

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° 207

TOME XVIII

MARS 1907

HENRI MOISSAN

La science chimique vient de perdre un de ses plus distingués représentants en la personne de M. H. Moissan, mort à Paris le 20 février, à la suite d'une courte maladie.

H. Moissan était né à Paris en 1852. En 1883, il passait sa thèse de doctorat avec beaucoup de succès. C'était une étude de la série du cyanogène. En 1886, il était professeur de toxicologie à l'Ecole supérieure de Pharmacie de Paris. Professeur à la Sorbonne, c'est à lui que l'on doit la réussite de l'Institut chimique qui est à la veille de prendre, comme on le sait, une grande extension.

Les travaux de Moissan indiquent une très grande habileté expérimentale. On lui est redevable, en particulier, de l'isolement du fluor, ce corps simple que les chimistes ont cherché à préparer pendant si longtemps. La série d'études sur la préparation artificielle du diamant mérite de fixer l'attention, malgré les débats passionnés auxquels ces recherches ont donné lieu.

Il a publié de nombreux mémoires de chimie minérale, sur les composés fluorés, les hydrures, etc. Membre de l'Académie de médecine depuis 1888 et de l'Académie des sciences depuis 1891, il venait de recevoir le prix Nobel.

C'était un homme fort aimable, ayant un talent d'orateur remarquable, ce qui rendait ses cours particulièrement clairs et attrayants.

Voici, d'ailleurs, en quels termes le professeur Klasson a terminé son discours au savant français, au moment où furent proclamés les noms des lauréats du prix Nobel : « Tout le monde a admiré la grande adresse expérimentale avec laquelle vous avez isolé et examiné le fluor, cette bête sauvage entre les éléments. Par vos travaux, à l'aide de votre four électrique, vous avez deviné l'énigme de la formation des diamants dans la nature. Vous avez formé une vague puissante dans tout le monde technique, une vague qui n'est pas encore venue à sa hauteur.

... Je vous fais des compliments d'avoir produit des travaux d'une grande valeur, d'une valeur qui durera toujours »

CH. COFFIGNIER.

Sur la métallurgie de l'Antimoine

Etat dans la nature. — Nous nous bornerons à signaler les plus importants minerais existant dans la nature pour arriver rapidement au traitement de ces minerais.

En Algérie, dans la province de Constantine, dans les mines de Sensa on extrait un minerai oxydé, la valentinite (Sb^2O^3) très riche et très facile à traiter par réduction, de même la cervantite Sb^2O^4 . Le minerai le plus répandu et le plus abondant est la stibine Sb^2S^3 , trisulfure d'antimoine; on le trouve en France dans le Gard, dans le Puy-de-Dôme, dans la Vendée, dans la Mayenne, etc... Cette stibine qui a été souvent décrite présente des cristallisations très accentuées, les aiguilles prismatiques atteignent parfois des développements remarquables.

Nous allons étudier précisément le traitement de ces minerais sulfurés tel qu'il s'opérait autrefois, et le mode de traitement en vigueur actuellement dans une fonderie de la Mayenne dont on a parlé beaucoup ces derniers temps.

La mine productrice donne deux sortes de minerais :

- 1° Le minerai n° 1, riche, titrant de 50 à 60 0/0;
- 2° Le minerai n° 2, pauvre, quartz imprégnés de Sb^2S^3 , titrant de 10 à 20 0/0 d'antimoine.

Le minerai n° 1 seul sert à l'extraction du métal par voie ignée, et le minerai n° 2 est grillé pour production d'oxydes.

1° Production de métal par le minerai n° 1.

Autrefois le procédé employé pour extraire l'antimoine de son sulfure ne nécessitait pas moins de 5 opérations bien distinctes qui rendaient le travail excessivement long :

1° Fusion simple du minerai pour débarrasser le sulfure de sa gangue;

2° Grillage du sulfure à peu près pur après pulvérisation pour l'oxyder presque totalement. Dans cette opération il s'échappe beaucoup d'oxyde d'antimoine très volatil que l'on récupère dans des chambres de condensation;

3° Réduction par le charbon de l'oxyde produit (cette opération donnait le métal brut);

4° Raffinage du métal, le métal brut était refondu avec du carbonate de soude pour lui enlever les sulfures métalliques étrangers qu'il contenait encore;

5° Traitement des fumées d'oxydes recueillies dans les chambres de condensation (1).

Cette série d'opérations est très longue surtout pour le grillage du sulfure qui se faisait sur la sole d'un four à réverbère; il faut brasser fortement et longuement, sans quoi la masse fondue s'oxyderait simplement à la surface, et la couche d'oxyde produite,

(1) Würtz, *Dict.*

préservait les couches inférieures d'une nouvelle oxydation.

La méthode beaucoup plus rapide et employée avec succès dans l'usine dont nous nous occupons, consiste à déplacer l'antimoine de son sulfure par le fer, par la voie ignée. Certains ouvrages le signalent comme donnant un métal raffiné de mauvaise qualité (1), nous verrons par la suite qu'on obtient au contraire un produit industriel très pur.

Cette méthode simplifiée ne comporte plus que deux opérations :

La première fusion donnant le métal brut;

La deuxième fusion ou raffinage donnant un métal étoilé titrant de 99,2 à 99,5 0/0 d'antimoine pur.

Première fusion

Cette première opération se fait dans des fours à réverbère dont la sole est une cuve, la porte du foyer et la porte de travail sont sur le même côté. Les dimensions sont à peu près les suivantes : 8 à 9 mètres de longueur totale, sur 1 m. 25 de largeur et 1 m. 60 à 1 m. 70 de hauteur du sol à la voûte.

Ces fours peuvent se diviser en trois parties : 1° le foyer; 2° la sole ou cuve de travail; 3° les chambres de condensation pour la récupération des fumées d'oxydes d'antimoine (En général il ne se dépose guère de ces poussières d'oxydes dans les chambres, car elles sont constamment à une température trop élevée pour que le dépôt d'oxydes volatils puisse s'opérer).

Marche du four. — Nous supposons le four arrêté, ou neuf, et allons le mettre en marche.

La sole étant convenablement chaude, on y introduit ce qui constituera le fond de bain, c'est-à-dire un mélange de scories fusibles et de carbonate de soude Solvay. On ajoute ensuite une charge de minerai n° 1 ou riche mélangée à sa proportion convenable de sel de soude qui n'agit que comme fondant. Ceci fait, par la porte de travail, on brasse avec des ringards la masse qui ne tarde pas à devenir liquide; toutes les matières siliceuses, les quartz et autres impuretés mélangés au sulfure viennent à la surface du bain. Avec des râtaux ou des raclettes, l'ouvrier les enlève et les fait tomber dans des lingotières, ces scories qui portent plus communément le nom d'écramages sont ensuite jetées à la décharge. Lorsque la surface du bain est tranquille, que le sulfure est bien fondu, on y incorpore le fer.

On emploie en général des boîtes à conserves, brûlées et décapées, le plus exemptes de plomb pos-

(1) Würtz.

sible, car ce dernier métal forme avec l'antimoine un alliage duquel il est impossible de l'enlever par l'affinage.

On ajoute donc ce fer en quantité voulue au bain de sulfure fondu et on brasse le mélange; cette opération faite, on ferme la porte de travail et l'on donne un coup de feu. La réaction qui se passe est celle-ci: l'antimoine est déplacé de son sulfure par le fer et par sa densité coule au fond du bain, le fer lui est transformé en sulfure et reste fondu à la surface.

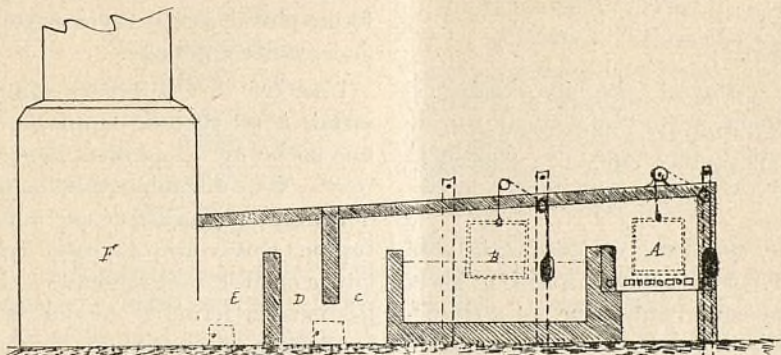


Fig. 1. — A, foyer; B, cuve de fusion; C, D, E, chambres de condensation; F, cheminée.

duction et brassage du fer, on fait une coulée de sulfure de fer.

Par la porte de travail, l'ouvrier enlève le sulfure avec une poche en fonte en ayant soin de rester à la surface du bain, et le coule dans des lingotières en acier.

La quantité de sulfure à enlever à chaque opération est variable avec la hauteur du bain, et l'épaisseur de la couche de sulfure au-dessus de l'antimoine fondu.

La coulée de sulfure de fer terminée on laisse le four se réchauffer et on procède ensuite à la coulée de métal brut, celle-ci s'opère comme celle du sulfure de fer mais l'ouvrier va chercher le métal au fond du bain au lieu de prendre à la surface. On coule dans des lingotières rectangulaires à 4 compartiments réunis à la base pour faciliter le démoulage, chaque coulée est d'environ 300 à 350 kgs de métal brut. En résumé, une opération comprend :

- 1° Introduction de Sb_2S_3 , brassage;
- 2° Ecrémage des scories;
- 3° Introduction du fer, brassage;
- 4° Coulée de sulfure de fer;
- 5° Coulée de métal brut.

Dans cette usine on faisait en 1904, 4 opérations semblables par four et par 12 heures, quelquefois 9 neuf par 24 heures.

Les proportions des divers produits constituant une opération, étaient les suivantes :

Nous avons donc ainsi deux couches superposées :

1° Au fond, antimoine fondu impur;

2° Au dessus, sulfure de fer fondu.

On recommence alors la même série d'opérations dans le même bain avec une nouvelle charge de minerai, écrémage et nouvelle introduction de fer, de façon à faire monter la surface du bain, et à rendre le travail plus facile.

Nous considérerons maintenant le four en pleine marche; lorsque le coup de feu est donné après intro-

1° Charge :

Gros minerai et noisettes . . .	450 k.
Minerai fin lavé	150 k.
Ecrémages de deuxième fusion . .	20 k.
Carbonate de soude Solvay . . .	20 k.
Ferrailles	240 k.

Les ouvriers font donc une charge et les opérations qu'elle nécessite toutes les 3 heures en moyenne. La moyenne de durée pour un four bien construit et pour un travail assidu de 8 charges par 24 heures est d'environ 5 à 6 mois.

Antimoine brut. — Le métal extrait des lingotières et cassé à coups de masse se présente sous la forme de blocs gris d'acier affectant des formes cristallines dont l'intensité varie avec l'impureté du métal.

Sa principale impureté est le fer; des antimoines de premier jet en contiennent parfois 4 et 5 0/0 lorsque le travail du four ne s'est pas bien effectué; la cassure est grenailée, et ressemble assez à celle de l'acier trempé.

Si au contraire le travail est bon et que le métal brut ne contient que de 1 à 2 0/0 de fer, la cassure présente de grandes surfaces brillantes et bien nettes. Cette particularité est une indication pour le chef de fonderie qui peut alors modifier légèrement les quantités de fer à mettre en œuvre.

Voici une analyse donnant une idée de la teneur en impuretés d'un antimoine brut :

Impuretés :

Fer . . .	2,75 0/0
Soufre . .	1,95 0/0
Arsenic . .	0,54 0/0
Plomb . . .	0,22 0/0
Silice. . .	0,12 0/0
Antimoine par différence.	94,42 0/0

Sous-produits ou résidus. — Jusqu'en 1903, ces résidus n'ont pas été utilisés ; ils sont constitués par :

- 1° Les écrémages ;
- 2° Le sulfure de fer.

Les écrémages, si le travail a été bien conduit, si le four était assez chaud, ne doivent contenir que de 1 à 2 0/0 d'antimoine ; au-dessus, ils constituent une perte sèche car ces résidus sont jetés à la décharge.

Les sulfures de fer sont assez complexes, ils sont constitués par FeS , FeS_2 , des polysulfures de fer et de sodium, et leur teneur en antimoine est quelquefois très élevée, 10 à 12 0/0, la moyenne générale n'est toutefois que de 6 à 7 0/0.

Dans le sulfure de fer, l'antimoine se trouve sous deux états :

1° A l'état de sulfures dissous dans les polysulfures ;

2° A l'état métallique, cela provient dans ce dernier cas de ce que le four n'était pas assez chaud pour permettre une bonne séparation des couches, et qu'il est resté des globules métalliques au sein du sulfure que les hommes ont coulé.

Récupération — Comme nous le disions plus haut, on ne récupérerait rien de cet antimoine perdu dans le sulfure. Rien n'est pourtant plus facile que de concasser et broyer ce produit (qui s'effritte tout seul à l'air) et par lévigation, récupérer pour ainsi dire tous les globules métalliques.

Deuxième fusion

Raffinage ou étoilage. — Cette deuxième opération se fait dans un four à cuve du même principe que celui de première fusion mais de dimensions plus restreintes.

Le métal brut concassé est refondu en ayant soin pour éviter l'oxydation de recouvrir la surface du bain d'un laitier fusible, formé en grande partie de sel de soude Solvay. Pendant un temps assez long, on laisse la masse fondue au repos en chauffant assez

fortement pour permettre aux impuretés du métal de monter à la surface du bain.

On ouvre ensuite la porte de travail et on laisse l'air extérieur venir oxyder les matières étrangères qui surnagent (sulfures de fer, un peu de gangue, etc...). Au fur et à mesure que cette oxydation se produit l'ouvrier retire les crasses formées avec un ringard en ayant soin de se tenir toujours à la surface du bain.

Quand le four n'« écrème » plus, quand il ne se forme plus de crasse sur la masse liquide, le moment de la coulée approche.

L'ouvrier doit se rendre compte de la pureté du métal, à cet effet, de temps en temps il prend avec une poche un échantillon dans le bain et fait une coulée dans une minuscule lingotière en ayant soin de conserver à la surface une mince couche de laitier fusible (couverture). Le métal refroidi, sa couche de laitier enlevée, doit présenter à la surface des cristallisations en forme de feuilles de fougères, sinon le raffinage n'est pas terminé et on continue à chauffer.

Le métal raffiné étant bon à couler, on procède à la préparation de la « couverture ». On ajoute au bain un mélange d'oxyde d'antimoine (provenant des fours à oxydes, non marchand appelé oxyde gris), d'oxy-sulfures, de carbonate de soude et d'un peu de charbon. Ce mélange fondu est destiné à protéger la surface des lingots fondus pendant leur refroidissement.

Pour la coulée, elle se fait toujours au moyen de poches de fonte, dans des lingotières carrées contenant 20 à 21 kgs de métal, l'ouvrier qui coule, est précédé d'un autre ouvrier qui prend dans le four de la « couverture » et la dépose dans chaque lingotière quelques secondes avant que celles-ci reçoivent leur métal. De cette façon l'antimoine se trouve immédiatement à l'abri de l'air, et sa surface se recouvre au refroidissement d'un bel étoilage.

