possible et pendant plusieurs heures : sous l'action du froid la matière devient très dure.

**G. Débitage et séchage.** — Les blocs ainsi obtenus sont débités en feuilles que l'on place ensuite dans un séchoir.

Si l'on veut transformer le produit plastique en tubes, jones, baguettes ou filaments, on l'introduit sortant du laminoir, dans un appareil à refouler muni de filières appropriées.

### 367.926. — Procédé et appareil pour l'extraction de la térébenthine et d'autres produits du bois,

Par M. MALCOLM MCKENZIE.

L'invention se rapporte à l'extraction de la térébenthine et d'autres produits du bois, en le soumettant à l'action d'un bain de résine ou d'une substance analogue chauffée à une température relativement élevée.

Jusqu'à présent on avait l'habitude d'aider la séparation de la térébenthine du bain par l'introduction de vapeurs directement dans le vase ou la cornue dans laquelle le bois est en traitement et en recueillant et condensant ensuite le ou les produits volatils qui se dégagent. Mais on a trouvé qu'il était impossible d'extraire par cette méthode la quantité maxima de térébenthine ou d'autres produits du bois, ou de les séparer du bain ; ce procédé a aussi l'inconvénient de nuire à la fibre du bois.

Le but de la présente invention est de créer une méthode par laquelle, non seulement on puisse extraire la quantité maxima de térébenthine et d'autres produits du bois mais encore séparer du bain et recueillir une plus grande quantité de térébenthine, en même temps que le bois peut être traité sans nuire à sa fibre ou à sa texture ou sans amoindrir sa valeur comme bois de construction, etc., après son traitement.

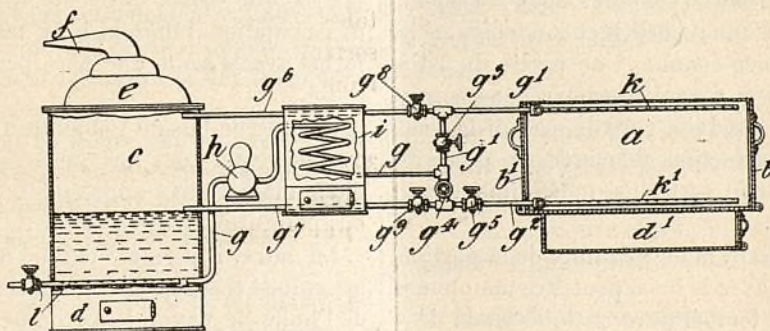


Le dessin ci-joint représente, partie en élévation et partie en coupe, d'une manière plus ou moins schématique, un appareil incorporant l'invention.

Au dessin, *a* représente un vase muni de portes convenables *b*, *b'* pour le chargement et le déchargement du bois ; ce vase est muni d'une boîte à feu *d'* pour aider à amener le bain à la température voulue. Un second vase *c*, indépendant du vase *a*, est muni du dôme *e* et du col ou serpentín *f* comme un alambic ordinaire. Ce vase peut aussi être muni d'une boîte à feu *d* pour aider à chauffer la résine, avant de commencer à la faire circuler. Une communication est établie par un tuyau *g* entre la partie inférieure du vase *c* et le vase *a*. Cette communication traverse un réchauffeur convenable *i* au moyen duquel le bain peut être réchauffé et amené à la température voulue, au fur et à mesure qu'il passe du vase *c* au vase *a*. La pompe *h* est intercalée dans le

tuyau *g*, de façon que la circulation entre les deux vases puisse être maintenue. Des branchements *g'* et *g''* munis de robinets *g<sup>3</sup>*, *g<sup>4</sup>* et *g<sup>5</sup>* communiquent respectivement en haut et au fond du bac ou vase *a* avec des tuyaux perforés de distribution *k* et *k'*. Les branchements *g'* et *g''* sont de même reliés au vase *c* par des prolongements *g<sup>6</sup>* et *g<sup>7</sup>* respectivement munis de robinets *g<sup>8</sup>* et *g<sup>9</sup>*. L'existence des branchements *g'* et *g''* du tuyau *g*, et leurs prolongements *g<sup>6</sup>* et *g<sup>7</sup>* et des différents robinets mentionnés, a pour but de permettre de renverser le sens du mouvement de circulation du bain à travers le vase *a*.

Le vase *c* est muni dans sa partie inférieure d'un tuyau perforé de distribution *l*, par lequel on peut admettre un fluide convenable, de préférence de la vapeur, dans le bain, lorsqu'il se trouve dans le vase *c*, dans le but de faciliter la séparation de la térébenthine et des autres produits.



En se servant de l'appareil représenté pour mettre le procédé en pratique, le vase *a* est partiellement rempli de bois convenablement divisé pour permettre la pénétration du bain dans toute sa masse ; le vase *a* est ensuite complètement rempli de résine ou d'une substance semblable, à une température pouvant varier de 160 à 195° C., environ. Après que le bois a été soumis à l'action de ce bain pendant un laps de temps convenable, on fait circuler le bain, au moyen de la pompe et des tuyaux allant du vase *a* au vase *c* ; dans ce dernier, le bain est agité et refroidi par un moyen approprié, tel que de la vapeur.

Si les robinets *g<sup>3</sup>*, *g<sup>5</sup>* et *g<sup>9</sup>* sont ouverts et les autres fermés, la résine chauffée quitte le bac *c* par le tuyau *g* et pénètre dans le vase *a* par le tuyau *k* ; elle est renvoyée dans le vase *c* par le tuyau distributeur *g'* ; tandis que, si les robinets *g<sup>4</sup>*, *g<sup>5</sup>* et *g<sup>9</sup>* sont ouverts et les autres fermés, la résine quitte le bac *c* par le tuyau *g* et entre dans le bac *a* par le tuyau distributeur *k'*, en retournant au vase *c* par le tuyau distributeur *k* et le branchement *g<sup>6</sup>*.

Au fur et à mesure que la résine est pompée du bac *c* où elle a été agitée et refroidie, elle peut être refoulée à travers le réchauffeur *i*, de sorte que la température de la portion du bain qui a été dans le vase *c* est rétablie à la température prédéterminée du bain dans le vase *a*, avant d'y entrer. Par conséquent, la température du bain dans le vase *a* peut être maintenue uniforme. Ceci est important parce que si on laisse varier la température de la matière constituant le bain, même de très peu de degré dans le vase *a*, cela peut avoir un effet très nuisible sur le bois en traitement, parce que la haute température à laquelle est maintenu le bain rend le bois particulièrement sensible aux changements de température et une variation légère seulement est souvent suffisante pour nuire et, dans quelque cas, détruire la texture et la qualité du bois et pour le rendre impropre à un usage ultérieur.

En outre, les changements de température obligent le bois à alternativement se dilater et se contracter, ce qui gêne l'extraction de la térébenthine et



des autres produits que contient le bois; ces changements de température, s'ils sont considérables, non seulement gênent, mais encore quelquefois empêchent toute extraction quelconque ultérieure du bois. Il est également possible de maintenir la température dans le vase *a* à un degré supérieur que cela ne serait possible si l'on admettait directement de la vapeur ou un autre fluide dans le vase *a*; cette température plus élevée, dans bien des cas, augmente l'extraction des produits que l'on cherche à retirer du bois. La vapeur ou autre fluide réfrigérant qui est envoyé au fond du vase *c* par le tuyau *l*, non seulement détermine une violente agitation de la partie du bain contenu dans ce vase, mais produit aussi un abaissement brusque de sa température, abaissement qui souvent atteint 15 ou 20°. Cette agitation du bain, en combinaison avec l'abaissement brusque et considérable de la température, détermine le dégagement des produits volatils contenus dans la résine; ces produits sont ensuite recueillis et condensés de la manière ordinaire bien connue. Une partie du bain est ainsi constamment renouvelée ou régénérée par l'enlèvement de ces produits volatils, ce qui la rend plus active pour l'extraction de nouveaux produits du bois; le même bain sert ainsi indéfiniment et le procédé est continu.

Par le procédé décrit, la température de la portion du bain, en contact avec le bois, peut être maintenue ou à peu près à la température critique ou de destruction de la substance du bain, ce qui est impossible lorsque de la vapeur est introduite indirectement. Il est évident que diverses autres substances que la résine peuvent être employées comme matière pour le bain, par exemple de l'huile de résine et diverses autres huiles et hydrocarbures; le procédé n'est pas limité à l'emploi de la résine comme bain. Si l'on a spécialement mentionné la résine, cela tient à ce que, quelle que soit la substance autre que l'on emploierait pour le bain, il est évident que l'exudation constante de résine du bois convertirait vite en bain de résine le bain originalement employé.