Il est dit très souvent que l'antimoine étoilé seul est pur, et par conséquent *marchand*.

Nous avons eu l'occasion de voir bien souvent des échantillons d'antimoine étoilé ne titrer que 98 à 98,5 0/0 de Sb pur alors que des échantillons titrant 99,5 0/0 avaient peu ou pas étoilé du tout. Il ne faut donc pas se fier uniquement à cette particularité pour trancher de la qualité d'un métal.

Voici quelques analyses qui feront voir que par un procédé on obtient un métal très pur :

I	
Soufre	0,069 0/0
Fer	0,190 0/0
Plomb	traces
Arsenic	0,265 0/0
Silice	traces
Antimoine dosé. .	99,450 0/0
	<hr/> 99,974 0/0

II	
Soufre	0,075 0/0
Fer	0,070 0/0
Plomb	0,081 0/0
Arsenic	traces
Silice	0,008 0/0
Antimoine dosé .	99,960 0/0
	<hr/> 99,924 0/0

Sous-produits. — Comme sous-produit nous n'avons que les écrémages, mais ces crasses ne sont pas jetées comme celles de la première fusion, car elles contiennent beaucoup plus d'antimoine, quelquefois plus de 20 0/0 et sont bien moins abondantes. On les emploie comme on l'a vu plus haut dans les charges de première fusion à raison de 20 kgs par opération. Au four à étoiler, on fait en moyenne 3 coulées et charges par 24 heures.

Rendements. — Prenons une journée où nous avons fait 8 charges dans les 24 heures, dans chaque charge il entre :

450 kgs de gros et noisettes à 55 0/0 Sb, soit . . .	247 k. 5 de Sb.
150 kgs de fin lavé à 45 0/0 Sb soit	67 k. 5 »
20 kgs écrémages de deuxième fusion à 20 0/0 Sb. . .	4 k. »
Total.	319 k. »

Pour les 8 charges, nous avons donc mis en œuvre 2.552 kgs d'antimoine pur; nous retirons en métal brut un poids de 2.350 kgs. Le rendement en première fusion est donc de :

$$\frac{2.350}{2.552} = 92,07 \text{ 0/0.}$$

Pour la deuxième fusion, ces 2.350 kgs de métal brut à 95 0/0 nous représentent un poids d'antimoine pur de :

$$2.350 \times 0,95 = 2.232 \text{ kgs.}$$

Or, la coulée d'étoilé a donné 2.127 kgs de régule

pur, notre rendement pour la deuxième fusion est donc de :

$$\frac{2.127}{2.232} = 95,29 \text{ 0/0.}$$

Le rendement général de l'étoilé par rapport à l'antimoine pur mis en œuvre en première fusion est donc de :

$$\frac{2.127}{2.552} = 83,3 \text{ 0/0.}$$

Ce rendement total est un peu fort et cela provient de ce que nous n'avons pas tenu compte de l'antimoine contenu dans les oxydes employés pour préparer la « couverture » en deuxième fusion; si nous en tenons compte arriverons au chiffre de 79 à 80 0/0 que nous avons toujours vu obtenir.

Fours à deux soles. — Il est évident, d'après la description que nous venons de faire du procédé, que la série de manipulations est bien réduite; néanmoins, il nécessite encore beaucoup de main-d'œuvre (coulage du métal brut, démoulage, concassage, refonte).

Dans ces dernières années, on a expérimenté un four à double effet, dans lequel les fours de première et de deuxième fusion se trouvent réunis.

Dans le four d'essai, le foyer était remplacé par un gazogène, mais ce dernier chauffant trop, et ayant fondu la voûte, on est revenu à l'ancien four ordinaire qui donne assez de chaleur.

Dans ce nouveau four, la cuve à raffiner fait suite à la cuve de première fusion et en est séparée par un mur formant autel. Le travail dans ce four se conduit identiquement de la même façon que dans les appareils séparés sauf qu'au moment de la coulée du métal brut, on le passe directement par-dessus l'autel de séparation des deux cuves, dans la cuve à étoiler.

Les essais de ce four à deux soles ont donné entière satisfaction tant au point de vue du rendement qu'au point de vue de l'économie de main-d'œuvre de temps et de charbon.

Minerai n° 2

Fabrication des oxydes. — Nous avons vu plus haut que ces minerais n° 2 étaient destinés à subir un grillage oxydant. Le système employé dans cette usine pour cette opération se composait :

- 1° Du four;
- 2° Des chambres de condensation;
- 3° Des cheminées à tirage forcé par Kœrting.

Le four. — C'est un four à grilles obliques comme le représente notre dessin. Les charges se font par en haut et le défournage par en bas. Le départ des fumées d'oxydes a lieu vers le haut du four par un conduit ménagé dans la maçonnerie, d'où elles vont se condenser dans les chambres de récupération.

Chambres de condensation. — Elles sont formées par de larges tuyaux de fonte dont l'assemblage

présente la forme de plusieurs V soudés les uns aux autres.

A la partie inférieure de chaque V se trouve une plaque de fer jouant dans une glissière, et faisant fermeture. C'est par ces orifices que l'ouvrier sortira les oxydes condensés.

Cheminée de tirage. — La longue suite de ces tuyaux de fonte vient aboutir par la partie inférieure

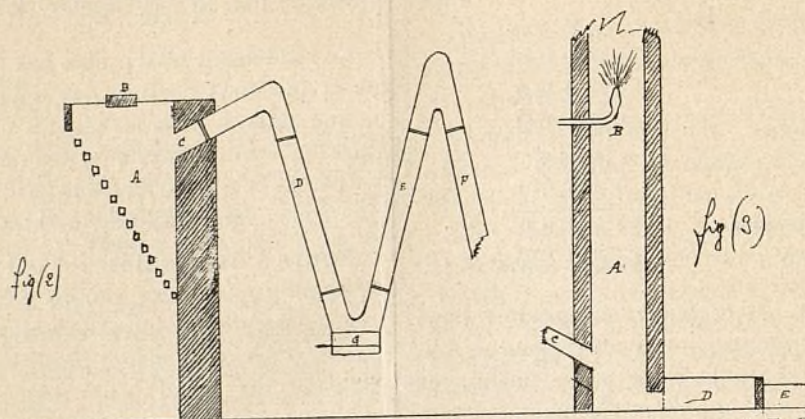


Fig. 2. — A, foyer à grilles oblique; B, trou de charge; C, départ des fumées d'oxydes; D, E, F, chambres de récupération; G, enlèvement des oxydes.

Fig. 3. — A, cheminée; B, kœrting; C, arrivée des gaz; D, E, bassins de décantation.

d'un V dans le bas de la cheminée de tirage, celle-ci est munie d'un appareil Kœrting à vapeur qui, en plus du grand tirage qu'il donne, condense par son jet de vapeur la majeure partie de l'oxyde qui ne s'était pas encore déposé dans les chambres.

Cet oxyde se dilue et tombe le long des parois de la cheminée dans de petits bassins de décantation d'où les ouvriers le retirent.

Marche de l'appareil. — Un feu de coke étant allumé dans le four à grilles, on jette par l'ouverture supérieure un lit de minerai en morceaux de la grosseur du poing, puis par-dessus, un lit de coke et un lit de minerai jusqu'à ce que le four soit plein.

L'air arrivant par les grilles suffit amplement à l'oxydation du sulfure d'antimoine, et les oxydes formés vont se condenser dans les chambres. Les résidus de ces fours ne contiennent plus que de 1 à 3 0/0 de Sb.

Pour le défournage des minerais grillés, il se fait d'une façon très simple, l'ouvrier qui conduit l'appareil, passe une pince entre les grilles et fait tomber les résidus qui sont ensuite menés à la décharge.

Produits. — Dans les premières colonnes de fonte, on ne retire en général que de l'oxyde gris, sali par les poussières de cokes entraînées; ce produit est un mélange d'oxydes, il contient Sb^2O^3 , Sb^3O^3 , Sb^2O^5 ,

comme impuretés, des poussières de charbon, Fe^2O^3 , As^2O^3 , As^2O^5 .

Cet oxyde gris, quoique très impur, est cependant marchand.

Vers le milieu de l'appareil on retire de l'oxyde blanc, titrant en moyenne 90 à 92 0/0 de Sb^3O^3 . Enfin en queue de l'appareil, on recueille l'oxyde humide, très blanc en général, qui une fois séché est, soit livré au commerce, soit employé en deuxième fusion pour le raffinage du métal.

Voici une analyse d'oxyde blanc donnant une idée moyenne des teneurs :

Eau.	0,75 0/0
Sb^2O^3	91,30 0/0
Fe^2O^3	1,15 0/0
As^2O^3	5,25 0/0
SiO^2	1,60 0/0
	<hr/> 99,60 0/0

L'acide arsénieux qui accompagne toujours l'acide antimonieux est cependant plus volatil que ce dernier, nous le retrouvons en effet plus abondant dans les oxydes de queue. Voici les teneurs en acide arsénieux des trois sortes d'oxydes recueillis :

1 ^o Oxyde gris	$\text{As}^2\text{O}^3 = 4,52$ 0/0
2 ^o Oxyde blanc	" = 5,25 0/0
3 ^o Oxyde humide	" = 6,46 0/0

Le rendement de ces fours à oxydes n'est pas bon en général, des pertes notables d'oxydes ont lieu à chaque charge de minerai; de plus la condensation est loin d'être parfaite.

Il existait 4 de ces fours à oxyde dans l'usine dont nous parlons. Pour ces 4 fours, deux hommes de jour et autant de nuit suffisaient pour assurer le service de la fabrication.

G. PAUTRAT.

Le vieillissement artificiel des eaux-de-vie.

Quand on abandonne pendant longtemps à elle-même de l'eau-de-vie enfermée dans un fût en bois de chêne, elle subit dans sa structure chimique une série de modifications complexes dont le résultat est de réaliser ce qu'on appelle « le vieillissement », c'est-à-dire d'après les travaux de Maumené et de Pasteur, un ensemble d'oxydations lentes dues à la pénétration de l'air atmosphérique à travers les pores du vaisseau, et par lesquelles le goût un peu rude qu'elle avait au sortir de l'alambic, s'adoucit, s'assouplit et s'affine. En même temps, le bois du fût exerce sur elle une action encore obscuré, mais certaine; les travaux de Fauré ont montré que ce bois contient deux substances qui exercent toutes deux une action prépondérante sur le vieillissement: le quercitrin, qui communique à l'eau-de-vie sa belle couleur d'un jaune ambré très appréciée des connaisseurs, et la quercine qui lui confère un arôme spécial. Les réactions chimiques qui s'établissent entre les tannins, les éthers et les acides du bois sont encore assez mal connues: néanmoins, l'expérience porte à croire qu'elles existent, et la science découvrira certainement un jour les détails de leur mécanisme.

Le vieillissement se traduit par des phénomènes d'ordre très divers qu'il est possible cependant de grouper sous les cinq rubriques générales suivantes: 1° coloration; 2° concentration due à l'évaporation (qui atteint, d'après Maumené, jusqu'à 25 0/0 en 20 ans); 3° abaissement du titre alcoolique (qui s'explique, malgré la réduction du volume, par le jeu des oxydations survenues); 4° éthérification et acétification spéciales (provenant des réactions du liquide sur les constituants du bois et de l'oxydation d'ensemble que produit le contact de l'air atmosphérique). Les travaux classiques de Trillat (1), d'Ordonneau et de

(1) Formation d'acétals odorants à la suite de l'éthérification.

X. Roques (1) ont élucidé la question au point de vue purement chimique: il est donc inutile d'y insister. Quant à ce qui est des procédés pratiques employés couramment pour vieillir (2) les eaux-de-vie, ils ne se bornent pas aux choix de conditions déterminées d'aération, d'exposition et de température: toute une série de tours de main interviennent et complètent l'action combinée de la nature et du temps. Ils consistent en soutirages et en dépotages effectués aux moments opportuns, en enfûtages dans des vaisseaux ayant, à l'usage, contracté « le parfum de vieux », en coupages savants, en addition parfois de « sauces » à formules mystérieuses; sans vouloir essayer de démêler la part d'utilité réelle qu'il y a dans l'emploi de ces pratiques traditionnelles, il faut constater qu'elles sont générales et que les secrets de fabrication que constitue leur ensemble sont considérés par les fabricants comme étant d'une haute importance: ils sont, par suite, jalousement gardés.

De tout ce qui précède, il résulte que l'eau-de-vie vieillie est nécessairement d'un prix de revient élevé: pour l'établir, il faut tenir compte de l'achat du vin, du coût de la distillation, des manipulations successives et des frais considérables de main-d'œuvre (3), de la vaisselle indispensable, mais surtout des pertes par évaporation, de l'abaissement du degré alcoolique primitif, et de la rémunération nécessaire des capitaux importants qui sont immobilisés pendant des années. D'après les indications de M. Malvezin, on peut admettre que le prix des vins qui servent à produire les eaux-de-vie de Cognac est, en moyenne, de 25 francs l'hectolitre, les frais de fabrication, de 7 fr. 50 à 8 francs, la freinte de 3 0/0: en comprenant l'amortissement du matériel, on arrive à un prix de revient de 181 fr. 50; en calculant la valeur de l'évaporation et de l'intérêt de l'argent, on arrive à tripler cette somme en dix ans. Enfin le négociant a à payer ses voyageurs, ses agents, ses frais divers, à prévoir les pertes commerciales, à réserver son bénéfice, etc... Aussi les vieilles eaux-de-vie authentiques de Cognac atteignent-elles les prix de 2 000 à 25.000 francs l'hectolitre.

..

Cette élévation des prix de vente afférents aux

(1) Le vieillissement s'accompagne de la formation d'environ un gramme d'acide acétique par hectolitre.

(2) « Vieillir » est le terme consacré, mais il serait plus juste de dire « aider au vieillissement ».

(3) Les maîtres de chai, dépositaires des fameux secrets de fabrication sont souvent payés comme des ténors.

eaux-de-vie vieilles naturellement ont conduit de tout temps à rechercher les moyens possibles d'obtenir un vieillissement artificiel : d'innombrables procédés ont été préconisés dans ce but.

1° Air à froid. — L'eau-de-vie agitée mécaniquement par l'action d'ailettes montées sur un arbre animé d'un rapide mouvement de rotation est mise en contact avec un violent courant d'air (1) : les oxydations et les éthérifications sont hâtées (2).

2° Oxygène à froid. — Ladrey et Maumené, partant de cette idée que, si l'air peut hâter le vieillissement, l'oxygène doit agir avec plus d'efficacité encore, ont conseillé son emploi que William Saint-Martin a étudié industriellement. Son appareil consiste essentiellement en un dispositif ingénieux pulvérisant le liquide dans une enceinte close remplie d'oxygène : le mélange de gaz et de liquide est conduit à un récipient où le contact se continue sous l'influence de la pression (3). Cet appareil a été modifié (4) de façon à permettre l'emploi de tous les gaz ou fluides sous pression.

Le vieillissement obtenu ainsi n'est pas très net, et il n'est guère possible d'admettre, avec l'auteur de la méthode, que le choc des particules liquides au contact de l'oxygène puisse produire de l'ozone dont l'action vieillissante est extrêmement énergique.

3° Ozone. — Du reste, si l'idée de hâter le vieillissement au moyen de l'ozone est une idée ancienne (5), et s'il est possible d'obtenir ainsi des résultats positifs, le procédé présente l'inconvénient grave de communiquer au liquide un goût désagréable qui ne disparaît que difficilement, même après plusieurs années.

4° Froid. — Les travaux de Raoul Pictet ont montré qu'en soumettant l'eau-de-vie à un refroidissement de -80 , on la vieillit de dix ans, mais, bien que l'industrie ait aujourd'hui à sa disposition des moyens efficaces pour produire de grands froids, ces moyens sont toujours d'un emploi délicat et dispendieux : c'est un obstacle sérieux à leur diffusion et à leur vulgarisation (6).

(1) L'opération a lieu, bien entendu, dans des enceintes closes de façon à limiter la perte par évaporation.

(2) Certaines maisons des Charentes se trouvent si bien de cette méthode qu'elles possèdent des installations considérables destinées à l'appliquer.

(3) C'est, avec quelques modifications de détail, le système qu'emploient certaines usines pour produire l'absinthe oxygénée.

(4) Brevet français n° 322.654, 30 juin 1902.

(5) Treillard, Otto.

(6) Il faut signaler pourtant qu'il est question d'installer à Hambourg une usine pour le vieillissement des eaux-de-vie au moyen de l'acide carbonique liquide.

5° Chaleur. — En exposant les eaux-de-vie à la chaleur solaire, on les vieillit d'une façon sensible : Vergnette-Lamotte recommandait déjà cette pratique, renouvelée des anciens. Les frères Godard, de Bordeaux, employaient systématiquement un procédé curieux consistant à loger leurs cognacs dans de petits fûts en chêne qu'ils plaçaient dans des fours chauffés au préalable à la température nécessaire pour la cuisson du pain. Différents appareils, dont le plus ingénieux est certainement celui de M. Bartet, ont été imaginés également pour mettre à profit l'action de la chaleur sur les eaux-de-vie.

6° Distillation sous pression réduite. — La distillation sous pression réduite, préconisée par Maumené et par Garrigou donne des produits très moelleux, très fins, mais qui, cependant, ne sont pas vieillis, puisqu'ils n'ont subi aucune oxydation : c'est donc là une solution approchée, mais non une solution vraie du problème.

7° Petites eaux. — Un très curieux procédé, en honneur auprès de certains viticulteurs, consiste à préparer des petites eaux, en faisant macérer des copaux de chêne du Limousin dans des eaux-de-vie de faible degré et à s'en servir pour vieillir les produits à traiter : on n'obtient, d'ailleurs, ainsi qu'un résultat médiocre.

8° Infusions, sirops, sauces. — Il en est de même des différentes mixtures (1) que l'on ajoute parfois aux eaux-de-vie de qualité inférieure pour les bouquetier et les vieillir : mais l'addition ne trompe guère que les profanes et les vrais connaisseurs n'en sont jamais dupes.

9° Procédés divers. — Cette étude se prolongerait indéfiniment si l'on voulait s'étendre sur tous les procédés de vieillissement successivement préconisés par les savants et les chercheurs : il est impossible de songer à le faire, mais ils peuvent être cependant intéressants de citer les plus importants parmi les méthodes signalées :

M. Minière (2) propose d'ajouter du charbon de bois en poudre dans l'alambic et du charbon concassé en fragments de la grosseur d'une noix dans les barils.

M. Heurteau (3) affirme l'utilité de l'air et de la

(1) On ajoute d'abord 2 0/0 de sirop de sucre, puis, suivant les opérateurs, des infusions de tilleul, de thé, de sureau, de sauge. Presque toujours le thé y tient une large place, combiné au benjoin, à la vanille, à l'éther œnanthique, à l'infusion de coques d'amandes, au brou de noix et même parfois à certains éthers d'éthyle ou de méthyle.

(2) Br. fr. n° 71.779, 7 juin 1856.

(3) Br. fr. n° 73.389, 9 novembre 1866.

lumière combinés : il place l'eau-de-vie dans des bouteilles en verre clair remplies jusqu'à moitié seulement, et les expose à l'action des rayons solaires.

M. Cousseilhat (1) préconise l'agitation au moyen d'un arbre à palettes.

M. Bories (2) injecte d'alcool les bois servant à la fabrication des fûts dans lesquels l'eau-de-vie est conservée.

M. Raln (3) additionne le liquide de cacao ou de chocolat peu sucré.

M. Vialar (4) emploie l'oxygène comprimé au contact à chaud ou à froid avec l'eau-de-vie à l'état liquide ou à l'état de vapeurs.

M. Tuhenor (5) élimine par électrolyse les flegmes et autres impuretés : une des électrodes est creuse ou munie d'un manchon mobile à l'intérieur duquel s'accumule les matières séparées de la masse liquide.

M. Cattanach (6) fait passer un courant d'oxygène chaud à travers le liquide contenu, à un état de division extrême, dans un réservoir clos ; il condense ensuite la vapeur produite.

MM. Auxerre (7), Crawford (8) et Boghaux se servent de copaux ou de plaques de bois de chêne blanc qu'ils introduisent dans les fûts ou dans lesquels ils envoient l'eau-de-vie en la pulvérisant.

MM. Brossa (9) et Martinez Anibaro (10) placent le liquide dans des vases transparents ou le font circuler dans un tuyautage de verre et projettent sur lui la lumière solaire ou la lumière artificielle.

M. Hasbrouk (11) emploie simultanément le charbon et l'oxygène, M. Bataille (12), la lumière et l'oxygène.

M. Timby (13) utilise des vibrations et des mouvements oscillatoires pour modifier l'état moléculaire (?) et produire le vieillissement (14).

(1) Br. fr. n° 76.321, 21 mai 1867.

(2) Br. fr. n° 92.650, 20 septembre 1871.

(3) Br. fr. n° 129.603, 15 mars 1879.

(4) Br. fr. n° 142.038, 30 mars 1881.

(5) Br. fr. n° 157.336, 1^{er} septembre 1883.

(6) Br. fr. n° 171.290, 22 septembre 1885.

(7) Br. fr. n° 76.984, 3 juillet 1867.

(8) Br. fr. n° 175.127, 30 mars 1886.

(9) Br. fr. n° 217.141, 31 octobre 1891.

(10) Br. fr. n° 195.260, 8 janvier 1889.

(11) Br. fr. n° 206.712, 30 juin 1890.

(12) Br. fr. n° 262.999, 7 janvier 1890.

(13) Br. fr. n° 209.387, 10 novembre 1890.

(14) Br. fr. n° 225.491, 8 novembre 1902.

(14) Ce procédé qui, *a priori*, peut sembler étrange, a cependant donné de bons résultats. Il faut noter qu'un procédé analogue a été employé avec succès pour le vieillissement des vins (Cf. Viard, *ap. Traité des vins*) : la maison Rosenheim et fils, de Bordeaux, qui possède à Londres des

MM. Villon et Malvezin (1) se servent de l'oxygène à l'état naissant, M. Grumbacher (2), le chauffage sous pression et l'agitation, M. Sothmann (3), les courants d'induction, M. Calmant (4), l'oxygène et l'ozone sous pression (?) en même temps que le charbon végétal, M. Besser, l'oxygène et les courants induits, de manière à produire en même temps que l'oxydation, des oscillations moléculaires (?).

M^{me} Haeck (5) et MM. Elly et Long (6) ont fait breveter l'emploi successif de la chaleur et du froid, M. Kuhr (7), un système basé sur la mise en œuvre de divers agents de vieillissement : la chaleur, le froid, les copaux de chêne, l'agitation et l'oxygène sous pression. M. Barbet (8) produit une nouvelle fermentation à l'aide de lies provenant des meilleurs crus, puis il provoque l'éthérification immédiate et le vieillissement en captant les acides gras, cœnanthiques et autres. M. Hataway (9) emploie l'air chaud ozonisé, M. Carrol (10), des chauffages répétés. M. Malvezin (11), propose une méthode à laquelle il donne le nom médiocrement euphonique de Pasteuroxyfrigorie (12) et qui consiste dans la mise en œuvre combinée de la chaleur, du froid et de l'oxygène atmosphérique. Son manuel opératoire est triple : 1^o pasteurisation sous pression ; 2^o congélation avec récupération du froid ; 3^o oxydation par l'air atmosphérique, congelé ou liquide. Le procédé Malvezin est certainement le plus scientifique de tous ceux qui ont été brevetés jusqu'à ce jour. Il donne d'excellents résultats : nul doute que son emploi ne se généralise rapidement.

L'énumération qui vient d'être faite est loin d'être complète, puisqu'elle se borne à quelques-uns seule-

entrepôts considérables, se trouve également fort bien, au point de vue du vieillissement prématuré des vins, d'avoir installé ses chais sous les Railways Arches des chemins de fer de la cité. La même théorie des vibrations explique le vieillissement des eaux-de-vie « retour du Cap ».

(1) Br. fr. n° 226.233, 5 décembre 1892 et n° 235.157, 30 décembre 1893.

(2) Br. fr. n° 234.358, 27 novembre 1893.

(3) Br. fr. n° 239.203, 11 juin 1894.

(4) Br. fr. n° 242.916, 15 mars 1894.

(5) Br. fr. n° 260.275, 8 octobre 1896.

(6) Br. fr. n° 269.830, 21 août 1897.

(7) Br. fr. n° 262.974, 11 janvier 1897.

(8) Br. fr. n° 264.586, 5 mars 1897, et certif. d'addition n° 264.686 du 29 mai 1897.

(9) Br. fr. n° 270.877, 29 septembre 1897.

(10) Br. fr. n° 285.393, 28 janvier 1899.

(11) Br. fr. n° 321.442, 27 mai 1902.

(12) Cf. *Vieillessement des vins, alcools et spiritueux*, 1 vol. in-8°, illustré, chez Férét, à Bordeaux, 1904.

ment parmi les nombreux brevets pris, en France, dans le but de garantir la propriété des méthodes étudiées et proposées pour le vieillissement industriel des eaux-de-vie. Mais elle suffit pour montrer que le commerce a à sa disposition des procédés capables de lui faire obtenir des résultats excellents. Bien certainement, ces résultats deviendront meilleurs, et les opérations qui les fournissent plus faciles et moins coûteuses.

Ce sera pour le commerce des eaux-de-vie une source de bénéfices considérables, et l'origine d'une prospérité économique féconde en conséquences heureuses pour la viticulture française.

Francis MARRE.

LES COULEURS DE MARS

On désigne encore ces couleurs sous le nom d'*ocres artificielles*. Mais elles sont d'une beauté infiniment supérieure. Ce sont des couleurs à prix élevés, uniquement employées dans la peinture fine. La série des nuances obtenues est la suivante : jaune, orangé, rouge et violet. Elles se préparent toutes en partant du sulfate de fer.

Jaune de Mars

On a donné des renseignements généraux sur la fabrication de cette couleur (1), mais sans grands détails sur le mode opératoire. On dissout dans l'eau à 60° 1.680 gr. de sulfate de fer bien pur et on ajoute à la solution 200 gr. de chlorate de potasse. On précipite, à la même température, par une solution renfermant 860 gr. de cristaux de soude. On obtient, dans ces conditions, un précipité brun verdâtre, avec une abondante mousse jaune. On lave trois ou quatre fois; le précipité vire lentement vers le jaune. Les lavages terminés, on ajoute une solution contenant 720 gr. d'alun; la couleur jaune s'accroît. La précipitation est terminée par l'addition d'une solution de 480 gr. de carbonate de soude. La réaction achevée, on remplit la cuve d'eau et on fait à nouveau plusieurs lavages. Le précipité filtré est découpé en petits pains et séché. Avec les quantités données, on obtient 420 gr. de jaune de Mars. Cette couleur est donc d'un prix de revient élevé.

(1) Roret, *Fabricant de couleurs*, t. II, p. 6; Guignet, *Fabrication des couleurs*, p. 165.

Orangé de Mars

On opère exactement comme pour le jaune, mais en employant :

Sulfate de fer . . .	1.680 gr.
Chlorate de potasse.	200 gr.
Cristaux de soude . .	1.820 gr.
Alun	1.440 gr.

De plus, l'opération doit être faite à l'ébullition. On obtient ainsi 625 gr. d'orangé de Mars, dont le prix de revient est sensiblement inférieur à celui du jaune.

Rouge de Mars

Il suffit de porter l'orangé de Mars au rouge vif, pendant 10 minutes, pour faire venir la couleur de l'orangé au rouge.

Violet de Mars

On l'obtient en calcinant l'orangé de Mars beaucoup plus longtemps et à température plus élevée.

CH. COFFIGNIER.

REVUE DES PÉRIODIQUES FRANÇAIS & ÉTRANGERS

Nouvel appareil pour la production de l'hydrogène sulfuré, par M. F. RANWEZ (*Annales de Chimie analytique*, janvier 1907, p. 7).

Appareil très simple. Tube en verre coudé; une des branches présente un étranglement obstrué par du verre concassé; dans la partie supérieure on met le sulfure de fer; dans l'autre branche, l'acide chlorhydrique.

Le tube de dégagement est muni d'une pince. En ouvrant cette pince, l'acide vient sur le sulfure et H²S se dégage; en fermant la pince, H²S comprime l'acide qui retourne dans la branche où on l'avait mis. L'appareil avec son support est vendu 4 francs.

CH. C.

Note sur la fabrication des allumettes, par M. M. DUBRISAY (*Bull. Soc. Chim.*, 4^e S. t. I, 1907, p. 37).

Pour éviter la déflagration des allumettes où le phosphore blanc est remplacé par un mélange de chlorate de potasse et de sesquisulfure de phosphore, l'auteur rappelle qu'on a proposé l'usage de la colle. Mais quand on augmente le pourcentage les allumettes deviennent difficilement inflammables. M. Dubrisay a d'abord ajouté de la glycérine, sans résultats heureux; le plâtre réussit

mieux, mais il faut trop en ajouter à la colle. Des résultats parfaits ont été obtenus en utilisant le sulfate ferreux (0,5 à 1 0/0). Le procédé est employé à l'usine de Pantin.

CH. C.

Ethérification des alcools, par M. PETERSEN *Bulletin de l'Association des Chimistes de sucrerie et de distillerie*, janvier 1907).

L'auteur a remarqué que l'action d'une molécule d'acide dichloroacétique sur une molécule des sels de sodium des acides gras, en solution éthylique, permettait de décomposer environ 95,4 0/0 des sels employés.

CH. C.

Sur la présence fréquente d'une trace de zinc dans les alcools industriels et moyen de la déceler, par M. G. GUÉRIN (*Journal de Pharmacie et de Chimie*, février 1907, p. 97).