### 368.755. — Perfectionnements apportés à la fabrication industrielle des savons de zinc.

Par NOEL LECESNE

La présente invention a pour objet la fabrication industrielle des savons de zinc par les acides gras libres et leur application pratique à l'industrie de la peinture et industries connexes.

Le procédé a pour but de remédier à l'absence de réaction de l'huile sur les éléments constitutifs de l'oxyde de zinc et de provoquer la formation d'un savon de zinc (en l'espèce oléate d'oxyde de zinc) au moment du broyage à l'huile de l'oxyde de zinc destiné à la peinture.

L'oxyde de zinc, qu'il soit obtenu par traitement direct des minerais ou par combustion du métal, qu'il soit humide ou sec, ne forme jamais avec l'huile de broyage le savon de zinc indispensable à l'homogénéité et stabilité de la pâte, comme cela se produit dans le broyage à l'huile de la céruse.

L'huile se sépare de l'oxyde de zinc par densité et monte à la surface pendant que l'oxyde se tasse au fond des récipients, malgré la quantité aussi réduite que possible de l'huile employée au broyage.

L'oxyde de zinc obtenu par traitement direct des minerais a souvent un inconvénient qui lui est propre et qui paraît provenir d'un trop grand excès de calcination inhérent à sa fabrication: cet oxyde forme avec l'huile une pâte peu homogène et glaireuse.

Le procédé faisant l'objet de l'invention supprime complètement tous ces inconvénients et augmente d'une manière très appréciable le pouvoir couvrant des peintures à base d'oxyde de zinc.

En outre, il permet l'emploi de l'huile de lin dans les grands travaux en remplacement partiel ou total de l'huile de pavot, le savon de zinc contribuant à blanchir l'huile de lin.

Il permet également le broyage à l'huile des oxydes de zinc humides immédiatement après l'égouttage et le pressage, lorsqu'ils ont été lavés, ou bien, comme c'est le cas pour les oxydes obtenus par le traitement direct des franklinites, lorsqu'ils sont mouillés par la condensation des vapeurs d'eau ou précipités par l'eau pulvérisée, laquelle a le double avantage de laver l'oxyde et d'éliminer les petites quantités d'acide sulfurique produit.

La formation du savon de zinc au sein même de la masse, au moment du broyage à l'huile, donne à la pâte de cet oxyde toutes les qualités recherchées dans la céruse.

Le lithopone broyé à l'huile voit disparaître ses deux principaux inconvénients:

Le sulfate de baryte ne se sépare pas du sulfure de zinc et de l'huile pour former au fond des récipients une masse compacte souvent difficile à remêler au moment de l'emploi.

De plus, au moment de l'application contre les surfaces verticales, le sulfate de baryte ne se sépare



ni du sulfure de zinc ni des huiles et essences qui lui servent de véhicule.

La coulure ou glissement du sulfate de baryte ne peut plus ainsi se produire.

Cette formation de savon de zinc appliquée au lithopone lui donne des qualités nouvelles assez importantes pour en faire une peinture de très bonne qualité.

Les matières employées ordinairement en peinture, telles que les colcothar, ocras, miniums, composés sans plomb, etc., acquièrent, du fait d'une adjonction d'oxyde de zinc au moment du broyage à l'huile pour réaliser la formation du savon de zinc, des avantages et des qualités très importantes dont la principale est que les matières employées, quoique d'une densité bien supérieure à l'huile ne s'en séparent pas et conservent l'homogénéité qu'elles ont acquise par le broyage.

Le matériel de broyage actuellement employé dans les fabriques d'oxyde de zinc ou de lithopone en pâte est représenté par des malaxeurs et des broyeurs à cylindres.

Le même matériel peut être utilisé avec la simple adjonction d'une évacuation d'eau d'égouttage.

Pour arriver aux résultats indiqués, on a recherché et analysé les réactions qui se produisent par le mélange de l'huile et de la céruse.

On a constaté que si le carbonate de plomb à l'état neutre ne saponifie pas l'huile, à l'état de carbonate de plomb basique hydraté, cette combinaison a lieu spontanément.

Dans la moyenne des céruses essayées, l'eau combinée était d'environ 2,40 p. 100 ; elle a paru agir de la manière suivante :

Le carbonate de plomb basique hydraté mis en contact avec l'huile, abandonne, à l'état naissant, une partie de son acide carbonique et met en liberté de l'oxyde de plomb hydraté. Celui-ci dégage suffisamment de chaleur à cet instant pour séparer une partie de l'acide oléique de l'huile et se combiner avec sous forme de savon de plomb. Son eau d'hydratation constitue l'élément indispensable à la réalisation simultanée de la dissociation et de la combinaison. Ce qui précise ce fait, c'est que la séparation de l'acide oléique et sa combinaison avec l'oxyde de plomb est proportionnée à la quantité d'eau d'hydratation.

L'oxyde de plomb de la formule  $Pb^2O^3$ , dont il n'y a pas lieu de s'occuper ici, agit sur l'huile d'une manière toute différente.

Il fallait donc réaliser avec l'oxyde de zinc anhy-

dre du commerce ces différentes phases de la formation du savon de plomb d'une manière industrielle et économique ; les résultats certains obtenus justifient le bien fondé des déductions faites.

La méthode la plus pratique consiste à utiliser l'oxyde de zinc tel qu'il sort des usines au lieu de chercher à introduire du carbonate de zinc basique hydraté dans l'oxyde de zinc du commerce, ce qui eût été un bouleversement de la fabrication courante ; il est préférable de mélanger à l'huile de l'acide oléique fait séparément et donner à l'oxyde de zinc l'eau qui lui fait défaut pour se combiner avec l'acide oléique ainsi introduit artificiellement.

Préalablement, ce procédé a été essayé sur de l'oxyde de plomb anhydre lequel ne se séparait et ne se combinait avec l'acide oléique contenu naturellement dans l'huile que par le chauffage en présence de l'eau.

Avec l'acide gras ajouté à de l'huile, on obtient à froid l'oléate de plomb tel qu'il existe dans la céruse.

Le même résultat se produit à froid avec l'oxyde de zinc anhydre, humidifié et mélangé à de l'huile à laquelle on a ajouté préalablement de l'acide oléique libre.

Voici, expliquée aussi clairement que possible, la manière d'appliquer industriellement le procédé :

*Exemple de pâte normale destinée à remplacer la céruse à l'extérieur.*

Pour obtenir 100 kilogrammes de blanc de zinc en pâte avec formation de savon de zinc, verser dans le malaxeur :

1° 80 kilogrammes d'oxyde de zinc ;

2° 2 kilogrammes d'eau ordinaire (2,50 p. 100 du poids de l'oxyde).

(Il n'y aura aucun inconvénient à employer du blanc de zinc très humide, l'eau s'en séparera d'elle-même, mais il faut une quantité d'eau minimum équivalent au poids de l'acide oléique employé).

Faire tourner le malaxeur pour humidifier aussi également que possible tout l'oxyde mis en œuvre.

Lorsque c'est possible, il est avantageux de laisser l'eau pénétrer l'oxyde dans toutes ses parties par un repos de vingt-quatre heures avant d'incorporer l'huile.

3° Incorporer au blanc de zinc dans le malaxeur :  
18 kilogrammes d'huile à laquelle on a ajouté :

2 kilogrammes d'acide oléique très blanc et autant que possible fraîchement fait.

La malaxage incorpore rapidement l'huile ; l'eau



se sépare immédiatement de la pâte au fur et à mesure que se forme le savon de zinc.

La pâte ferme ainsi obtenue est portée aux broyeuses où l'eau finit de se séparer en gouttelettes, exactement comme dans le broyage de la céruse.

Après deux ou trois repasses, selon le genre de broyeuses employées, la pâte devenue plus fluide est terminée.

Elle contient à ce moment une quantité de savon de zinc équivalant à la quantité d'acide oléique employé, mais toute l'huile a subi un commencement de réaction qui l'a profondément modifiée ; cette réaction continue pendant deux ou trois jours.

Aussi, il est préférable de laisser un intervalle d'au moins vingt-quatre heures entre le malaxage et le broyage.

Les proportions d'acide oléique peuvent varier depuis 0,25 p. 100. Lorsqu'il s'agit simplement d'empêcher l'huile de remonter, jusqu'à 10 p. 100 et au-dessus du poids de l'oxyde mis en œuvre, lorsqu'on a besoin de faire une peinture de très grande résistances aux intempéries, telles que celles qui sont employées sur les navires.

Voici deux autres exemples :

1° Pour 100 kilogrammes de blanc en pâte, on malaxe et on broie :

82 kilogrammes d'oxyde de zinc humidifié par :  
0 kilogr. 250 grammes d'eau, avec environ :  
18 kilogrammes d'huile à laquelle on a ajouté :  
0 kilogr. 250 grammes d'acide oléique.

Le résultat obtenu sera une pâte mate de laquelle l'huile ne se séparera jamais ultérieurement, comme cela se produit dans les blancs broyés à l'huile par le procédé usuel.

Cette petite quantité de savon de zinc ne donne pas de brillant à la pâte, mais elle suffit pour empêcher la séparation de l'huile. Cette pâte est destinée à remplacer celle qui est livrée actuellement dans les fabriques de blanc de zinc et qui a l'inconvénient de laisser l'huile remonter.

2° Pour 100 kilogrammes de blanc en pâte, on malaxe et on broie :

66 kilogrammes d'oxyde de zinc humidifié par :  
3 kilogr. 300 grammes d'eau, avec environ :  
30 kilogrammes d'huile à laquelle on a ajouté :  
3 kilogr. 300 grammes d'acide oléique.

Le résultat sera une pâte ferme, brillante, très siccatrice après quelques jours de repos et de laquelle aucune parcelle d'huile ne se séparera malgré le

tantième considérable qui entre dans cette composition.

Ce deuxième exemple est plutôt démonstratif que pratique.

Les résultats sont parfaits lorsque l'acide oléique est versé dans l'huile quelques jours avant l'emploi et le tout exposé dans des cuves plates à la lumière du jour ou du soleil tamisé par des verres dépolis ou un velum.

D'autre part, si l'huile crue est remplacée par de l'huile cuite, d'après les procédés hollandais, la pâte acquiert des qualités de résistance qui n'ont jamais été atteinte par la céruse.

Le lithopone se traite par ce procédé de la même façon que l'oxyde de zinc.

Les 7 à 8 p. 100 d'oxyde de zinc libre contenus dans le lithopone normal suffisent presque toujours à assurer la formation du savon de zinc ; toutefois, il est toujours possible d'ajouter un tantième d'oxyde de zinc humide, si l'oléate ne se formait pas rapidement.

Un autre avantage important du procédé est que les blancs de zinc, lithopone en pâte et toutes les couleurs en pâte contenant du savon de zinc, peuvent se conserver indéfiniment à l'état frais, exactement comme la céruse, en les couvrant simplement avec de l'eau.

### 368.777. — Procédé pour réduire la catéchine en acide cachoutannique.

Par LUDWIG SENSBURG

La présente invention a pour objet un procédé pour réduire la catéchine en acide cachoutannique, dans des conditions déterminées qui procurent plusieurs avantages techniques importants.

Le cachou renferme de la catéchine de composition variée, et de l'acide cachoutannique. La matière tanante réellement efficace du cachou est constituée par l'acide cachoutannique, que l'on obtient avec deux molécules de catéchine, par déshydratation. Pour réduire en acide cachoutannique, la catéchine que contient le cachou, et pour augmenter ainsi les principes actifs de ce produit, il faut la porter à une température de 150 à 160°. L'acide cachoutannique est le monoanhydride de la catéchine et a pour formule :  $C^{36}H^{34}O^{15}$ . A la température de 170 à 180°, ce monoanhydride perd de nouveau de l'eau et se transforme en un autre corps qui ne possède plus les précieuses qualités de l'acide cachoutannique. Si l'on chauffe du cachou ou de la catéchine seuls, il est très



difficile de maintenir la température nécessaire à la formation de l'acide cachoutannique ; comme il a été mentionné ci-dessus, une légère surchauffe produit d'autres transformations de l'acide cachoutannique. La matière réagissante peut être maintenue à une température strictement constante si l'on chauffe le cachou ou la catéchine, non pas seuls mais mélangés avec une matière résineuse fondue (colophane, mastic, résine de Bourgogne ou autres produits analogues). De cette façon, on peut facilement réduire la catéchine en acide cachoutannique, sans l'exposer à des altérations pouvant résulter d'une surchauffe locale. Un premier résultat de ce procédé est que l'acide cachoutannique est soustrait à l'action oxydante de l'air, par la matière résineuse, et qu'il ne peut pas se colorer aussi fortement en brun que si on l'avait soumis seul à l'action de la chaleur ; un autre résultat est que l'acide cachoutannique, aussitôt formé, est absorbé à l'état finement divisé par la résine.

Ces deux résultats présentent un avantage tout particulier, parce que le mélange intime de résine et d'acide cachoutannique est destiné à être employé comme pâte à mâcher.

L'avantage du procédé réside, en premier lieu, dans le fait que la température qui est nécessaire à la transformation de la catéchine en acide cachoutannique et qui, ainsi qu'il a été ci-dessus, est comprise dans des limites très restreintes, peut être plus exactement observée dans la masse résineuse fondue que quand on chauffe la catéchine seule. On obtient donc, par ce procédé, un rendement en acide cachoutannique notablement plus élevé et plus régulier. De plus, l'acide cachoutannique qui se forme, est protégé contre l'action oxydante de l'air par la présence de la résine, de sorte qu'il ne peut pas prendre la coloration sombre, inévitable avec le chauffage à l'air. La couleur brune et le pouvoir colorant que possèdent les préparations au cachou ont empêché jusqu'à présent la généralisation de leur emploi comme moyens pour corriger le mauvais goût ou les mauvaises odeurs de la bouche ; ordinairement les fumeurs qui utilisent ces préparations, notamment sous forme de pastilles, préfèrent au bout d'un certain temps d'usage s'en passer, plutôt que d'avoir des dents noires. Enfin, l'acide cachoutannique obtenu par ce procédé est absorbé à l'état naissant, c'est-à-dire finement divisé, par la masse résineuse qui l'entoure ; il se forme donc un mélange intime de ces matières, de sorte que lorsqu'on mâche le produit, la substance active est dissoute et extraite

progressivement et continuellement de la matière insoluble.

### 368.738. — Ethers de la cellulose à base d'acides de la série grasse et leur procédé de fabrication,

ACTIEN-GESELLSCHAFT FÜR ANILIN-FABRIKATION.

Pour l'acétylation ou l'éthérification de la cellulose brute, on s'est servi jusqu'à présent de l'anhydride acétique en combinaison avec l'acide sulfurique concentré ou l'anhydride sulfurique ou en combinaison avec des acides phénol-et naphtol-sulfoniques. D'autre part, on a opéré avec le chlorure d'acétyle ou un autre chlorure d'acide en présence de pyridine. Tous ces procédés présentent le grand inconvénient qu'on est obligé de prendre des mesures spéciales, comme, par exemple, opérer à des températures très basses, pour éviter une action d'un acide minéral ou d'un acide aussi fort que celui-ci sur la cellulose, cette action ayant pour conséquence d'hydrolyser la cellulose.

Or, le procédé qui fait l'objet de la présente invention permet de transformer la cellulose en dérivés éthérifiés sans qu'il soit nécessaire d'ajouter un acide minéral ou sans qu'il se forme un tel acide pendant la réaction ; ce procédé nouveau est basé sur cette constatation que l'on peut effectuer l'éthérification par l'action de l'acide mono-, ou di-, ou trichloracétique ou d'un homologue de ces acides en combinaison avec l'anhydride acétique ou avec l'anhydride d'un autre acide de la série grasse. Cet anhydride peut être employé à l'état pur ou dilué avec un agent approprié, comme, par exemple, l'éther acétique. Ce nouveau procédé possède aussi ce grand avantage, que l'on peut opérer à chaud ; c'est ainsi que l'on peut notablement diminuer la durée de la réaction et obtenir néanmoins une homogénéité parfaite de la masse de la réaction. En outre, les éthers de la cellulose, produits d'après ce nouveau procédé, se distinguent par une solidité extraordinaire des fils, pellicules ou tissus obtenus au moyen des nouveaux produits.

Les exemples suivants feront clairement comprendre l'invention.