Les méthodes ordinaires de recherche du zinc ne donnent pas de résultat. L'auteur verse dans un verre 2 à 3 cm³ d'une solution chloroformique d'urobiline (obtenue en acidifiant à HCl une urine de fébricitant), puis 25 à 30 cc. de l'alcool à examiner et 1/2 volume d'eau distillée. Une addition de 3 ou 4 gouttes d'ammoniaque donne une fluorescence verte et la liqueur devient rosée. On caractérise ainsi 5/100 de mmg. de zinc en dissolution.

CH. C.

Fabrication du sulfate de cuivre, à partir des pyrites grillées et des minerais de cuivre de qualité inférieure, par M. C. MILLBERG (*Bull. Soc. Chim.*, 4^e S. t. II, 1907, p. 123).

Les pyrites cuivreuses grillées tiennent du cuivre sous deux formes :

CuSO ⁴	CuS- Cu ² O- silicate Cu, Cu métal
(soluble)	(insoluble).

On peut les solubiliser par le sulfate ferrique en présence d'alcali. Il y a formation de Fe³O³.

Les résidus de grillage sont additionnés d'un lait de chaux. CuSO⁴ en solution est filtrée.

En présence d'autres métaux, on oxyde à l'air, lessive et traite à l'ébullition par un lait de chaux ; il se précipite un sulfate de cuivre basique ; il est redissous à chaud dans SO⁴H² aqueux. Par refroidissement Cu SO⁴H² aqueux cristallisé presque pur.

CH. C.

Appareil pour la détermination de la viscosité des vernis, par E. VALENTA (*Bull. Soc. Chim.*, 4^e S. t. II, 1907, p. 125).

Large tube avec robinet à la partie inférieure, maintenu rigoureusement vertical. Le tube rempli de vernis, on fait tomber une balle d'argent et l'on détermine au métro-nome le temps qu'elle met à gagner le robinet.

CH. C.

Nouvelle réaction de l'huile de foie de morue, par M. VREVEN (*Annales de Chimie analytique*, janvier 1907, p. 33).

Ajouter 5 cc. d'éther à 5 cc. d'huile, puis 25 cc. d'alcool à 92° 98°. On décante le liquide limpide qui surnage au bout de quelques instants, on le verse dans une capsule plate en porcelaine. On ajoute goutte à goutte AzO³H fumant (D = 1,48). L'addition de chaque goutte produit une coloration bleue fugace. Jeter le mélange dans l'eau la réaction terminée, car l'échauffement peut produire une explosion avec dégagement de vapeurs nitreuses.

CH. C.

Les résines synthétiques, par M. L. GROGNOT (*Revue de Chimie pure et appliquée*, février 1907, p. 49).

L'auteur examine la préparation des résines synthétiques :

1° Résines formées par les aldéhydes seuls. La résine de benjoin artificielle est obtenue par l'action de l'acide phosphorique anhydre sur l'essence d'amandes amères.

La distillation de l'aldol de Würtz (aldéhyde-alcool) donne, par condensation de deux ou plusieurs molécules, des résines blondes ou brunes.

2° Résines formées par les aldéhydes et phénols. Préparation de la gomme de Blummer (dont nous avons parlé précédemment).

La résine transparente de De Laire est obtenue par combinaison directe du formol et du phénol, en autoclave avec HCl comme agent de condensation.

CH. C.

Sur l'analyse des lithophones, par M. COPOLLE (*Annales de Chimie analytique*, février 1907, p. 62).

L'auteur recommande de déterminer les sels solubles par épuisement à l'eau chaude, ainsi que nous l'avons indiqué en 1902, l'humidité, l'insoluble, ZnS, ZnO et SO⁴Ba.

Il signale la présence de faibles quantités de baryte soluble. L'auteur attaque 2 gr. de lithopone par HCl étendu à l'ébullition, filtre et précipite par SO⁴H² ; le poids de SO⁴Ba obtenu \times par 0,845 donne la teneur en baryte soluble évalué en CO³Ba. L'auteur a trouvé de 0,81 à 1,60 0/0.

CH. C.

Le mouvement des phosphates et du superphosphate en France, par M. MAIZURES (*L'Engrais*, février 1907, p. 135).

L'auteur examine les importations et les exportations :

Phosphate de chaux :

	Importations	Exportations
1904 . . .	491.720 tonnes	78.612 tonnes
1905 . . .	447.738 »	53.240 »
1906 . . .	527.019 »	81.662 »

Superphosphate :

	Importations	Exportations
1904 . . .	71.177 tonnes	159.200 tonnes
1905 . . .	29.154 »	191.409 »
1906 . . .	42.877 »	180.418 »

La France est le pays d'Europe où l'industrie des superphosphates est la plus importante. Il n'y a que les Etats-Unis qui nous dépassent.

CH. C.

Lampes à incandescence à filaments métalliques,
 par C. G. Waidner et G. K. Burgess (*Electrical World*, 48. 915).

Les auteurs ont déterminé les températures et la nature des radiations produites par les lampes à incandescence à filaments de *tantale*, de *tungstène* ou de *charbon*.

Les températures ont été déterminées à l'aide du pyromètre de Holborn et de Kurlbaum; au-dessus de 150° les températures ont été extrapolées.

Le grand éclat des lampes à filaments métalliques provient de la température élevée du filament et non de la nature des radiations émises.

Le tableau suivant indique la température obtenue et la consommation en watts :

Lampe à filament de	Watts par bougie Heffner	Volts	Température
Charbon . .	3,5	118	1.900°
Tantale . .	2,0	110	2.000°
Tungstène .	0,95	100	2.300°

A une température de 3.180° la lampe à tungstène émet des radiations rouges, bleues et vertes.

Le point de fusion du tungstène est d'environ 3.200°.

J. D.

Titration d'acide arsénique, par L. Rosenthaler (*Zeitschrift anal. Chem.*, 1906, 45, 596).

Par l'action de l'acide arsénique et de l'acide chlorhydrique sur l'iodure de potassium il se fait de l'iode libre :

$$2\text{AsO}_3\text{H}^3 + 4\text{KI} + 4\text{HCl} = \text{As}_2\text{O}_3 + 2\text{KCl} + 4\text{I} + 5\text{H}_2\text{O}$$

Cette réaction peut servir, d'après l'auteur, à titrer l'acide arsénique.

Par exemple, l'arséniate de potasse est dissous dans l'eau, additionné d'acide chlorhydrique à 25 0/0 (ou sulfurique à 50 0/0) jusqu'à production d'un précipité. Ce dernier est redissous dans aussi peu d'eau que possible et l'on titre l'iode libéré, après un repos d'un quart d'heure, au moyen d'une solution $\frac{\text{N}}{10}$ d'hyposulfite de soude, dont chaque centimètre cube correspond à 9,008 mgr. AsO_3KH^2 ou 5,75 mgr. As_2O_3 .

La teneur de la solution en acide libre a une grande influence; c'est ainsi qu'une solution d'acide arsénique contenant seulement 5 0/0 d'HCl n'accuse au titrage que

41,2 0/0 de l'acide arsénique, tandis que si elle contient 16 0/0 d'HCl, le nombre trouvé est concordant.

Ce procédé permet le titrage de l'acide arsénique en présence de l'acide arsénieux : ce dernier est d'abord titré à l'iode, puis par addition d'iodure de potassium et de la quantité d'acide chlorhydrique nécessaire, on se trouve dans les conditions du procédé.

J. D.

Crème pour souliers (*The oil and colour Journal*, janvier 1907, p. 220).

Cérésine jaune	22 parties
Cire du Japon	2 »
Résidus de cire de Carnauba	2 »
Paraffine	2 »
Résine française	1 »
Dammar	1/2 »
Térébenthine	50 »
Benzol	30 1/2 parties.

On fond ensemble les cires et résines, puis après avoir retiré du feu on ajoute le benzol et la térébenthine.

La matière colorante appropriée est ajoutée ensuite, le jaune de quinoléine pour les crèmes jaunes et le noir de fumée pour le noir car il est le meilleur marché que la nigrosine.

L. P.

Ciments élastiques

The oil and Colour Trades Journal, 9 février 1907, p. 146, propose d'essayer un mélange de :

- 25 parties de goudron de Stockholm ;
- 25 parties de chaux ;
- 50 parties de ciment Portland.

Un autre ciment élastique pourrait se préparer avec du linoléate de plomb obtenu en précipitant un savon mou à base d'huile de lin par l'acétate de plomb. Laver, séparer et sécher. On pourrait y mélanger de la China Clay. Une ou deux couches de peinture à l'huile de lin de bonne qualité sont un bon préventif entre les craquèlements.

L. P.

Graisse pour cordages (*The oil and Colour Trades Journal*, 26 janvier 1907, p. 269).

Cérésine	5 parties
Résine blonde	20 »
Huile de coton épaisse	5 »
Huile verte cylindrine	20 »
Tale fin	50 »
Savon mou	20 »

La cérésine, la résine, l'huile cylindrine et le savon mou sont fondues, l'huile de coton est ajoutée puis le tale.

L. P.

DEUXIÈME PARTIE

BREVETS D'INVENTION DE L'INDUSTRIE CHIMIQUE ⁽¹⁾368.938. — **Procédé de préparation de caoutchouc pur**

Par M. AUGUST FOELSING

Les procédés en usage jusqu'ici pour préparer le caoutchouc à l'aide des plantes caoutchicifères présentent tous l'inconvénient que le produit qu'ils donnent ne peut être considéré ni comme caoutchouc pur, ni comme caoutchouc de valeur. Dans aucun cas, la dépense d'argent et de temps n'est en rapport avec la qualité du produit obtenu. Ce caoutchouc soi-disant pur est, à la vérité, tout à fait exempt de résine, de matières huileuses, de cire et autres substances analogues, mais il a une forte tendance à s'oxyder, il est de couleur foncée, très visqueux, mou et peu élastique. Le bon caoutchouc ne doit pas être trop foncé, il ne doit pas avoir une teneur trop élevée en résine ; il doit être exempt d'albumine et d'autres impuretés et, par exemple, de glucosides, de substances coriaires ou tannantes, par conséquent de substances susceptibles de provoquer la fermentation ou la moisissure ou des oxydations compliquées. Or, les caoutchoucs en fermentation dégagent une odeur excessivement désagréable ; ceux qui tendent à s'oxyder sont visqueux, courts et morts, c'est-à-dire qu'ils perdent graduellement leur meilleure propriété : l'élasticité. De plus, le bon caoutchouc ne doit avoir qu'une faible perte en eau, il doit, et ceci est sa qualité primordiale, être résistant et en même temps excessivement élastique.

Pour obtenir un caoutchouc qui possède ce degré de perfection, il faut choisir des matières premières dans lesquelles le caoutchouc se coagule facilement, dans l'écorce, les feuilles, les racines, les fruits, etc.

En outre, il s'agit tout d'abord de recueillir l'écorce, les feuilles, etc., d'arbres ou de jeunes plantes caoutchicifères, ce qui ne peut mieux être obtenu

qu'en établissant des plantations de plantes caoutchicifères, à la façon des plantations de chênes à tannin, avec exploitation bisannuelle ou triannuelle, c'est-à-dire où l'on coupera au bout de deux ou trois ans par exemple, par analogie avec ce qui se fait dans l'exploitation des arbustes à tannin, les jeunes pousses caoutchicifères et où on enlèvera l'écorce quelques jours après la coupe. L'écorce obtenue contiendra déjà, dans plusieurs variétés de caoutchouc, du caoutchouc coagulé.

Parmi les plantes qui possèdent cette propriété, il faut citer : le *Kickxia elastica* Preuss (identique au *Funtumia elastica* Stapf) ; le *Ficus elastica* Roxb (identique à l'*Urostigma elasticum* Miq) ; le *Ficus Schlechteri* Warb (toutefois, on devra préférer le *Kicksia* à ces deux variétés de *Ficus*) ; aux premières s'ajoutent les plantes qui donnent le caoutchouc dit de racine : le *Landolphia Thollonii* Dew ; le *Carpodinus leukantha* K. Schum et le *Carpodinus chyloohiza* K. Schum ; il faut aussi mentionner certaines variétés de *Clitandras*, parmi lesquelles le *Clitandra Arnoldiana* de Wild et le *Clitandra Nzunde* de Wild, qui sont remarquablement précieux pour la culture. Parmi les lianes caoutchicifères, il faut signaler le *Landolphia dondeensis* Busse, très précieux, que le docteur Walther Busse découvrit dans les prairies peu cultivées du territoire de Donde, dans les possessions allemandes de l'Afrique orientale et recommanda comme plante à cultiver dans les vastes landes de la brousse de l'Afrique orientale. Pour la production de caoutchouc pur, il faut, enfin, faire entrer en ligne de compte les fruits caoutchicifères qui donnent le caoutchouc viscoïde, tels par exemple que le fruit du gui caoutchicifère à grosses baies ; le *Strutanthus syringifolius* Mart., le *Phtirusa theobromae* (Willd.) Eichl. à baies moyennes et les guis caoutchicifères à petites baies : le *Phtirusa pyrifolia* (H. B. K.) Eichl ; le *Phoradendron Giordanae* Warb. ; le *Phoradendron Knoopii* Warb., et le *Strutanthus Roversii* Warb.

Dans le cas des lianes rhizophores, ainsi que des

(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.

lianes caoutchicifères, on peut se dispenser d'enlever l'écorce.

L'opération suivante de l'extraction du caoutchouc des écorces et des branches des lianes rhizophores et caoutchicifères coupées en bouts d'un mètre de longueur environ et rassemblées en faisceaux ondulés, ainsi que des baies viscoïdes, consiste à les faire sécher pendant un peu de temps, ce qui a pour résultat de provoquer la coagulation parfaite du caoutchouc qu'elles contiennent. On procède ensuite au broyage de la matière première, de préférence au moyen d'un désintégreur ou broyeur.

On fait ensuite bouillir la matière première ainsi réduite à l'état de fine division dans une solution de sulfite de calcium ou de magnésium dans l'acide sulfureux (dans la proportion de 10 p. 0/0 environ de matière brute), pendant plusieurs heures, dans des vases garnis de plomb et dans certains cas en vase clos. Cette opération a pour effet de détruire la matière colorante et d'éliminer les matières tannantes et autres. On fait alors écouler la lessive et on lave à fond le résidu, puis, après l'avoir laissé égoutter pendant un peu de temps, on l'introduit dans un extracteur d'un type approprié et on le fait bouillir pendant quelques heures, en présence d'acétone d'alcool méthylique ou éthylique, ou l'équivalent, jusqu'à ce qu'un échantillon prélevé du dissolvant ne donne plus aucun résidu. La matière qui reste dans l'extracteur est alors traitée, pour obtenir un caoutchouc parfaitement pur, par des dissolvants du caoutchouc, tels par exemple que le benzol, l'éther de pétrole, le toluol, le tétrachlorure de carbone et leurs analogues, jusqu'à ce qu'un échantillon prélevé sur le dissolvant qui a traversé la matière en traitement ne laisse plus aucun résidu à l'évaporation. Le caoutchouc est ensuite extrait de la solution de caoutchouc par évaporation dans le vide ou de toute autre manière convenable. Il reste alors dans l'appareil un caoutchouc parfaitement pur, inoxydable, exempt de matières colorantes et tannantes, ne contenant ni albumine, ni glucoside, exempts d'huiles étherées ou éventuellement d'huiles grasses, de cire et de résine, résistant, très élastique, qui peut être enlevé facilement de l'appareil.

On peut aussi diviser la matière, débarrassée des corps susmentionnés et qui se compose maintenant uniquement de cellulose et de caoutchouc par voie mécanique, en employant dans ce but des laveuses à cylindres cannelés ou des laveurs-extracteurs à boulets.

369.258. — Procédé de lavage de l'ammoniaque contenu dans les gaz de distillation avec régénération des matières de lavage.

Par M. Walter FELD.

Dans le procédé de lavage de l'ammoniaque des gaz de distillation et des gaz industriels par une solution de sels, l'ammoniaque est fixé à l'aide de l'acide carbonique contenu dans les gaz; il se forme le carbonate de la base contenue dans le sel de lavage et le sel ammoniacal correspondant. L'emploi d'un sel alcalin comme sel de lavage présente l'inconvénient qu'il se produit simultanément, avec le carbonate de l'alcali, un sulfure sous l'action de l'acide sulfhydrique qui est presque toujours contenu dans les gaz. Pendant la régénération du sel de lavage par distillation, on obtient donc de l'ammoniaque impur, qui contient de l'acide sulfhydrique. Par contre, en employant comme sel de lavage un alcalino-terreux, il se forme un carbonate alcalino-terreux insoluble et un sel ammoniacal soluble; mais la régénération du sel de lavage de ces eaux est très longue par suite de la lenteur avec laquelle les carbonates alcalino-terreux décomposent les sels ammoniacaux. Les sels de magnésie ne présentant pas ces inconvénients donnent les meilleurs résultats comme sels de lavage. D'après la proportion de l'ammoniaque et de l'acide carbonique contenu dans les gaz, il se forme une boue qui contient une solution de sel ammoniacal et un précipité de bicarbonate, du monocarbonate ou carbonate basique de magnésie. Ces boues ont la fâcheuse propriété de se coaguler souvent à l'état de pâte rigide, et ceci spécialement quand on lave les gaz avec des solutions concentrées d'un sel de magnésie. Cette coagulation obstrue souvent les appareils de lavage à tel point qu'elle empêche le lavage. Le même inconvénient se produit si on dégage l'ammoniaque par distillation des deux mères magnésio-ammoniacales saturées.

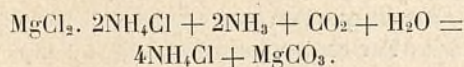
On peut éviter entièrement cet inconvénient en ajoutant d'autres sels à la solution du sel de magnésie, soit avant le traitement des gaz contenant de l'ammoniaque avec cette solution, soit après ce traitement, mais avant le dégagement de l'ammoniaque par distillation des boues saturées. La pratique a démontré qu'une addition de sels d'un alcali ou de l'ammoniaque est la plus efficace. On emploie avantageusement des sels dont l'acide est le même que celui du sel de magnésie.

Un exemple de réalisation du procédé est décrit ci-

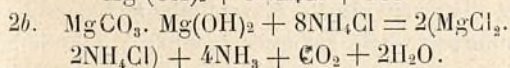
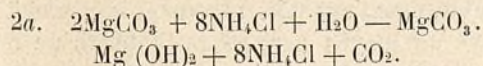
après en employant pour le lavage des gaz une solution de chlorure de magnésium avec addition de chlorure d'ammonium. Pour obtenir une solution d'ammoniaque aussi concentrée que possible, il est préférable en pratique de prendre une solution de chlorure de magnésium avec 150 à 250 grammes par litre dans laquelle on dissout encore 50 à 150 grammes de chlorure d'ammonium. Cette solution sert aussi longtemps au traitement des gaz contenant de l'ammoniaque et de l'acide carbonique jusqu'à ce que presque tout le chlore du chlorure de magnésium se soit combiné à l'ammoniaque sans que la masse devienne solide. En travaillant avec des solutions très concentrées, il peut même se déposer du chlorure d'ammonium à l'état cristallin, sans qu'il en résulte des inconvénients dans la fabrication.

En chauffant la solution saturée il se dégage au début presque uniquement de l'acide carbonique que l'on peut recueillir séparément; en chauffant jusqu'à l'ébullition, l'ammoniaque et le reste d'acide carbonique sont distillés. On peut activer le dégagement d'ammoniaque en opérant dans une chaudière sous pression, afin d'obtenir une température plus élevée, mais ceci n'est pas indispensable, car on a trouvé que le dégagement de l'ammoniaque par des combinaisons basiques de magnésie est accéléré par la présence d'un excédent de chlorure d'ammoniaque ou d'autres sels. La suite des réactions est exposée dans les formules suivantes :

1. — *Absorption.*



2. — *Dégagement d'ammoniaque par distillation.*



On réussit de cette manière à retransformer le précipité basique de carbonate de magnésie en chlorure de magnésium, sans être obligé d'ajouter de la chaux ou autre agent basique analogue pour dégager l'ammoniaque. Le chlorure d'ammonium ajouté à la solution du sel magnésique reste dans le cycle de la solution du sel de magnésie. Sur les méthodes actuelles de la distillation de l'ammoniaque, la nouvelle méthode présente le grand avantage de ne pas avoir besoin d'ajouter de la chaux. Il n'est pas même nécessaire de pousser la distillation de l'ammoniaque jusqu'à ce

que tous les composés insolubles du magnésium soient de nouveau dissous et que tout l'ammoniaque absorbé soit dégagé; la solution reste en cycle et est réemployée à l'absorption de l'ammoniaque des gaz. Les proportions des dissolutions indiquées ci dessus peuvent être modifiées à volonté; cependant on doit toujours ajouter assez de chlorure d'ammonium pour empêcher la coagulation des eaux mères soit à l'absorption, soit au dégagement de l'ammoniaque. Il en est de même en employant d'autres sels de magnésie ou si on ajoute à ces sels de magnésie d'autres sels pour empêcher la coagulation.

369.345. — **Procédé de fabrication d'une composition élastique, à base de caoutchouc, destinée à remplacer le caoutchouc dans ses divers usages.**

Par MM. LÉO SYMONS et GEORGE HUMPHERY.

L'invention porte sur un procédé de fabrication d'une composition élastique, à base de caoutchouc, destinée à remplacer le caoutchouc dans ses divers usages, tant industriels que commerciaux. Cette composition peut servir à fabriquer tous les articles qui sont actuellement faits en caoutchouc manufacturé, tels que bandages de roues, chambres à air, balles de tennis, de golf, de football et autres, isolants de câbles électriques, gommages à dessin, semelles de chaussures imperméables, bâches, tubes, etc.

Le procédé consiste essentiellement à mélanger le caoutchouc avec le produit du broyage des coques de noix de toutes espèces, noix ordinaires, noisettes, noix du Brésil, noix de corozo, et plus particulièrement de noix de coco de toutes sortes et de toutes provenances; le mélange étant effectué dans la proportion voulue suivant l'objet à fabriquer.

On peut, par exemple avec la noix de coco, exécuter le procédé de la façon suivante: la noix employée est d'abord nettoyée, puis la coque restante est concassée en morceaux et broyée; on peut employer pour cette opération, soit un broyeur, à cylindres, à meules, ou d'un type quelconque, soit un pilon. Le produit du broyage est ensuite mélangé avec du caoutchouc, dans la proportion voulue pour obtenir la résistance et le degré de dureté cherchés, suivant l'objet qu'il s'agit de fabriquer. Le mélange obtenu est enfin vulcanisé à la manière ordinaire.

Ce procédé, qui donne une matière remplaçant parfaitement le caoutchouc, présente, comme l'on peut s'en rendre compte, de grands avantages au

point de vue économique, les coques de noix employées en combinaison avec le caoutchouc étant un déchet sans valeur, et permettant une fabrication essentiellement bon marché.

369.389. — Procédé de fabrication du nitrate d'ammoniaque au moyen du nitrate de soude et du sulfate d'ammoniaque.

SOCIÉTÉ R. WEDEKIND et Co.

Depuis longtemps déjà, on s'est efforcé de substituer au procédé usuel de formation du nitrate d'ammoniaque au moyen de l'acide azotique et de l'ammoniaque, un procédé plus économique de décomposition du nitrate de soude avec le sulfate d'ammoniaque. Aucun des procédés connus jusqu'à présent n'a cependant donné des résultats satisfaisants, car le nitrate d'ammoniaque obtenu ne possédait pas la pureté exigée (voir l'ouvrage de Victor Hölbling : *Fortschritte in der Fabrikation der anorganischen Säuren*, etc., Berlin 1903, page 750, paragraphe final). Il n'est pas douteux cependant qu'en raison de l'importance acquise par le nitrate d'ammoniaque pur pour la fabrication des explosifs, un procédé permettant de produire des quantités notables de nitrate d'ammoniaque pur au moyen du nitrate de soude et du sulfate d'ammoniaque présenterait une grande valeur. Le présent procédé permet d'atteindre ce but par l'application des résultats d'observations nouvelles. On a recherché les rapports de solubilité du sulfate de soude et du nitrate de soude en présence du nitrate d'ammoniaque. On est ainsi arrivé aux résultats suivants :

Une solution mixte de nitrate de soude et de sulfate d'ammoniaque, renfermant au moins 25 0/0 de nitrate de soude de plus que la quantité théoriquement nécessaire à la décomposition, sépare, pendant l'évaporation, du sulfate de soude en quantité abondante. Si l'on continue l'évaporation au point où la solution est saturée de nitrate d'ammoniaque, à une température de 35° ou plus, le sel séparé représente déjà la quantité principale du sulfate de soude formé par la décomposition. La raison de cette séparation abondante de sulfate de soude a été trouvée dans l'enrichissement, voisin de la saturation, de la solution avec le nitrate de soude, enrichissement qui permet, d'une part, à la décomposition de s'accomplir aisément et qui détermine, d'autre part, une séparation du sulfate de soude en quantité suffisante.

Si cette solution évaporée est refroidie ensuite

jusque près du point où elle commence à séparer du nitrate d'ammoniaque, ce qui est le cas, suivant le degré de l'évaporation, à environ 35° ou déjà à une température supérieure (ce point se reconnaît lorsque la solution devient pâteuse), il se produit une précipitation de quantités suffisantes de nitrate de soude et d'une autre partie de sulfate de soude. Suivant l'importance de l'excédent de nitrate de soude, et suivant le degré mentionné ci-dessus de l'évaporation et de la concentration correspondante du nitrate d'ammoniaque, il se produit, en effet, pendant le refroidissement à une température d'environ 50° ou déjà à une température supérieure, une saturation complète de la solution avec du nitrate de soude, qui coopère avec le refroidissement à la séparation du sulfate de soude encore dissous. D'autre part, la saturation complète de la solution avec du sulfate de soude, qui existe constamment pendant le refroidissement, coopère avec ce dernier à la séparation du nitrate de soude. Cet effet est remarquable à ce fait qu'il se sépare du nitrate de soude en quantité beaucoup plus considérable que celle que l'on peut attendre de sa solubilité dans l'eau. La partie du sulfate de soude et du nitrate de soude, qui est séparée de la manière décrite par lixiviation réciproque, des solutions chaudes fortement saturées avec les deux sels de soude, est ensuite séparée de l'eau mère. La partie des sels de soude, qui y est encore contenue à l'état dissous, exerce cet effet favorable qu'il reste dans la lessive chaude, du nitrate d'ammoniaque à l'état dissous, en quantité beaucoup plus considérable que celle que l'on peut attendre de sa solubilité dans l'eau. Par contre, au-dessous de la température de + 30°, le nitrate d'ammoniaque qui reste en solution est moindre que la quantité qui correspond à sa solubilité dans l'eau. Ces rapports de solubilité ont indiqué un moyen permettant d'obtenir un rendement élevé en nitrate d'ammoniaque, en utilisant, comme cela a été indiqué plus haut, des températures supérieures à + 35° pour séparer les sels de soude de l'eau mère presque saturée avec du nitrate d'ammoniaque, et des températures inférieures à + 35° pour séparer le nitrate d'ammoniaque.

L'eau mère, presque saturée avec du nitrate d'ammoniaque à 35° ou à une température supérieure, séparerait aussi pendant le refroidissement, outre une grande quantité de nitrate d'ammoniaque, des sels de soude solides. Mais comme l'industrie des explosifs exige un nitrate d'ammoniaque très pur, la présente invention a pour but de séparer directement de l'eau mère chaude un nitrate d'ammoniaque pur.

Conformément au présent procédé, on obtient un produit pur en ajoutant à l'eau mère chaude, avant le refroidissement, une quantité d'eau dosée de façon que les sels de soude restent en solution à la température à laquelle on refroidit, par exemple à $+15^{\circ}$ environ. Par des essais préalables sur une petite échelle, on peut déterminer la quantité d'eau nécessaire pour obtenir le nitrate d'ammoniaque exempt de toute séparation de sels de soude.

On n'obtient en aucune façon le même résultat en cristallisant du nitrate d'ammoniaque impur, car, dans l'eau mère impure qui se forme, une grande partie du nitrate d'ammoniaque reste dissoute en raison de sa grande solubilité.

L'exemple suivant fera clairement comprendre le mode d'exécution du présent procédé.

Un mélange en solution de 720 parties de nitrate de soude (excédent de 40 0/0) et de 400 parties de sulfate d'ammoniaque dans 900 parties d'eau, est débarrassée d'abord, par évaporation, de la quantité principale du sulfate de soude (c'est le cas lorsqu'un échantillon de la solution montre un point d'ébullition d'environ 118° C.). La lessive filtrée est évaporée jusqu'au point où un échantillon commence à séparer du nitrate d'ammoniaque, par le refroidissement à environ 70° C. Dans ce cas, la lessive était saturée avec du nitrate de soude, déjà à la température d'environ 90° C. La lessive est ensuite refroidie jusqu'à une température voisine de 70° . Après que le nitrate de soude et de sulfate de soude séparés en quantité notable ont été séparés de l'eau mère, on ajoute à celle-ci de l'eau en quantité dosée de façon que pendant le refroidissement suivant à $+15^{\circ}$ C. les sels de soude restent en solution. Dans le présent exemple, on ajoute environ 14 parties d'eau à 100 parties de l'eau mère obtenue, pour atteindre le résultat en question.

La lessive ainsi diluée est ensuite refroidie à $+15^{\circ}$, et il se sépare alors environ 40 0/0 du nitrate d'ammoniaque contenu dans la lessive; ce nitrate d'ammoniaque séparé est exempt de sels de soude. En le couvrant avec une solution de nitrate de soude, il est débarrassé de l'eau mère adhérente. Le nitrate de soude, séparé au cours du procédé, ainsi que la solution couvrante et l'eau mère provenant de la séparation du nitrate d'ammoniaque sont réutilisées pour le procédé suivant.