1. 3 parties de cellulose sont imprégnées avec une solution mixte de 8 parties d'acide monochloracétique et de 16 parties d'anhydride acétique ; on chauffe ensuite la masse au bain-marie à une température de 50 à 55° en agitant soigneusement. Après une heure environ, la cellulose s'amollit en une masse épaisse et opaque qui, la réaction se poursuivant, se



clarifie de plus en plus. La réaction est finie lorsqu'il s'est formé une solution épaisse, parfaitement claire et peu colorée, ce qui est le cas après six heures environ. On fait alors couler la masse encore chaude, par exemple au moyen d'un entonnoir, dans de l'eau chauffée à environ 70° et on obtient ainsi un mince fil blanc et opaque qui peut être lavé à l'eau chaude et séché.

II. Comme cela a été mentionné plus haut, on peut aussi ajouter à la masse de la réaction un troisième agent approprié, comme, par exemple, l'acide acétique glacial ou l'éther acétique. Dans ce cas, la quantité de l'anhydride acétique peut être convenablement diminuée.

On prépare, par exemple, un mélange de 8 parties d'acide monochloracétique avec 10 parties d'anhydride acétique et 6 parties d'acide acétique glacial ; avec ce mélange, on imprègne 3 parties de cellulose. On opère ensuite comme cela est dit dans l'exemple I.

On peut encore préparer un mélange de 8 parties d'acide monochloracétique avec 14 parties d'anhydride acétique et 2 parties d'éther acétique. Cette masse sert à imprégner 2 1/2 parties de cellulose ; on chauffe ensuite au bain-marie jusqu'à ce que l'acétylation soit complète ; on opère enfin également dans les conditions indiquées dans l'exemple I.

III. 1 partie de cellulose est introduite dans une solution composée de 9 parties d'acide trichloracétique et de 3 parties d'anhydride acétique ; la masse est ensuite chauffée au bain-marie à 80° C. Après une demi-heure environ, la masse s'est déjà amollie, de sorte qu'on peut l'agiter facilement. Au bout d'environ 4 heures, il s'est formé une solution claire et bien homogène que l'on laisse couler dans de l'eau chaude comme décrit dans l'exemple I.

IV. Avec un mélange de 8 parties d'acide monochloracétique et de 8 parties d'anhydride propionique, on imprègne 2,5 parties de cellulose ; la masse est ensuite chauffée au bain-marie à une température de 50 à 52°, jusqu'à ce qu'elle soit devenue bien claire et homogène. On la verse alors dans de l'eau (de préférence de l'eau chaude), et l'éther propionique de la cellulose se sépare en flocons blancs, que l'on lave à l'eau et fait sécher. Ce nouvel éther de la cellulose se dissout dans les dissolvants normaux employés pour l'acétylcellulose ; il est aussi soluble dans l'éther acétique, dans la benzène, le xylène et le méthyl-éthyl-carbonyl. Il est de même soluble dans l'alcool chaud ; une telle solution en refroidissant se fige cependant en une masse gélatineuse.

V. 60 parties de cellulose sont imprégnées d'un

mélange de 420 parties d'acide monochloracétique ; avec 300 parties d'anhydride butyrique ; on chauffe ensuite au bain-marie à une température de 50 à 52°. Après trois quarts d'heure environ, la masse s'est amollie et se clarifie alors de plus en plus ; au bout d'environ 3 heures, il s'est formé une solution claire, que l'on fait couler dans l'eau, pour séparer ainsi le produit de la réaction qui doit être lavé à l'eau et séché. Les dissolvants, cités dans l'exemple précédent pour la propionyl-cellulose sont aussi aptes à dissoudre l'éther butyrique de la cellulose.

Il est évident que la présente invention n'est limitée ni aux exemples précédents ni aux quantités des ingrédients ou les autres conditions spéciales données dans ces exemples. C'est ainsi notamment que la durée du chauffage doit varier selon la nature des ingrédients employés dans chaque cas et selon leurs proportions ; il en est de même pour la température de la réaction.

Pour opérer la séparation d'un éther de la cellulose comme ceux obtenus d'après les exemples précédents, on peut aussi verser la masse épaisse de la réaction dans de l'alcool dilué à l'eau et à l'état froid, au lieu de l'eau comme dans les exemples précédents ; on obtient ainsi un fil incolore pellucide et d'un lustre soyeux, que l'on doit laver à l'eau et faire sécher. Ce mode opératoire convient de préférence pour les exemples I à III et fournit un fil qui se dissout très bien et est totalement incolore dans le chloroforme, l'épichlorhydrine, le tétrachlorure d'acétyle et dans les autres dissolvants employés généralement pour la cellulase acétylée.

#### 368.122. — Procédé de tannage au chrome, LEDERFABRIK HIRSCHBERG.

Le procédé de tannage au chrome, objet de la présente invention, est basé sur l'emploi de pyrophosphate double de chrome et de sodium.

Dans le procédé de tannage au chrome à deux bains, actuellement connu, il est nécessaire de recourir à l'emploi d'acides libres. Les propriétés du cuir peuvent en souffrir, le cuir devenant, par exemple, cassant. Par contre dans le procédé à un seul bain, on est exposé, lors de l'emploi de liquides fortement basiques, à ce danger que, lors du traitement à l'eau, une partie de l'hydrate d'oxyde de chrome se précipite, ce qui diminue l'action.

Les inconvénients indiqués sont évités grâce au procédé actuel. On a constaté, en effet, que le pyrophosphate double de chrome et de soude est décom-



posé par la peau de telle sorte qu'il se produit bien un tannage mais qu'il n'y a pas formation d'acide ou d'alcali.

Le procédé peut être réalisé en préparant, au préalable, une solution de pyrophosphate de chrome et de soude. Ceci peut être obtenu de la façon suivante :

On mélange une solution de 10 kilogr. d'alun de chrome dans 20 litres d'eau avec une solution de 13 kilogr. 4 de pyrophosphate de soude dans 14 kilogr. 5 d'eau.

La solution est utilisée de la façon connue pour le tannage. Le mode d'emploi dépend du genre de cuir désiré.

La concentration de la solution de pyrophosphate de chrome et de soude dépend de la qualité de la peau, du genre de cuir désiré et de la rapidité d'exécution désirée. Si l'on veut obtenir un cuir léger on peut employer des concentrations plus fortes que pour des peaux plus épaisses pour lesquelles se présente le danger d'un tannage excessif. Si l'on veut raccourcir le procédé on peut employer des solutions plus concentrées que lorsqu'on veut tanner plus longtemps. En général des concentrations de 10-30° Baumé ont donné de bons résultats mais l'on peut cependant employer également des concentrations plus élevées ou plus faibles. Une concentration de 20° Baumé a donné de bons résultats pour un cuir d'épaisseur moyenne.

Le procédé peut être réalisé, par exemple, de la façon suivante :

100 kilogr. de peaux d'un poids moyen sont placés dans 1.000 litres d'une solution de pyrophosphate sodique de chrome à 20° Baumé et y sont laissés pendant trois jours de la manière connue. On peut cependant terminer l'opération en un temps plus court selon les qualités que l'on attend du cuir.

On peut également utiliser une combinaison du procédé de tannage au chrome avec d'autres procédés de tannage ; on peut, par exemple, effectuer un premier tannage avec du pyrophosphate sodique de chrome et un second tannage avec des jusées ou d'autres liquides tannants d'origine végétale ou minérale ou inversement. Le recours à un premier ou à un second tannage dépend de la qualité désirée du cuir. De même la réalisation de ce premier ou de ce second tannage est celle déjà connue. On utilise les cuves de teinture, les fosses ou les tonneaux de la façon ordinaire. Le choix de la matière végétale tannante dépend également des qualités exigées du cuir. On peut employer des extraits tannants ou encore les jusées ordinaires.

L'alun de chrome peut être remplacé par d'autres sels de chrome inorganiques ou organiques. On peut ajouter au liquide à base de chrome, du carbonate alcalin ou de l'alcali caustique afin d'augmenter le pouvoir de gonflement.

On a également constaté que le procédé peut être réalisé sans recourir à du pyrophosphate sodique de chrome préparé d'avance mais en laissant se former celui-ci pendant l'opération de tannage. C'est ainsi, par exemple, qu'on peut placer la peau d'abord dans une solution de pyrophosphate de soude et ensuite dans une solution d'un sel de chrome, par exemple, d'alun de chrome.

Le procédé peut être réalisé, par exemple, de la manière suivante :

On place d'abord la peau dans une solution de 400 grammes de pyrophosphate de soude dans 8 litres d'eau. Après que le liquide a été absorbé par la peau on place celle-ci dans une solution de 300 grammes d'alun de chrome dans 8 litres d'eau. Les concentrations des solutions peuvent varier et les conditions de variation sont les mêmes que lorsque le procédé est réalisé avec emploi de pyrophosphate sodique de chrome préparé d'avance.

On peut également ajouter au bain des sels neutres tels que le chlorure de sodium, le carbonate de calcium, l'acétate de sodium, afin de favoriser la souplesse et l'élasticité du cuir. Ces additions peuvent se faire soit au bain préparé, soit à l'un des éléments avant le mélange avec l'autre. Ces additions peuvent être employées soit sous forme de solution, soit en suspension.

### 368.301. — Litopone insensible à l'action de la lumière,

PAR M. WILHELM OSTWALD.

Le mélange de sulfate de baryum et de sulfure de zinc, connu sous le nom de litopone, et employé comme couleur blanche possède, comme on sait, cette propriété non désirable de se colorer en gris dans certaines circonstances, lorsqu'il est exposé à la lumière. Ce mélange n'acquiert cette sensibilité à la lumière qu'après avoir été calciné et humecté, opérations auxquelles le produit brut doit être soumis pour acquérir les propriétés nécessaires au point de vue du blanc et de son pouvoir couvrant.

On n'a pas pu encore établir la nature des modifications produites par la calcination et qui ont pour résultat cette sensibilité à la lumière. La présente invention est la conséquence de cette constatation



que les couches superficielles des fragments calcinés sont particulièrement sensibles à la lumière, ce qui a permis de supposer qu'il s'agirait d'un produit d'oxydation. Toujours est-il que le nouveau procédé supprime complètement la sensibilité à la lumière.

On effectue le chauffage du mélange brut de sulfate de baryum et de sulfure de zinc; de façon à éviter autant que possible une action de l'oxygène de l'air à ce moment, ainsi que lors de l'introduction du mélange chauffé dans l'eau.

Ceci est réalisé, par exemple, en effectuant le chauffage dans des récipients fermés, munis uniquement d'une sortie pour les gaz et les vapeurs qui s'échappent, ces récipients étant remplis autant que possible afin d'éviter la présence de l'air. On peut également effectuer le chauffage avec aspiration de l'air et des vapeurs produites. En outre, on peut faire passer dans les mouffles, dans lequel le mélange est chauffé, un gaz exempt d'oxygène, par exemple, le bioxyde de carbone, du gaz d'éclairage, du gaz de générateur, des gaz perdus provenant des procédés quelconques de combustion ou d'autres gaz analogues, de l'azote, etc. On peut également ajouter une substance dégageant de l'acide carbonique ou un autre gaz analogue sous l'action de la chaleur, ou un mélange semblable, afin de provoquer le dégagement du gaz indifférent et exclure ainsi la présence de l'air. L'eau employée pour l'humectation peut être bouillie; de plus, on peut également introduire un gaz indifférent pendant l'humectation.

Au lieu des mouffles, on peut employer des appareils tubulaires pour fonctionnement continu, chauffés de l'extérieur, tandis qu'à l'intérieur de ces appareils le mélange est lentement déplacé en avant sous l'action de la pesanteur ou à l'aide d'appareils mécaniques de transport. Les appareils sont munis de dispositifs pour l'amenée des gaz indiqués exempts d'oxygène (c'est-à-dire ne contenant pas d'oxygène libre) et l'air est exclu de la masse chauffée, lors de l'introduction dans l'eau en vue de l'humectation, au moyen d'une embouchure à fermeture hydraulique.

#### 368.704. — Procédé de fabrication de masses plastiques de caséine,

Par M. JULIUS KATHE.

La fabrication de masses plastiques de caséine du commerce rencontre, d'après le brevet allemand n° 147.994 du 19 février 1901, l'inconvénient que la plasticité de la caséine ne peut s'obtenir, ni en l'humectant, ni en employant une forte pression et de la

chaleur, et ledit brevet se rapporte à un procédé basé sur l'emploi de faibles quantités d'acides.

Or, la présente invention consiste en ce qu'on supprime entièrement l'addition de n'importe quel produit chimique et que l'on obtient une masse beaucoup plus plastique si on chauffe la caséine simplement avec de l'eau, les températures élevées produisant une dénaturation de la caséine. La quantité d'eau que la caséine absorbe alors varie un peu selon le degré de pureté de la caséine, mais elle est indépendante de la quantité d'eau employée au chauffage. Quand on prend, par exemple, une partie de caséine et qu'on la chauffe avec dix parties d'eau, on obtient la même masse plastique, comme par exemple avec la proportion d'une partie de caséine et de deux parties d'eau. La caséine, jusque-là granuleuse, se coagule toujours en une masse bien cohérente semblable au caoutchouc dont on peut enlever toute l'eau qui n'est pas chimiquement liée, mais mécaniquement additionnée. Finalement, il reste une masse molle et uniforme qui, comprimée en cet état, donne, après le refroidissement, des objets assez durs qui ne demandent que quelques jours de séchage. Pour augmenter l'imperméabilité à l'eau, on traite les objets comprimés ou moulés utilement par l'aldéhyde formique.

On peut aussi obtenir le même résultat technique si, au lieu de chauffer la caséine avec un excès d'eau, on n'emploie de suite que la quantité d'eau nécessaire pour rendre plastique la caséine, qu'on traite dans des pétrins mécaniques chauffés, ou si on traite la caséine à la vapeur d'eau avec ou sans le concours du vide.

De même qu'aux autres procédés connus pour la fabrication de masses plastiques de caséine, on peut ici aussi ajouter à la masse des matières inertes de toute nature, telles que kaolin, craie, mica, amiante, magnésie, amidon, de même on peut y ajouter des matières colorantes, ainsi que de la glycérine, des alcools, etc., pour faire varier à volonté l'aspect, l'élasticité, la dureté, la résistance, etc., des produits.

#### 368.713. — Procédé de dénaturation et de carburation combinées de l'alcool

Par M. ANTHIME-JACQUES DURUPT.

La précédente invention a pour objet un procédé de dénaturation et de carburation combinées de l'alcool.

Ledit procédé comporte l'addition à l'alcool à 94/95° par le moyen de la distillation :



1° De 2 0/0 environ d'un fractionnement d'alcool méthylique dont le point d'ébullition se rapprochera le plus de celui de l'alcool éthylique ;

2° De 36 0/0 environ d'hydrocarbures les plus divers extraits parmi ceux qui, dans les goudrons, les huiles de houille et les pétroles de différentes sortes, s'assimilent le mieux à l'alcool par leur nature, leur point d'ébullition ; de leur affinité.

Mais ce qui caractérise cette invention c'est la séparation des éléments trop volatils ainsi que des éléments séparables par le froid contenus dans le mélange des alcools méthyliques et éthyliques unis aux hydrocarbures multiples.

Cette opération a pour but de constituer un alcool dénaturant efficace et carburé à 20 0/0. On le dénommera : alcool A, produit homogène, à point d'éclair élevé, incongelable, sans émanations malsaines, n'encrassant ni ne corrodant, très éclairant, apte, en outre, par sa composition et ses propriétés, à convenir à beaucoup d'emplois que l'on fait de l'alcool dans l'industrie, tels que les vernis, les antiseptiques, les désinfectants et d'autres pour lesquels le méthylène seul est proscrit ou nuisible.

Un autre point important de la présente invention, c'est l'utilisation des hydrocarbures éliminés qui seront employés surtout les uns à la force motrice, les autres au chauffage. Dans l'ensemble, les opérations à effectuer sont les suivantes :

L'on prend cent parties dudit alcool (préalablement chargé de 2 0/0 d'alcool méthylique et de 36 0/0 d'hydrocarbures extraits par distillation d'un mélange de goudrons, de pétrole, d'huiles de houille, le tout en proportions variables d'après la composition originaire des matières premières.

L'on distille jusqu'à 66/70° pour obtenir la séparation de douze pour cent qui comprennent les principes volatils de l'alcool méthylique, de l'alcool éthylique et des hydrocarbures.

Restent 88 parties dont on sépare 8 parties par refroidissement à moins de 10/12°. L'on a maintenant 80 parties, c'est l'alcool A dont il est parlé ci-dessus et qui, mélangé à froid à l'alcool neutre dans la proportion de 10 0/0, dénature ce dernier de telle façon que tout essai de régénération est coûteux et illusoire.