L'emploi d'un excédent de nitrate de soude pour la décomposition en question est déjà connu par le brevet allemand 149.026. On s'est proposé de réduire par ce moyen l'inconvénient de la formation d'un sel

double de sulfate d'ammoniaque indécomposé avec du sulfate de soude et du nitrate de soude. Mais le brevet en question ne contient aucune indication en ce qui concerne l'extraction de nitrate d'ammoniaque pur de ce mélange de nitrate d'ammoniaque, de sulfate de soude et de nitrate de soude.

369.630. — Procédé pour l'utilisation de l'azote de vinasses de distillerie,

Par M. JEAN EFFRONT.

En vue de récupérer l'azote des résidus de distillation, à l'état d'ammoniaque, on a essayé la distillation directe des vinasses concentrées avec ou sans addition de chaux. Ce mode d'opérer n'a pas fourni de résultats pratiques, car seulement une faible partie de l'azote passe à la distillation; de plus, le distillat ne contient en majeure partie que des ammoniaques composées, d'utilisation difficile.

D'après les recherches de l'inventeur, la cause de l'insuccès réside dans la circonstance qu'une grande partie de la matière azotée de la vinasse se trouve combinée à des bases alcalines. La présence de ces bases rend la matière azotée plus stable; elle implique pour pouvoir la décomposer une haute température et empêche sa transformation en ammoniaque.

L'inventeur a constaté que la transformation des matières azotées en ammoniaque se fait beaucoup plus régulièrement et à des températures beaucoup plus basses chaque fois qu'on parvient à défaire préalablement la combinaison d'alcalis avec la matière azotée. La présente invention est basée sur cette observation.

Pour déplacer la matière azotée de sa combinaison avec l'alcali, l'inventeur emploie soit les résines, telle la colophane, — soit les sels acides, tels les bisulfates superphosphates, — soit les acides minéraux.

Le choix de la méthode à suivre se fait suivant les vinasses à traiter. Pour les vinasses de grains on emploie de préférence le bisulfate de soude. Pour les vinasses de betteraves et de mélasses on a intérêt, à cause de la valeur du salin, à employer la colophane. Cette dernière forme, avec les bases fixées sur la matière azotée, des savons qui se laissent aisément transformer en carbonates.

La quantité d'acide ou de résine à employer doit être calculée suivant la teneur des vinasses en alcali combiné aux matières organiques. Toutefois en employant les acides minéraux ou les sels acides on

doit éviter un excès d'acide qui carbonise la matière organique et rend la transformation des matières azotées en ammoniacque plus difficile.

Le présent procédé est appliqué comme suit : les vinasses sont concentrées de 40 à 42° B. Après la concentration on ajoute la quantité de résine ou d'acide calculée et on soumet le mélange à la dessiccation. A cet effet, le liquide est maintenu à 180°-200°. Cette opération se fait dans une étuve où on laisse passer un courant d'air surchauffé. On recueille le distillat dans des laveurs. La matière reste dans l'étuve jusqu'au moment où elle a perdu environ la moitié de son poids. Le liquide qui distille pendant la dessiccation a une réaction franchement acide. Il contient l'ammoniacque sous forme de sels. La quantité d'ammoniacque obtenue dans cette phase est d'environ 50 p. 0/0 de l'azote total des vinasses mises en œuvre. Comme résidu il reste une masse fondue, poreuse, contenant tout le salin et des matières organiques azotées.

Pour récupérer l'azote de ce résidu, on concasse en morceaux la substance poreuse ; on l'introduit dans des cornues en fer placées dans un four et chauffées au rouge sombre (700° C.). Pendant le chauffage, on laisse passer un courant de vapeur surchauffée en même temps que de l'air. Les produits distillés sont recueillis dans des condensateurs à acide. Parmi les produits de distillation on trouve aussi de l'alcool méthylique dont la récupération pourra dans certains cas présenter de l'intérêt.

Les deux phases distinctes du procédé qui vient d'être indiqué — la dessiccation d'abord, et ensuite la distillation de la masse desséchée — se rapportent surtout aux vinasses traitées par les sels acides ou les acides minéraux.

Quand on travaille avec l'acide abiétique (colophane) on doit changer un peu le mode opératoire : par 100 kilogr. de vinasse concentrée on introduit 20 à 30 kilogr. d'acide abiétique pulvérisé. On chauffe à l'étuve à 200° environ pendant trois quarts d'heures. Pendant ce temps on laisse passer alternativement un courant d'air et d'acide carbonique. Le liquide détaillé est recueilli dans l'acide. La dessiccation terminée, on traite la masse résiduaire composée de savons résineux, résine et matières organiques, par l'eau chaude ; on décante la résine surnageante, on filtre ensuite sur toile. Il reste dans ces conditions sur le filtre une substance azotée peu soluble dans l'eau. Cette substance est desséchée à l'étuve à 100° d'abord ; ensuite elle est traitée comme il est

dit plus haut dans des cornues chauffées à 700°, par de la vapeur et de l'air surchauffés.

369.719. — Gommés ou caoutchoucs artificiels.

Par M. ZACHARIAS OLSSON.

La présente invention a pour objet la fabrication de produits composés essentiellement de matières gluantes, gélatineuses ou hygroscopiques, comme la glycérine, le chlorure de calcium, le chlorure de magnésium et autres analogues, ces produits présentant à plusieurs points de vue des analogies avec le caoutchouc ou la gomme et pouvant être utilisés aux lieu et place de ces derniers corps.

Pour fabriquer des objets au moyen de ces matières, on dissout la colle ou autre matière gluante avec les matières hygroscopiques dans l'eau et on verse ensuite la masse en solution dans des moules après avoir éventuellement ajouté au préalable, à la masse, des matières inertes et autres. Afin de rendre la masse insoluble dans l'eau, on ajoute de la façon connue des chromates ou autres matières oxydantes provoquant, par l'action de la lumière, l'oxydation de la matière gluante ou collante, et déterminant par là le durcissement de la masse. La fabrication ainsi pratiquée, présente néanmoins des inconvénients ; soit que les matières gluantes ou collantes se gélatinisent tellement vite qu'il devient difficile ou presque impossible de verser la masse dans les moules, soit que la surface de l'objet fondu se durcisse rapidement sous l'action de la lumière, tandis que les parties intérieures, qui ne sont pas exposées à l'action de la lumière, restent molles du fait que l'eau ne peut se vaporiser.

La présente invention permet d'obvier à ces inconvénients, et consiste à ajouter à la masse en dissolution, de préférence dans la proportion de 0,4 — 1,50/0 du poids de la matière gluante ou gélatineuse employée, des matières colorantes ou colorées dont les nuances sont telles qu'elles retardent l'action de la lumière sur la masse, en sorte que l'oxydation de celle-ci se fait plus lentement.

L'expérience a démontré qu'il est avantageux de faire l'addition de chromates, etc., en même temps que ou après l'addition des matières colorantes ou colorées.

Il est avantageux aussi de mélanger ces matières avec de l'huile de paraffine, de l'huile minérale, de la graisse ou toute autre matière analogue. Cette addition présente un autre avantage. Comme ces

matières sont indifférentes à l'action de l'air, le produit ne s'altère pas à l'air, devient en outre souple et, par suite, excessivement résistant. Les matières colorantes ou colorées doivent avoir une couleur noire, rouge, bleue ou jaune, ou bien toute autre couleur obtenue par la combinaison de deux ou plusieurs de celles-ci.

Comme exemple de matières appropriées au but indiqué ci-dessus on peut citer le noir de fumée, le cinabre, le bolus rouge, le minium, l'ocre jaune, l'outremer, différentes couleurs d'aniline, etc.

369.985. — Procédé pour imprégner le bois en vue de le rendre imputrescible et ignifuge.

Par M. ERICH HERRE.

La présente invention concerne un procédé d'imprégnation du bois, particulièrement des pièces de charpente des galeries de mine dans le but de les rendre aussi insensibles que possible à l'action des influences météorologiques, de la pourriture et du feu.

Jusqu'à présent on employait également à cet effet de l'huile de goudron, un moyen qui, par suite de sa composition organique, ne convenait pas à rendre le bois fortement imputrescible, et ne convenait en aucune façon à le rendre ignifuge, ce qui a d'ailleurs été démontré par de nombreux incendies de billes de chemin de fer imprégnées d'huile de goudron, notamment le grand incendie du dépôt de billes à la station de Putilitzstrasse, à Berlin.

On a également essayé déjà de conserver le bois à l'aide de sels antiseptiques inorganiques, mais tous les procédés imaginés en ce sens offraient des inconvénients qui s'opposaient à l'application pratique.

Des essais poursuivis pendant longtemps ont donné naissance au présent procédé évitant tous les défauts des essais d'imprégnation inorganique effectués antérieurement et surpassant tous les procédés d'imprégnation connus, au point de vue de la simplicité et de l'économie.

Le nouveau procédé est caractérisé par ce que les pièces de bois à imprégner sont bouillies durant une assez longue période dans une solution composée de mélanges des métaux terreux et lourds, après quoi on laisse se refroidir les pièces de bois dans ladite solution, sans utiliser de pression artificielle.

Les bois dépourvus de leur écorce, bruts ou travaillés, sont trempés de la manière suivante :

Dans une grande cuve ouverte, munie de préfé-

rence d'un couvercle amovible, on additionne à une solution de sulfates des métaux terreux et lourds, le plus souvent un mélange de sulfate de fer oxydulé et de sulfate d'aluminium, puis on y introduit les bois à imprégner, en veillant à ce qu'ils soient complètement immergés.

Le contenu de la cuve est alors chauffé par la vapeur, le feu, etc., jusqu'à environ 80 à 100 degrés C. et cette température est maintenue environ pendant 1 1/2 à 2 1/2 heures.

Après ce temps, les bois sont complètement dépourvus de sève et de toute cause de pourriture, et sont prêts à recevoir les produits chimiques qui les rendront ignifuges et imputrescibles.

La caractéristique du procédé est que les bois restent dans le liquide précipité, après que celui-ci cesse d'être chauffé, et pendant qu'il se refroidit. C'est ici que commence vraiment l'imprégnation, en ce sens que pendant le refroidissement progressif, les bois absorbent le liquide d'imprégnation jusqu'au cœur et sont donc complètement protégés contre le feu et la décomposition.

Pour obtenir un bon résultat, les bois ne doivent être retirés de la solution que lorsque la température de celle-ci est tombée de 20 à 30 degrés centigrades.

Le liquide d'imprégnation peut par exemple consister en une solution de :

145 kilogrammes de vitriol vert ou martial ;

5 kilogrammes de sulfate d'aluminium, dans 1,001 litres d'eau.

Par le procédé indiqué, on peut obtenir des bois, spécialement pour les charpentes de mines, se conservant pendant de nombreuses années contre l'influence de l'humidité, de la température et de toutes causes favorisant la décomposition, et offrant une sécurité absolue contre l'incendie, ce qui doit être considéré comme un avantage de toute première importance spécialement pour les mines, où le grisou provoque ces incendies. De même avec les bois traités par le présent procédé on est à l'abri de l'odeur nauséabonde des bois en décomposition, de sorte que le procédé décrit est encore de grande valeur au point de vue de l'hygiène.

369.987. — Perfectionnements à la fabrication des silicates de magnésie.

Par M. HENRI HERRENSCHMIDT.

L'invention a pour objet un perfectionnement aux

procédés de fabrication des silicates de magnésie, et l'obtention d'un produit particulièrement homogène par suite du dosage rationnel des quantités relatives de silice et de magnésie qui entrent dans la fabrication et en même temps à l'emploi, comme source de chaleur, du four électrique produisant une température élevée.

On a remarqué que dans les procédés connus de fabrication de ces silicates de magnésie, on n'obtient jamais un produit parfaitement combiné. Il reste toujours un excès de magnésie ou un excès de silice, ou même de ces deux corps non combinés.

Cela tient à cette double cause que non seulement la température à laquelle on porte le mélange de magnésie et de silice est insuffisante, mais encore à ce que les proportions dans lesquelles on mélange ces deux corps ne peuvent être quelconques, comme on le fait actuellement, mais doivent être rationnellement déterminées.

Prises séparément, la silice et la magnésie sont difficilement fusibles. Leur mélange en des proportions quelconques ne l'est pas moins; même en employant les hautes températures du four électrique, on n'obtient qu'une masse pâteuse, mais non fluide. Or, cet état pâteux est précisément la cause principale de la non-homogénéité des silicates de magnésie, artificiels fabriqués actuellement, la réaction complète de la silice sur la magnésie ne pouvant avoir lieu que lorsque la masse est parfaitement fluide.

Tout autre est le résultat obtenu avec le perfectionnement de fabrication qui fait l'objet de cette invention et qui consiste à mettre en présence et à fondre dans un four électrique des quantités relatives de silice et de magnésie déterminées de telle sorte qu'à cette haute température le mélange se fluidifie complètement et que la réaction est complète.

Il a été reconnu en effet que la quantité maximum de silice doit être de 65 parties en poids contre 35 de magnésie alors que la quantité maximum de magnésie a été trouvée de 70 parties en poids contre 30 de silice pour une marche régulière de la réaction.

Il sera bien compris qu'on peut faire varier entre ces limites les proportions de silice et de magnésie, et, suivant l'usage que l'on veut en faire, obtenir un silicate de magnésie plus ou moins siliceux (acide) ou plus ou moins magnésien (basique). Mais pour obtenir une réaction chimique pratiquement complète et une fabrication parfaite, il est nécessaire de rester toujours entre les limites qu'on vient d'indiquer.

Les silicates de magnésie ainsi obtenus sont presque blancs et comme la réaction chimique est plus

complète que dans ceux obtenus par d'autres procédés, ils n'éprouvent que très faiblement le phénomène de dilatation et ont, par suite, un retrait très faible. Ils sont donc particulièrement aptes à être employés dans l'industrie céramique et notamment dans la fabrication des briques réfractaires et poteries industrielles, pour industries chimiques et autres; au lieu de silice et de magnésie préparées et isolées de leur minerai, on peut employer ces minerais eux-mêmes, par exemple: magnésite et quartz.

Pour la fabrication on mélange en proportions convenables, suivant l'usage final qu'on a en vue, de la silice et de la magnésie ou leur minerai réduit dans un état de division convenable et on le porte dans un état de division convenable et on le porte dans le four électrique jusqu'à fusion complète.

369.988. — Procédé perfectionné pour la coloration des silicates de magnésie naturels ou artificiels.

Par M. HENRI HERRENSCHMIDT.

L'invention a pour objet un procédé perfectionné de coloration des silicates de magnésie naturels ou fabriqués artificiellement, simples ou complexes, donnant un résultat pratiquement avantageux et basé sur les considérations et principes suivants: dans la fabrication des silicates de magnésie, la nécessité d'employer les hautes températures à l'effet d'obtenir par voie de fusion une masse fluide capable de permettre à un colorant quelconque de s'y diffuser, rend très imparfait le procédé de coloration qui consiste à introduire dans la masse ainsi fondue des oxydes ou des carbonates seuls.