Quant à l'utilisation des 12 0/0 d'hydrocarbures volatils éliminés, elle comporte : dénaturation de l'alcool neutre avec 10 0/0 d'alcool A ;

Distillation de 64 parties de cet alcool dénaturé mélangé préalablement à froid avec 36 parties desdits hydrocarbures volatils. Ceci, pour obtenir l'al-

cool B pour force motrice. Même opération pour l'utilisation des hydrocarbures séparés par réfrigération à l'effet d'obtenir l'alcool de chauffage C.

Il est à noter que l'on peut fabriquer des alcools pour force motrice et chauffage, de qualité extra :

1° En distillant 12 parties d'hydrocarbures volatils avec 48 parties d'alcool A. Ce sera l'alcool B extra ;

2° En distillant 8 parties d'hydrocarbures de réfrigération avec 32 parties d'alcool A. Ce sera l'alcool C extra.

### 368.697. — Procédé d'extraction des graisses

PAR HALVOR BREDA.

L'invention a trait à un procédé pour extraire la graisse de ses mélanges, et en particulier pour séparer les matières grasses de mélanges renfermant des savons, des sels, etc. On a déjà préconisé et employé l'acétone dans ce but, mais les homologues de l'acétone à poids moléculaire plus élevé, ceux dont le point d'ébullition est compris entre 67 et 170°, conviennent mieux.

Les principaux avantages résident dans le fait qu'ils sont d'un prix beaucoup moindre et que, étant moins volatils, ils provoquent une perte de matière moins grande. Une différence essentielle et avantageuse qu'offrent en outre ces corps vis-à-vis de l'acétone, c'est que le pouvoir dissolvant des cétones supérieures sur les corps gras augmente, aux températures peu élevées, avec l'augmentation du poids moléculaire, tandis que ce pouvoir dissolvant diminue, pour l'eau et les substances solubles dans l'eau, avec l'accroissement du poids moléculaire.

Par conséquent, plus la cétone employée aura un poids moléculaire ou un point d'ébullition élevé, plus l'extraction sera rapide et avantageuse.

La pratique a, en outre, démontré que, contrairement à ce qui a lieu avec les autres agents d'extraction, les homologues supérieurs de l'acétone ne tendent pas à produire des émulsions avec les savons ou à former des substances gélatineuses, qui ont pour effet de rendre la filtration difficile ou même impossible. L'acétone à froid retient en solution des quantités importantes de savons et de sels, ce qui n'est pas le cas pour les cétones supérieures, et c'est dans cette différence que réside l'avantage essentiel de ces dernières sur l'acétone. Ainsi, par exemple, l'acétone retient par litre de solution saturée 188 milligrammes, en calculant sur le carbonate de sodium,



- 368.642. Boude. — Système automatique d'alimentation des cornues ou vases à sublimation du soufre.
- 368.608. Farbenfabriken. — Production de colorants azoïques.
- 368.546. Imbert. — Procédé pour la fabrication des acides gras oxygénés.
- 368.654. Roulet. — Procédé d'extraction des corps provenant des eaux résiduelles individuelles, et en particulier des eaux provenant du lavage des laines.
- 368.620. Bridge. — Méthode et appareil perfectionnés pour purifier et stériliser l'eau par l'air ozonisé.
- 368.657. Goupil. — Appareil pour la filtration et la saturation de l'air.
- 368.661. Slipers. — Dispositif pour le guidage dans les appareils à imprégner le bois et d'autres matières.
- 368.797. Sensburg. — Procédé de préparation de produits au cachou ne colorant pas les dents.
- 368.775. Badische Anilin. — Production de colorants sulfurés teignant sur cuve.
- 368.868. Oesterreichischer. — Procédé et appareil pour la purification des eaux industrielles.
- 368.816. Mœnus. — Perfectionnés apportés aux machines à travailler les peaux.
- 369.387. Moseicki. — Appareil pour la production d'oxydes d'azote par voie électrique.
- 369.389. Wédekind. — Procédé de fabrication du nitrate d'ammoniaque au moyen du nitrate de soude et du sulfate d'ammoniaque.
- 369.449. Clayton. — Perfectionnements dans la fabrication du camphène.
- 369.468. Bayod. — Appareil automatique pour la production instantanée de l'oxygène.
- 369.371. Bichel. — Procédé et dispositif pour augmenter la densité d'explosifs nitrés fusibles.
- 369.345. Symons. — Procédé de composition d'une solution élastique à base de caoutchouc destinée à remplacer le caoutchouc dans les divers usages.
- 369.337. Merrell. — Procédé et appareil pour recouvrir les parties solides des liquides.
- 369.378. Faure. — Appareil de dissolution à chaud pour matières peu solubles, avec ou sans pression.
- 369.435. Butler. — Appareil pour nettoyer les tuyaux dans les filtres multitubulaires.
- 369.388. Lund. — Procédé de filtrage de la graisse de tannage dans le cuir.
- 369.402. Foltzer. — Procédé et dispositif pour la fabrication du cuir artificiel feutré et incrusté.
- 369.317. Avezard. — Procédé de fabrication d'agglomérés.
- 369.257. Fabrique Baloise de produits chimiques. — Perfectionnements dans la fabrication de l'isobornéol.
- 369.258. Feld. — Procédé de lavage de l'ammoniaque dans les gaz de distillation avec régénération des matières de lavage.
- 369.220. Meers. — Fabrication du cuir artificiel.
- 369.570. Actien-Gesellschaft. — Procédé de préparation de dérivés arylés de l'acide 2 amino 5 naphthol, 7 sulfonique.
- 369.599. Spurge. — Perfectionnement à la fabrication des Aldéhydes.
- 369.523. Krebitz. — Procédé pour transformer du savon calcaire en savon à base de soude ou de potasse.
- 369.521. Lachapelle. — Perfectionnements aux appareils domestiques filtrant sous pression.
- 369.551. Unglaub. — Méthode et appareil perfectionnés pour la distillation et l'évaporation des liquides dans le vide.
- 369.630. Cffront. — Procédé pour l'utilisation de l'azote de vinasses de distillerie.
- 369.608. Philippe. — Procédé de tannage des peaux à l'aide de lessives de sulfite et substances cellulaires.
- 368.982. Kalle. — Procédé pour la préparation d'un produit s'opposant à l'action des toxines d'épuisement.
- 369.089. Boude. — Perfectionnements aux chambres à sublimation du soufre.
- 369.021. Morris. — Encre à copier.
- 368.969. Torino. — Broyeur-pressoir pour la fabrication d'huiles d'olive.
- 369.038. Kock. — Appareil pour la clarification de l'huile usagée.

## BREVETS ALLEMANDS

Analysés par J. DESALME

### 171.835. — Procédé de préparation d'éthers de l'acide lactique et d'acide lactique pur, au moyen de lactates,

Par Dr HILBRINGHAUS et Dr HEILMANN à Gustrow i. M.

Ce procédé consiste à chauffer les lactates avec un alcool et un acide minéral en telle quantité que ce dernier neutralise la base du lactate.



tandis que, avec un mélange de cétones renfermant un des homologues de l'acétone à point d'ébullition élevé, ce chiffre tombe à 23 milligrammes. Il faut aussi mentionner que, les cétones supérieures ne pouvant se condenser, leur emploi permet d'obtenir un produit final d'une plus grande pureté. L'emploi des cétones supérieures comme agent d'extraction offre une importance spéciale en ce qu'il permet d'éliminer facilement les savons des parties saponifiées du suint brut.

L'extraction peut être effectuée à froid ou à chaud ; toutefois l'extraction directe à chaud est limitée par le fait que les homologues supérieurs de l'acétone, à haute température, tendent pour la plupart à produire la dissolution totale du mélange de graisses et de sels. Lorsqu'on désire opérer à chaud, on peut tirer parti du fait que les homologues de l'acétone à point d'ébullition élevé constituent, à haute température, un solvant à la fois pour les savons, les sels et les graisses : en soumettant, à une température élevée, le mélange tout entier de matières grasses et de savons, etc., à l'action des homologues de l'acétone à point d'ébullition élevé, le mélange de savons et de graisses se trouve dissous ; on élimine ensuite les substances minérales ou autres qui pourraient se trouver non dissoutes dans la solution, puis on laisse refroidir. Pendant le refroidissement, tout le savon, pratiquement parlant, se sépare, et il reste une solution qui renferme toute la graisse et d'où cette dernière est extraite ensuite à la manière connue.

Avec ce mode opératoire, dans certains cas, les solutions de plusieurs sortes de graisses, ainsi que des mélanges particuliers de graisses et de savons, tendent à se gélifier en refroidissant, ce qui rend la filtration impossible ; on remédiera aisément à cet inconvénient en ajoutant aux cétones à point d'ébullition élevé un certain pourcentage d'une cétone à point d'ébullition plus bas, qui supprimera cette tendance à la gélification et permettra d'éliminer facilement le savon sous une forme permettant la filtration.

Dans ce procédé de dissolution totale et de séparation ultérieure, on peut avantageusement, dans bien des cas, remplacer en partie des cétones par un hydrocarbure bouillant à 85°. Cette addition d'hydrocarbure offre l'avantage de permettre l'emploi de cétones ayant un point d'ébullition inférieur à 100°, lesquelles peuvent être éliminées plus facilement des savons et des graisses, une fois la séparation effectuée, que les cétones à point d'ébullition très élevé et sentent moins mauvais. Comme on le sait, les cé-

tones à point d'ébullition peu élevé ont un pouvoir dissolvant moindre que celles à point d'ébullition élevé. L'addition d'hydrocarbures augmente le pouvoir dissolvant du mélange sans amoindrir la propriété des cétones lors du refroidissement du savon.

- 368.106. Klein. — Procédé pour la production d'aluminates d'acides chloridriques et de carbonate de soude au moyen de matières alumineuses.
- 368.170. Badische. — Production de camphrène.
- 368.259. Actien Gesellschaft. — Procédé de production d'un nouveau colorant monozoïque orangé.
- 368.297. Actien Gesellschaft — Procédé pour la production de dérivés de l'acide 5-oxy-1-2-naphtimidazol-7-sulfonique.
- 368.124. Jahn. — Vaporisateur.
- 368.144. Köneman. — Perfectionnements relatifs au traitement du caoutchouc et de ses déchets.
- 368.198. Snyder. — Procédé de traitement du bois en vue de l'extraction de la térébenthine avec formation de poix et de charbon de bois comme sous-produits.
- 368.254. Frankenberg. — Procédé pour donner de la résistance à de minces plaques de gutta-percha de longueur arbitraire (papier de gutta-percha).
- 368.318. Gibson. — Réchauffeur séparateur et épurateur d'eau d'alimentation.
- 368.521. Pilon. — Traitement des phosphates doubles de fer et d'aluminium en vue de rendre l'acide phosphorique en combinaison soluble, dans le citrate d'ammoniaque.
- 368.399. Prinzer. — Peinture insolatrice des rayons solaires.
- 368.344. Claessen. — Procédé de fabrication de poudre sans fumée.
- 368.403. Luserno. — Procédé de fabrication d'un hydrocarbure liquide.
- 368.452. Verein. — Procédé de purification des gaz et des liquides.
- 368.511. Lauriac. — Filtre pour vins et autres liquides.
- 368.383. Lather. — Cuir verni et son procédé de fabrication.
- 368.470. Parris. — Machines à épiler tous les genres de fourrures.
- 368.585. Garianoff. — Procédé synthétique de fabrication d'ammoniaque, de sulfate d'ammoniaque et autres sels.
- 368.616. Veyse. — Composition pour enlever ou simplement rafraîchir les peintures et vernis, dégraisser les cuirs et peaux, etc.



L'éther ainsi obtenu est saponifié par chauffage avec de l'eau.

Ex. : 250 k. de lactate de chaux brut, desséché à 90 0/0 environ sont pulvérisés et introduits dans 116 k. d'alcool fort le plus possible; on ajoute ensuite en agitant 100 k. d'acide sulfurique ordinaire à 98 0/0 et l'on chauffe au bain d'eau en se servant d'un réfrigérant ascendant, pendant 6 à 8 heures.

On reconnaît la fin de la réaction par la disparition d'acide sulfurique libre.

On abandonne au refroidissement et on sépare le sulfate de chaux par filtration.

La solution est distillée sous pression réduite et le distillat est soumis à l'ébullition avec de l'eau dans un appareil distillatoire; l'alcool formé est éliminé au fur et à mesure; quand il ne s'en produit plus, on concentre l'acide lactique restant dans l'appareil par évaporation dans le vide.

La production d'acide lactique pur présente un grand intérêt car l'acide technique à 80 0/0 vaut environ 100 francs les 100 k., tandis que l'acide lactique chimiquement pur, à la même concentration, est coté environ 500 francs les 100 k.

#### 172.931. — Préparation d'acide acétique par distillation de solutions aqueuses d'acide acétique,

Par Dr Léo MARCKWALD à Bitterfeld.

Dans ce procédé, on effectue la distillation en présence d'un liquide volatil non miscible à l'acide acétique.

Ce liquide doit bouillir entre 130 et 170°; l'auteur choisit le xylène.

On peut employer aussi le chlorobenzène ou un pétrole distillant à cette température; de même on peut au lieu d'acide acétique aqueuse, faire agir l'acide sulfurique sur l'acétate de chaux et introduire, en agitant, des vapeurs de xylène aussi longtemps qu'il passe de l'acide acétique à la distillation.

La distillation est condensée; il forme deux couches, celle du dessous formée d'un mélange de xylène et d'acide acétique, l'autre d'une solution aqueuse d'acide acétique; on les sépare.

1° Le mélange xylène et acide acétique est fractionné dans un appareil à colonne, un déphlegmateur; il passe en premier de l'eau et du xylène; ce mélange à bas point d'ébullition est composé d'eau

et de xylène dans les proportions de 2 à 1. Ensuite passe une faible quantité d'un mélange de xylène, d'acide acétique et d'eau; puis distille un mélange d'acide acétique et de xylène (dans le rapport 2 à 1). Finalement on obtient du xylène pur, qui est employé à nouveau.

2° L'acide acétique aqueuse est à son tour fractionné; il s'élimine ainsi une faible quantité de xylène qui y était dissous ainsi que de l'eau.

Par une nouvelle distillation on élimine la plus grande partie de l'eau et l'on obtient un acide acétique à 98°-99°.

On lui ajoute le mélange de xylène et d'acide acétique obtenu en 1) et on distille à nouveau et l'on sépare du xylène avec une faible quantité d'eau; finalement il reste de l'acide acétique cristallisable pur.

Les quantités à employer sont :

Pour 79 k. acétate de chaux et 50 k. d'acide sulfurique à 66° on ajoute peu à peu à l'échantillon environ 100 kg. de xylène, cette quantité varie, du reste, avec les dimensions de l'appareil et la rapidité de la distillation.

#### 172.877. — Procédé de préparation d'une masse résineuse analogue à la gomme-laque par condensation de phénol et de formaldéhyde,

Par Louis BLUMER à Zwickau i. S.

Ce procédé consiste à condenser l'aldéhyde formique et le phénol (1 molécule  $\text{CH}_2\text{O}$  pour 1 molécule phénol) à une température pouvant s'élever jusqu'au point d'ébullition du mélange, avec addition comme agent de condensation, d'un oxyacide organique que l'on ajoute à la solution aqueuse de formaldéhyde.

Exemple : dans une chaudière assez vaste, doublée de plomb pouvant être chauffée par double fond, on introduit 155 k. d'acide tartrique ordinaire et 150 k. d'une solution commerciale d'aldéhyde formique (40 0/0). L'acide se dissout avec un faible échauffement, on introduit ensuite 195 k. d'acide phénique, liquide technique à 100 0/0 (acide carbolique).

On élève lentement la température jusqu'à ce qu'une réaction se déclare, celle-ci en 10 minutes porte le contenu de la chaudière à l'ébullition.

La réaction terminée il surnage une masse huileuse qui est lavée à l'eau bouillante et débarrassée du peu de phénol contenu par ébullition avec de l'eau additionnée d'un peu d' $\text{AzH}_3$ .



On coule dans l'eau froide où la résine se prend en masse ressemblant à la gomme-laque.

Sa composition élémentaire est :

C; 76,4 0/0 — H; 6,25 0/0 — O; 17,37 0/0  
— H<sup>2</sup>O; 0,48 0/0.

Ce composé n'est pas soluble dans les alcalis, on peut donc laver avec ceux-ci les enduits obtenus au moyen de cette résine.

Il est soluble dans l'alcool ordinaire, dans l'alcool méthylique, l'acétone et l'éther, insoluble à froid dans le benzène, insoluble dans l'essence de térébenthine, soluble à chaud dans l'huile de ricin.