En effet, à ces hautes températures, particulièrement à celles obtenues dans un four électrique, l'introduction d'un oxyde ou d'un carbonate métallique seul est presque sans influence, parce que sous l'action de ces températures il est décomposé avant sa diffusion dans la masse en fusion.

Si l'on ajoute à l'oxyde métallique un oxydant, le salpêtre par exemple, le résultat est déjà meilleur; on remarque alors dans la masse des particules métalliques entourées de taches de coloration plus intense provenant de l'action du salpêtre réoxydant le métal de l'oxyde décomposé.

Enfin, on obtient un résultat complet si, au lieu d'un oxyde, on introduit un métal et en même temps un corps capable d'oxyder celui-ci en ayant soin de choisir ce corps de telle façon:

1° Qu'il puisse oxyder le métal d'une quantité nécessaire à la création de l'oxyde métallique qu'on a en vue correspondant à la coloration qu'on veut obtenir ;

2° Qu'il cède d'autant plus facilement son oxygène que l'oxyde à former est plus facilement décomposable.

Les proportions du corps oxydant seront établies d'après ces deux règles suivant le métal employé et sa quantité, la coloration variant avec la nature du métal et son intensité avec la quantité de celui-ci.

Le métal et le corps oxydant sont incorporés ensemble à l'état de fine division et bien mélangés avec le silicate de magnésie naturel ou artificiel. Le tout est ensuite mis en fusion ; cette incorporation peut avoir lieu, lors de la fabrication du silicate de magnésie artificiel, même lorsque celui-ci est à l'état naissant.

En faisant varier les métaux et les oxydants on peut obtenir les colorations les plus diverses. Ainsi, par exemple, en employant le salpêtre comme oxydant, on obtient avec le cuivre une coloration rouge qui peut être rendue plus foncée par l'adjonction du zinc. Le chrome donne une couleur bleue. Le chrome et le cuivre mélangés donnent, suivant les proportions employées, tantôt un bleu foncé, tantôt un lilas foncé ; le cuivre et le manganèse donnent un lilas rose. Avec le fer, on obtient un vert ; avec l'étain, on obtient un blanc pur.

On obtient par ce procédé des silicates magnésiens simples ou complexes dont la coloration est stable et ne change pas sous les actions chimiques où les couleurs minérales ordinaires sont influencées. Ils peuvent être employés avantageusement pour diverses applications, notamment pour la céramique.

370.500. — Procédé pour rendre le litopon inaltérable à la lumière.

Par M. Hugo ALLENDORFF.

Le litopon produit, de la manière connue, par précipitation de sels de zinc au moyen de combinaisons sulfurées d'alcalis ou de terres alcalines, possède la propriété, dans certaines conditions, de changer de couleur sous l'action de la lumière solaire.

On a réussi à éviter la sensibilité du litopon à la lumière suivant la présente invention en remplaçant les matières artificielles altérables à la lumière par des oxydes ou des hydrates de terres alcalines, par exemple de calcium, de baryum, de strontium, de magnésium et d'aluminium.

On peut effectuer cette substitution de diverses manières :

I. — *a.* Dans la cuve de brassage après la précipitation à l'état d'oxyde ou d'hydrate sous forme de poudre ou de boue.

b. Pendant le lavage éventuel avant le chauffage.

c. Par addition à la masse sèche avant le chauffage.

d. Sous forme de carbonate ou autre combinaison décomposable jusqu'à la température en question.

II. — *a.* Après le chauffage dans le liquide de refroidissement.

b. Dans la cuve de lavage.

c. Dans le moulin humide.

d. Dans le broyeur ou autre moulin similaire.

III. — Par mélange du litopon fini, à l'état sec ou humide, avec les oxydes, les hydrates ou les combinaisons ci-dessous (voir IV) à l'aide de moulins à boulets, broyeurs, etc.

IV. — On ajoute à la matière liante du litopon des oxydes, des hydrates ou autres combinaisons appropriées, comme par exemple des savons ayant ces oxydes ou hydrates comme bases, etc. ; on peut ajouter ces substances soit au litopon sec, soit au liant (par exemple en dissolution), soit pendant le mélange.

370.043. — Procédé d'imperméabilisation du caoutchouc, des bois, cuirs, tissus, etc.

Par MM. ANGELO BASEVI et ROMOLO DE FAZI.

La présente invention a pour objet de donner au caoutchouc, au bois, aux cuirs, tissus, etc., une imperméabilité complète et de les protéger contre les détériorations produites par toutes causes extérieures. Appliquée spécialement à l'imperméabilisation du caoutchouc, l'invention présente le grand avantage d'assurer à cette matière une durée et une résistance beaucoup plus grandes sans altérer en rien ses qualités et son élasticité, ce qui est surtout important dans ses applications comme enveloppes de pneumatiques. En somme le caoutchouc reçoit ainsi une véritable trempe.

Jusqu'à présent on a préconisé pour l'imperméabilisation du caoutchouc bien des compositions et notamment des solutions minérales qui, étant employées à chaud, présentent l'inconvénient en se refroidissant à la température ordinaire, de laisser des cristallisations se former dans la masse du caout-

choue ce qui lui enlève son élasticité et le rend très friable.

Le liquide formant l'objet de la présente invention est constitué essentiellement par des solutions de matières organiques et par suite n'offre aucun de ces désavantages.

Il est composé d'essences de térébenthine, ou de résines ou gommes quelconques et de phénols en dissolution dans leurs dissolvants ordinaires et notamment dans un mélange d'alcool et d'éther.

L'absorption de ce liquide par le caoutchouc, les bois, etc., se fait par un bain à froid à la pression ordinaire; mais rien n'empêche d'opérer dans d'autres conditions de température et de pression.

370.093. — Procédé pour la déshydratation des alcools, en particulier de l'alcool éthylique

ELEKTROCHEMISCHE WERKE.

La présente invention a pour objet un procédé, pour la déshydratation des alcools, consistant essentiellement dans la soustraction de l'eau des alcools par le calcium métallique. Le procédé convient tant à la production de « l'alcool absolu » habituel que, en particulier, à la production d'alcool éthylique absolument anhydre. On met le procédé à exécution en commençant par chauffer l'alcool à 94-96 0/0 avec la quantité nécessaire de calcium, puis en le distillant. On emploie le calcium métallique sous forme de copeaux. On peut aussi répéter le traitement par le calcium. L'alcool ainsi obtenu contiendrait de l'ammoniaque ou de ses dérivés par suite de la teneur en azoture du calcium métallique; pour éviter ceci, on traite encore le produit obtenu à la manière connue par des acides ou sels à réaction acide. Le meilleur mode de procéder est de faire passer la vapeur d'alcool lors de la distillation sur de l'alun calciné.

Comme exemple pratique, on peut citer le cas suivant: soit à préparer de l'alcool absolu en partant d'alcool éthylique commercial à forte teneur en alcool (94 à 96 0/0). On chauffe en ce cas pendant quelques heures l'alcool avec environ 5 0/0 de copeaux de calcium, puis on distille; on obtient ainsi comme distillatum de l'alcool absolu contenant 99 à 99,5 0/0 d'alcool. Pour avoir de l'alcool complètement anhydre, on répète l'opération avec environ 2 0/0 de calcium. On peut aussi employer le procédé pour d'autres alcools.

370.888. — Perfectionnements apportés aux explosifs.

Par M. CHARLES GIRARD.

Dans le brevet français du 5 décembre 1904, n° 350.371, on a indiqué l'association de substances explosives au mélange équimoléculaire de deux nitrates. La présente invention a pour objet de comprendre dans ces substances explosives le perchlorate d'ammoniaque que Berthelot, dans son traité: *De la force des matières explosives*, tome II, page 130, range parmi les corps explosifs. Il est possible de remplacer le perchlorate d'ammoniaque par le perchlorate d'aniline ou de guanidine.

En outre de la proportion d'oxygène que la décomposition explosive du perchlorate d'ammoniaque met en liberté et qui peut servir à comburer des éléments nitrés ou autres, certains de ces mélanges, suivant les proportions, offrent encore un autre avantage, qui a été signalé dans un brevet précédent, d'éviter le dégagement d'acide chlorhydrique.

L'association d'un nitrate alcalin et d'un nitrate alcalino-terreux, d'un nitrate alcalin et d'un nitrate métallique et beaucoup d'autres combinaisons de nitrates entre eux donnerait des résultats tout aussi intéressants.

Le nitrate de soude seul conduirait aussi aux mêmes résultats, mais sa grande hygrométrie oblige à observer des précautions particulières qui sont évitées avec les mélanges équimoléculaires dans lesquels la déliquescence du nitrate de soude est supprimée, et dont le prix de revient est évidemment inférieur à celui du nitrate de potasse.

368.958. Følsing. — Procédé de préparation de caoutchouc pur.

369.056. Reiser. Procédé et appareil pour le lavage des masses filtrantes libres.

368.957. Slipers. — Procédé et dispositif pour imprégner en vase clos le bois et d'autres matières.

369.729. — Bock. — Procédé de cristallisation.

369.794. — Shukoff. — Procédé de préparation des éthers des alcools des terpènes en partant des terpènes.

369.696. — Actien Gesellschaft. — Procédé pour la production de nouveaux colorants acides de la série du triphénylméthane.

369.829. — Villard. — Composition destinée à être utilisée comme peinture.

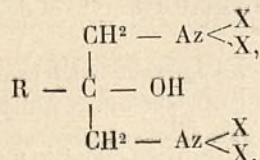
BREVETS ALLEMANDS

Analysés par M. J. DESALME

173.634. — Procédé de préparation d'éthers diaminoalkylés.

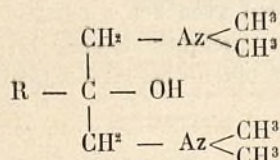
FARBENFABRIKEN VORM. FRIED-BAYER et Co
à Elberfeld.

Procédé consistant à étherifier les amino-alcools décrits dans le D. R. P. 173.640 qui possèdent la forme :



(R = alkyl ou aryl, X ou X, pouvant être H ou un reste alkyl ou aryl).

Sont décrits dans ce brevet les éthers benzoïque, valériannique, cinnamique de l'alcool :



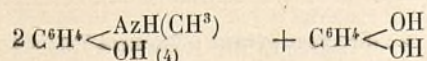
ils sont doués de propriétés physiologiques précieuses.

174.689. — Procédé de préparation d'une combinaison de l'hydroquinone applicable au développement photographique.

Société A. LUMIÈRE et ses Fils à Lyon Montplaisir (France).

Procédé consistant à mélanger une solution bouillante de métol (2 k.) avec une solution également bouillante d'hydroquinone (0 k. 700) et à l'ajouter après refroidissement à 60-65° d'une solution de 2 k. 400 gr. de sulfate de soude anhydre dans un litre d'eau ; le nouveau composé se dépose spontanément.

Le monométhylparamidophénol forme ainsi avec l'hydroquinone une combinaison moléculaire de la forme (1) :



(1) Ce composé est connu dans le commerce sous le nom de *métoguinone*.

fusible à 135° (l'hydroquinone fond à 169° et le métol à 87°).

175.333. — Procédé de préparation d'un aliment gluténique.

Par VASILE DUMITRIN, à Bucarest (Roumanie).

Pour la préparation d'un produit solide au moyen du gluten de froment, on traite ce dernier par l'acide azotique concentré ou par le mélange nitrosulfurique à une température inférieure à + 40°.

Le produit obtenu est solubilisé par dissolution dans les alcalis ou les sels alcalins. Pour le purifier on peut dissoudre le corps obtenu par l'action de l'acide, dans une solution de carbonate de soude ; puis le précipiter par addition d'un acide, par exemple l'acide azotique.

Le nouveau produit se combine avec les métaux : la combinaison argentique est jaune, la combinaison cuprique est colorée en vert.

Ces corps sont insolubles dans l'eau, mais solubles dans l'ammoniaque ou les hydrates alcalins.

173.775. — Procédé de préparation d'une base C¹⁰H¹⁷AzO au moyen de pulégone.

Par Dr F.-W. SEMMLER, à Greifswald (Allemagne).

Ce procédé consiste dans le traitement de la pulégonehydroxylamine (4 gr.) par l'acide chlorhydrique (14 gr.) à 100°.

On isole la base C¹⁰H¹⁷AzO au moyen de son picrate (point d'ébullition 91° sous 8 mm. Rendement, 4 gr.).

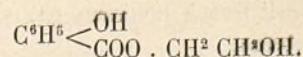
Cette base est l'anhydropulégonehydroxylamine ; elle fixe quatre atomes d'hydrogène, donne une thiourée C¹⁷H²⁰OAzS fondant à 132°.

L'anhydropulégonehydroxylamine obtenue comme ci-dessous est susceptible d'emplois médicaux.

173.776. — Procédé de préparation d'éther salicylglycolique.

BADISCHE ANILIN UND SODA-FABRIK,
à Ludwigshafen.-a.-Rh.

Procédé consistant à faire agir un salicylate métallique sur une halogènehydrine éthylénique, ce qui produit un éther salicylique du glycol, inconnu jusqu'à ce jour et de la forme :



Cette opération s'exécute au réfrigérant ascendant, au bain d'huile à 140-150°.

On emploie 75 parties de salicylate de soude pour 45 parties de monochlorhydrine éthylénique.

177.173. — Procédé de préparation d'acide tartrique à partir de matériaux contenant du tartrate de chaux.

THE CALIFORNIA PRODUCTS COMPANY,
à New-York, Etats-Unis.

Procédé consistant à traiter les produits contenant du tartrate de chaux par une solution bouillante d'acide oxalique ou d'oxalates alcalins en présence de sels de potassium.

178.894. — Procédé de préparation de substitut de gomme-laque pour vernis au moyen de résines et d'acide linoléique.

PAR CARL LUDWIG, à Schonberg (Allemagne).

56 k. de copal Manille (ou de sandaraque ou, pour les vernis colorés, de résine acroïde) sont saponifiés par 9 k. de KOH (à 100 0/0) et 140 k. d'eau, à l'ébullition; l'introduction est faite graduellement jusqu'à ce que tout soit dissout. On ajoute à ce mélange 5 0/0 de son poids d'acide linoléique. La solution étant refroidie est filtrée, étendue avec un peu d'eau puis décomposée par l'acide sulfurique étendu.

Le précipité est lavé, séché puis dissout dans l'alcool.

179.515. — Procédé de préparation de formiates au moyen d'alcalis caustiques et d'oxyde de carbone, à chaud et sous pression.

ELEKTROCHEMISCHE WERKE, G. m. b. H.,
à Bitterfeld (Allemagne).

Dans ce procédé on fait agir l'oxyde de carbone sur un alcali caustique en morceaux grossiers. Ces morceaux doivent contenir environ 4 0/0 d'humidité et être soumis à une agitation circulaire dans un appareil approprié; l'oxyde de carbone est envoyé sous pression à une température de 100-120°; par l'agitation le formiate produit tombe sous forme d'une poudre et l'alcali fixe à nouveau par sa surface de l'oxyde de carbone.

Quand les 2/3 sont transformés, on envoie un peu d'eau (environ 2 0/0 de l'alcali employé) et l'on continue.

179.947. — Préparation d'acétylnitro-cellulose.

Par Dr L. LEDERER, à Sulzbach.

La nitrocellulose, de même que la cellulose et l'hydrocellulose, fournit une combinaison acétylée par l'action du chlorure d'acétyle et de l'anhydride d'acétique.

On peut se passer d'agent de condensation, mais il est préférable d'en employer un, ce qui permet d'obtenir une action rapide à basse température, et même l'emploi d'un agent de dilution. Si la température s'élève trop il y a séparation du groupe nitro.

L'acétylnitrocellulose brûle beaucoup moins violemment que la nitrocellulose. Pour la préparation on peut, par exemple, mélanger 1 p. de nitrocellulose (coton à collodion) avec 2 à 3 parties de chlorure d'acétyle. Après quelques heures on additionne d'eau, et l'acétate obtenu est lavé et neutralisé.

179.948. — Préparation d'isoeugénol au moyen d'eugénates alcalins.

Par FR. FRITSCHÉ et Co à Hambourg.

L'eugénate de potasse préparé à froid se déshydrate à plus haute température en donnant des paillettes cristallines.

Le produit obtenu est chauffé à 190-220° dans un appareil clos à l'abri de l'air (emploi du vide ou d'un courant de gaz inerte). On peut également griller le produit dans un grilloir sphérique.

L'isoeugénate de K forme une masse poreuse blanche se colorant rapidement à l'air et très soluble dans l'eau. Sa solution aqueuse fournit l'isoeugénol par addition d'un acide.

Le directeur-gérant : Bernard TIGNOL

LAVAL. — IMPRIMERIE L. BARNÉOUD ET Co.

COMPTE RENDU DES SOCIÉTÉS SAVANTES FRANÇAISES ET ÉTRANGÈRES

Académie des sciences. — Séance du 7 janvier 1907. — Présidence de M. A. Chauveau.

Sur la distillation des alliages d'argent et de cuivre, note de MM. Henri Moissan et Tosio Watanabe. — Série d'expériences faites sur ce sujet, au four électrique, desquelles il ressort que le plomb est plus volatil que l'argent et que l'argent est plus volatil que le cuivre et l'étain.

M. Haller présente une note de MM. C. Urbain et C. Seal sur le spectre de phosphorescence ultra violet des fluorines et les variations du spectre de phosphorescence d'un même élément dans un même diluant.

Une note de M. V. Thomas sur la chloruration, en chimie organique, en présence du chlorure talieux est présentée par M. Moissan ; cette étude indique que le chlorure talieux agit de la même façon que le chlorure ferrique.

M. L. Maquenne présente une note de M. G. Gastine sur l'emploi de la lumière polarisée pour la recherche microscopique des amidons composés du riz et du maïs dans la farine de froment.

A signaler également une note de M. de Loverdo (présentée par M. Armand Gauthier) sur l'influence de la température et du degré hygrométrique ambiant sur la conservation des œufs dans laquelle l'auteur indique qu'une température constante de -1° et un degré hygrométrique aussi rapproché que possible de 78 pour 100 permettent une conservation très satisfaisante des œufs pendant même 6 à 7 mois, ce procédé de conservation est très employé aux Etats-Unis dont les entrepôts réfrigérants ont reçu 4 milliards 442 millions d'œufs en 1905.

Séance du 14 janvier 1907. — Présidence de M. A. Chauveau.

Sur le calcul exact des poids moléculaires des gaz. — Note de M. Daniel Berthelot (présentée par M. H. Becquerel).

Teinture et ionisation. — Note de M. Léo Vignon (présentée par H. Moissan). L'auteur montre l'influence de la dissociation électrolytique dans la teinture directe en un bain. L'ionisation des matières colorantes est fortement accrue par la dilution et surtout par l'élévation de la température.

De M. Em. Vigouroux, note sur l'action du chlorure de silicium sur le chrome.

De M. P. Lebeau, une note sur le siliciure de manganèse.

De MM. A. Seyewetz et Porzat une note sur un appareil continu pour la préparation de l'oxygène pur, utilisable dans l'analyse organique (présentée par M. A. Haller).

Ces auteurs se servent simplement de l'action décomposante, à froid, du permanganate de potasse sur l'eau oxygénée.

M. A. Haller présente également les notes suivantes :

De M. W. Tschelintzeff, sur un cas d'isomérisie parmi les combinaisons ozoniennes de Guignard et Böyer.

De M. Pastureau, sur le superoxyde de la méthyléthylcétone, obtenu par l'action de l'eau oxygénée et de SO^2H^2 sur ce corps.

De MM. E. E. Blaise et M. Maire, sur les cétones β -chloréthylées et vinylées acycliques et une méthode de synthèse des 4-alcoylquinoléines.

Séance du 21 janvier 1907. — Présidence de M. Henri Becquerel. M. L. J. Simon présente une note sur le mécanisme de synthèse des dérivés quinoléiques.

M. Arm. Gauthier présente une note de M. H. Guillemard sur les conditions de stabilité des carbylaminés.

M. A. Haller présente les notes suivantes : de M. G. Blanc sur la synthèse de dérivés du cyclohexane : 3. 3. diméthyl et 3. 3. 6. triméthylcyclohexanone ;

De M. Lespréau sur la synthèse de l'érythrite naturelle ;

De MM. Eug. Charabot et G. Laloue sur la formation et la distribution de l'huile essentielle dans une plante vivace.

Séance du 28 janvier 1907. — Présidence de M. A. Chauveau.

M. Moissan présente :

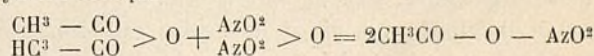
Une note de M. H. Morel Kahn sur la solubilité du carbone dans le carbure de baryum et le carbure de strontium.

Une note de M. V. Auger sur le métaphosphate cuivreux, préparation de ce sel par l'action de l'acide métaphosphorique chauffé au rouge sombre sur un excès de tournure de cuivre. Ce sel se décompose rapidement en refroidissant, en fournissant du cuivre et du métaphosphate cuivrique.

M. Haller présente :

Une note de M. E. Chablay sur une nouvelle méthode de dosage des halogènes dans les composés organiques, au moyen des métaux ammoniums. Un composé organique quelconque renfermant des halogènes, traité par le sodammonium ou le potassammonium, fournit un sel haloïde alcalin qu'il est facile de doser volumétriquement par une solution titrée de nitrate d'argent.

Une note de MM. Amé Pictet et Eugène Khotinsky sur l'azotate d'acétyle composé obtenu en dissolvant de l'anhydride azotique dans l'anhydride acétique.



il détone si on le chauffe brusquement et se prête à la nitration des composés aromatiques en fournissant de préférence des dérivés ortho.

Une note de M. A. Wahl sur le benzoylglorylate d'éthyle.

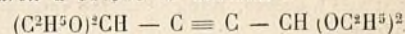
×

Société chimique de France. — Séance du 25 janvier 1907. — Présidence de M. Bouveault.

M. Freundler entretient la société de ses recherches sur les propriétés des azoïques orthocarboxylés et leur transformation en dérivés C. oxyindazyliques.

M. H. Guillemard expose les résultats qu'il a obtenus dans l'étude des conditions de stabilité des carbylaminés.

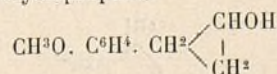
M. Ch. Mouren a obtenu le diacétal :



par l'action de l'éther orthoformique sur l'acétylène-dibromomagnésien.

M. Triffeneau en collaboration avec M. Daufresne a étudié l'action de SO^2H^2 à $1/5$ sur certains glycols aromatiques en examinant le rôle joué par le radical aryle. Dans ces conditions, le glycol dérivé de l'anéthol fournit sans transposition, l'acétone anisique et non, comme l'a publié Balbiano, l'aldéhyde p. méthoxydrocinamique.

Le glycol correspondant à l'estragol n'a pas encore pu être préparé ; en saponifiant le dibromure d'estragol on n'obtient pas le glycol $\text{CH}^3\text{O} - \text{C}^6\text{H}^4 - \text{CH}^2 - \text{CHOH}$. CH^2OH attendu ; mais bien le p. méthoxyphénylcyclopropanol



il fixe H^2O et donne l'aldéhyde paraméthoxyhydratropique.

MM. Triffeneau et Daufresne ont entrepris de préparer le cyclopropanol. Par action de Na sur l'acétate de dichlorhydrine symétrique

ils ont obtenu un éther acétique différent de l'acétate d'allyle de Bigot ; les recherches continuent.

×

Gesellschaft der Wissenschaften in Kristiania. — Séance de la section mathématiques-sciences naturelles du 26 janvier 1907 (1).

Sur la cause des perturbations magnétiques et sur l'origine du magnétisme terrestre par le professeur Birkeland.

L'auteur a déjà émis l'opinion que les aurores boréales et les perturbations du magnétisme terrestre sont causées par les rayons cathodiques ou radiations analogues émises par le soleil et que le magnétisme terrestre lui-même a la même origine.

Les travaux réunis des expéditions polaires norvégiennes et des quatre stations : Kaafjord, Dyrafjord, Axeløen et Matotchinschar a conduit à d'intéressants résultats.

On a trouvé qu'il existe à 500 kilomètres au-dessus de la terre, un courant électrique d'une intensité de 1 milliampère.

Les maximums de courant et de variation magnétique ont lieu au milieu de la nuit.

L'action magnétique du courant se manifeste avec vingt fois plus d'intensité dans les régions polaires de latitude nord que dans celles de latitude sud.

L'expérience suivante milite en faveur de la théorie de l'auteur :

Dans un tube de Crookes de diamètre suffisant, on a placé un petit globe magnétique, représentant la terre, de 10 cm. de diamètre et de la cathode on a dirigé les rayons cathodiques sur la petite boule, il se manifeste des phénomènes lumineux, notamment un cercle lumineux suivant l'équateur magnétique de la boule ; ce cercle possède la position et la forme de l'anneau de Saturne.

Ce phénomène peut donner une explication du magnétisme terrestre : en effet les rayons cathodiques ou les rayons analogues tels que les rayons β qui émanent du soleil doivent former à l'équateur magnétique terrestre un cercle intense de tels rayons qui possèdent un sens de circulation produisant un flux magnétique orienté dans la direction connue du magnétisme terrestre.

Toutes les planètes non magnétiques, mais magnétisables qui peuvent recevoir du soleil des rayons cathodiques ou analogues doivent donc être magnétisées et leur champ magnétique doit être orienté comme celui de la terre, à la condition bien entendu qu'elles tournent sur leur axe, dans le même sens que la terre.

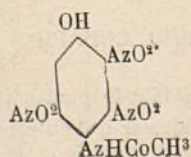
L'auteur fait remarquer qu'une telle théorie de l'anneau de Saturne n'est pas plus inacceptable que la théorie météorique.

Les étoiles émettant généralement de tels rayons doivent magnétiser les planètes voisines et le magnétisme peut parfaitement être d'origine cosmique comme la pesanteur.

×

Chemical Society. — Séance du 6 décembre 1906. — Présidence de M. R. Meldola.

Communication de R. Meldola sur un nouveau trinitro-acétaminophénol, obtenu par nitration du mononitrodiacétylamino-phénol. $C^6H^3(OAc).AzO^2.AzHAc. = 1, 3, 4$. Dans ce composé le groupe AzO^2 , entre l'OH et l' AzO^2 est facilement remplaçable et se prête aux synthèses :



(1) D'après Chemiker Zeitung.

Ce produit cristallisé en aiguilles jaunes présente le point de fusion 178-179° et la constitution ci-contre.

F. P. Leach : Une pseudosemicarbazide du Pinène au moyen du nitrosochlorure de pinène et d'une solution alcoolique de cyanure de potassium la pseudosemicarbazide est obtenu par réduction à la poudre de zinc et acide acétique étendu.

F. P. Leach. Pinènenitrolamine, par l'action du nitrosochlorure de pinène avec l'ammoniaque et l'alcool à 43-50°. Par les réducteurs un groupe AzH^2 est éliminé et il y a formation d'une cétone (Pinocamphone de Wallach).

×

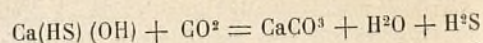
Chemical society. — Séance du 20 décembre 1906. — Présidence de M. R. Meldola.

Sur un nouveau mode de préparation de l'hydrogène sulfuré au laboratoire par F. R. L. Wilson.

La préparation habituelle au moyen de sulfure de fer et d'acide chlorhydrique donne un gaz chargé de combinaisons arséniques et phosphorées provenant des phosphures et arséniures qui souillent le sulfure de fer.

Si on absorbe le gaz produit, par une lessive alcaline (soude ou hydrate de chaux) la masse se colore en jaune et il y a formation de sulfhydrate alcalin ou alcalino-terreux. Dans le cas de la chaux le produit possède la constitution : $Ca(HS)(OH)$.

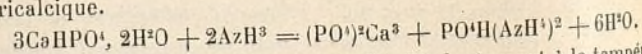
L'acide carbonique décompose cette substance de la façon suivante :



L'auteur a basé un appareil sur ces deux réactions ; il envoie un courant d' H^2S dans un mélange d'hydrate de chaux et de sciure de bois jusqu'à coloration jaune ; en dirigeant ensuite un courant de CO^2 dans ce mélange il se produit un dégagement d' H^2S correspondant.

Contribution à l'étude du phosphate de chaux par H. Bassett junior. L'auteur montre la possibilité de préparer un sel monocalcique anhydre qu'il obtient en faisant cristalliser à 160° une solution de carbonate de chaux dans l'acide orthophosphorique, le rapport P^2O_5 à CaO doit être de 4 à 6.

L'orthophosphate de chaux $CaHPO^4$ absorbe le gaz AzH^3 à la température ordinaire $CaHPO^4, 2H^2O$ l'absorbe également en fournissant un mélange de phosphate d'ammoniaque et de phosphate tricalcique.



Le phosphate $(PO^4)^2H^4Ca$ absorbe l' AzH^3 , lentement à la température ordinaire, plus vite à 100° avec production de $Ca(AzH^3)^2H^4PO^4$, composé qui est décomposé par l'eau en PO^4HCa et $PO^4H(AzH^3)^2$, ce qui explique la transformation de $(PO^4)^2CaH^4$ par le gaz ammoniac en un mélange de $CaHPO^4$, $Ca^3(PO^4)^2$ et $(AzH^3)^2H^4PO^4$, il y a probablement formation transitoire de phosphate ammoniacal-calcique.

Relation entre la constitution et les propriétés physiologiques de la tropéine par M. A. D. Jowett.

L'auteur a préparé l'orthocarboxylphényl-glycéryltropéine afin de vérifier la règle de Ladenburg et par chauffage transformer ce corps en homatropine. D'après l'expérience physiologique les tropéines sont de faibles mydriatiques et leur action physiologique disparaît par transformation en acides hydroxylés.

L'auteur s'élève contre la généralisation de la règle de Ladenburg.

J. D.