Dans ce procédé on peut remplacer l'acide tartrique par l'un quelconque des acides : lactique, malique, citrique, etc.

#### 174.496. — Procédé de préparation d'oxyde d'anéthol et d'oxyde d'isosafröl,

Par Dr PAUL HORING, à Berlin.

Le dibromure d'isosafröl échange facilement un atome de brome contre le groupe OH en chauffant 1 à 2 heures au bain d'eau sa solution acétonique aqueuse additionnée d'un peu de marbre concassé.

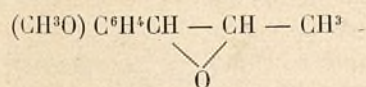
L'oxybromure ainsi formé n'est ni cristallisable ni distillable; il a une densité de 1,568 à 18° et possède la constitution (CH<sup>3</sup>O<sup>2</sup>) : C<sup>6</sup>H<sup>3</sup>.CH(OH).CHBr.CH<sup>3</sup>.

L'oxybromure d'anéthol possède une constitution analogue et a une densité de 1,420.

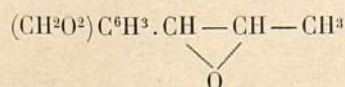
De même on peut obtenir un oxychlorure d'isosafröl de constitution analogue; au moyen du dichlorure d'isosafröl qui se prépare en introduisant une molécule de chlore (Cl<sup>2</sup>) dans la solution étherée de l'isosafröl.

L'auteur a trouvé que, par l'action des alcalis, ces oxybromures perdent facilement HBr en se transformant en oxydes dont les formules de constitution sont :

Pour l'anétholoxyside :

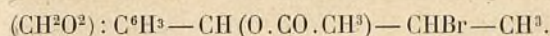


Pour l'isosafröloxyde :



La réaction s'opère avec facilité en solution alcoolique aqueuse.

Au lieu de composés oxyhalogénés, on peut employer les dérivés acidylés; par exemple, l'acétobromure d'isosafröl.



Ce sel se prépare facilement par l'action de l'acétate de soude sur le dibromure de l'isosafröl.

Les oxydes d'anéthol et d'isosafröl chauffés à haute température, ou chauffés avec des acides minéraux dilués, subissent une transposition moléculaire et se transforment en β-cétones isomères R.CH<sup>2</sup> — CO — CH<sup>3</sup>.

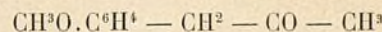
Ces nouveaux corps possèdent une odeur aromatique toute particulière qui permet leur emploi en parfumerie; ils sont en outre pourvus de propriétés dermatologiques et peuvent, en thérapeutique, remplacer d'autres produits tels que le salbène.

Voici un exemple de préparation :

24,5 gr. d'oxybromure d'anéthol dissous dans 50 cc. alcool sont additionnés de la solution alcoolique de 6 gr. de KOH. Il se sépare abondamment du bromure de potassium, au bout d'une demi-heure de chauffe l'opération est terminée. L'alcool est chassé par distillation, le résidu est repris par l'eau et l'huile insoluble est isolée et purifiée par distillation dans le vide.

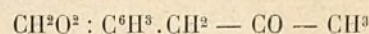
Elle bout de 130 à 138° sous 11 mm. d<sub>17</sub><sup>0</sup> = 1,0637.

Par chauffage à la pression ordinaire, à 190-210° il se produit une transposition et l'on obtient la cétone :



bouillant de 267 à 269° à la pression ordinaire ou à 136-138° sous 12 mm. d<sub>17</sub><sup>0</sup> = 1,707.

L'isosafröl fournit d'une façon analogue la cétone :

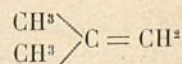


bouillant à 283-284° d<sub>17</sub><sup>0</sup> = 1,2017.

#### 12.814. — Préparation de butylxylène tertiaire et de butyltoluène tertiaire,

Par AKTIEN GESELLSCH. FÜR ANILIN-FABRIKATION, Berlin.

On fait agir l'isobutylène :



sur le métaxylène ou le toluène en présence de chlorure d'aluminium ou d'agents de condensation analogues et d'une faible quantité de butylehalogéné.



Ex. : Dans trois flacons de Woolf contenant chacun 5 kgs de métaxylène, 200 grammes de chlorure d'aluminium, 50 grammes de chlorure de butyle on fait passer, à la température de 10°, un courant lent d'isobutylène gazeux jusqu'à ce que le premier flacon n'absorbe plus rien.

On l'enlève et le remplace par un nouveau qui prend la troisième place, etc.

Le contenu de plusieurs flacons est lavé à l'eau, l'huile séparée est fractionnée ; le produit bout de 200° à 203° et le xylène qui distille avant est retourné à une nouvelle opération.

**30.342. — Procédé de préparation de combinaisons cycliques au moyen d'hydrates de la série du citral,**

Par KNOLL et C<sup>o</sup> LUDWIGSHAFEN AN KNEIN.

Ce procédé consiste à chauffer les hydrates de la série du citral avec du chlorure de zinc.

Par exemple, 1 partie de pseudoionone est chauffée 1 à 2 heures au réfrigérant ascendant avec 2 parties de chlorure de zinc et 1 partie d'eau.

On ajoute alors de l'eau, puis on lave à l'acide chlorhydrique étendu, à la soude, enfin à l'eau et l'on fractionne.

L'ionome obtenue (passant à 140° sous 12 mm. de pression) est en bon rendement.

**29.588. — Procédé de préparation de dérivés de narcéine et d'homonarcéine,**

Par KNOLL et C<sup>o</sup> CHEMISCHE FABRIK, à Ludwigshafen a. Rh.

Modification de la patente 174.380 consistant à remplacer l'emploi de dialkylsulfates par d'autres dérivés alkyliques neutres.

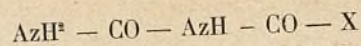
Par exemple, 1 kg de narcéine est dissout dans une équivalente quantité de potasse alcoolique et on ajoute, au bain-marie 250 grammes de bromure d'éthyle.

Du produit de la réaction, on isole par HCl le chlorhydrate du dérivé éthylé fondant à 231°.

**26.286. — Procédé de préparation d'acide C.C-dialkylbarbiturique,**

Par FABRIK E. MERK, à Darnstadt.

Ce procédé consiste à prendre les dérivés uréiques de la forme :



dans lesquels X représente AzH<sup>2</sup> ou O alkyl et les condenser avec des dérivés alkyliques de l'éther malonique.

Par exemple, on prend 13 gr. 2 d'éther allophanique (ou la quantité correspondante du biuret) finement pulvérisé et on le chauffe avec 21 grammes d'éther diéthylmalonique et une solution de 7 grammes de sodium dans 160 cc. d'alcool pendant 5 heures à 105°.

Le sel de sodium qui se sépare est décomposé par l'acide chlorhydrique et cristallisé dans l'eau. On obtient ainsi l'acide diéthylbarbiturique qui est purifié par une recristallisation dans l'alcool.

**20.999. — Procédé de préparation d'acides C.C-dialkylbarbituriques,**

Par FARBENFABRIKEN VORMULS BAYER & C<sup>ie</sup>, à Elberfeld.

D'après ce procédé on fond, par exemple, le diéthylmalonylediuréthane (obtenu au moyen du chlorure de diéthylemanolyne et de l'éthyleuréthane) pendant 5 heures à 200-210° ; le produit de la fusion est dissout dans l'ammoniaque filtré et l'ammoniaque évaporé. Par refroidissement, il se sépare, l'acide C.C-diéthylbarbiturique que l'on purifie par cristallisation dans l'eau.

**8.264. — Procédé de préparation d'un produit contenant de l'oxygène actif,**

Par GEORGES FRANÇOIS JAUBERT, à Paris.

Modification de la demande J. 7920, en ce sens qu'en vue de la formation de perborate de constitution  $\text{BO}^3\text{Na} + 4\text{H}^2\text{O}$ , on fait agir un mélange d'acide borique et d'acide minéral ou d'acide borique et d'eau oxygénée sur un peroxyde alcalin.

Exemple : On mélange 525 grammes d'acide sulfurique à 66°Bé avec 10 litres d'eau et on introduit 1.240 grammes d'acide borique cristallisé et 780 gr. de peroxyde de sodium ; la température ne doit pas dépasser 20°.

On abandonne et filtre le précipité alcalin.

Le directeur-gérant : Bernard TIGNOL

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