

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° 209

TOME XVIII

MAI 1907

BERTHELOT

Marcelin Berthelot naquit à Paris le 25 octobre 1827. Son père qui exerçait la médecine dans le 4^e arrondissement l'envoya suivre les cours du Lycée Henri IV où il ne tarda pas à se distinguer. Malgré d'évidentes dispositions manifestées pour les lettres et la philosophie, Berthelot donna la préférence à la chimie. Cette détermination devait avoir pour cette science les plus heureuses conséquences.

Sa carrière fut rapide et brillante.

Préparateur au Collège de France en 1851, il était, huit ans plus tard, professeur à l'Ecole de pharmacie et en 1865 on créait pour lui au Collège de France une chaire de chimie organique, qu'il occupa jusqu'à sa mort.

Les distinctions et les honneurs ne lui furent pas ménagés : membre de l'Académie de Médecine (1863), membre de l'Académie des Sciences (1873), puis secrétaire perpétuel de cette compagnie (1889), il fut nommé plus tard (1900) membre de l'Académie française.

Les sociétés savantes françaises et étrangères s'honoraient de le compter parmi leurs membres et la Société chimique de France l'avait nommé président d'honneur.

Il était grand croix de la Légion d'honneur et

titulaire d'un grand nombre d'ordres français et étrangers.

Sénateur inamovible, il fit partie de deux cabinets, la première fois comme ministre de l'Instruction publique, la seconde fois en qualité de ministre des Affaires étrangères.

Membre de nombreuses commissions, on pouvait dire de lui, ce qu'il avait écrit à propos de Lavoisier :

« Il était devenu par la force des choses et de sa réputation ce savant officiel auquel, suivant un usage immémorial en France, on se croit obligé de faire appel en toute circonstance ».

Malgré ses multiples occupations, sa passion pour la science devait faire de sa vie un labeur incessant. Il savait communiquer son ardeur à ses disciples qui, devenus des maîtres à leur tour, ont prolongé son œuvre.

Sans les nommer tous, citons du moins à Paris : MM. Jungfleisch, Bouchardat, Villiers, Ogier, G. André, Joannis, Matignon, Varet, Delépine, Valeur et en province MM. Sabatier, Guntz, Recoura, de Forcrand, Fabre, Petit, Rivals, Lemoult, enfin à l'étranger, MM. Louguinine, Ossipof, Fogh, Timofeief, A. Werner, L. Henry, qui tous à des degrés divers se sont fait un nom dans la science. Son éclectisme s'étendait aux choix de ses collaborateurs issus des facultés, de l'Ecole normale, de l'Ecole de pharma-

cie, de l'Ecole de physique et chimie, de l'Institut agronomique, etc.

Berthelot disparaît laissant une œuvre et une école, ce sont les caractéristiques d'un maître.

Il se continue encore dans ses enfants. Ses quatre fils sont des hommes du plus grand mérite. L'un d'eux, professeur à l'Ecole de pharmacie, porte dignement le poids de l'héritage paternel.

Tel est l'homme, voyons l'œuvre.

Le premier travail de M. Berthelot, *Sur un procédé simple et sans danger d'obtenir la liquéfaction des gaz*, date de 1850. Grâce à un dispositif ingénieux, il parvenait à comprimer les gaz jusqu'à 780 atmosphères et constatait que certains gaz ne se liquéfient pas dans ces conditions, du moins à la température ambiante. Il y avait dans cette note le germe du point critique. Ce début promettait.

Dès lors ce fut une production ininterrompue de mémoires, sur les sujets les plus variés, portant tous le reflet de son esprit philosophique et généralisateur.

On peut les classer en quatre groupes : étude et synthèse des composés organiques, mécanique chimique et thermochimie, étude des explosifs, chimie végétale. C'est dans cet ordre que nous entreprendrons d'en faire l'exposé, nécessairement un peu sommaire, heureux si nous avons pu en faire jaillir les idées directrices.

Pour comprendre toute la portée de l'œuvre de Berthelot, il faut se reporter vers 1850, à l'époque où la chimie organique n'existait qu'à l'état embryonnaire, alors qu'on s'efforçait d'établir un corps de doctrine parmi l'insuffisance des faits expérimentaux et la multiplicité des hypothèses tendant à relier ces faits.

C'était vraiment l'âge héroïque illustré par Laurent et Gerhardt, puis Dumas et plus tard Wurtz.

Quelle fut la part de Berthelot dans ce mouvement ?

Chevreul avait dédoublé les corps gras en glycérine et acides gras et il avait reconnu que cette décomposition nécessite une fixation d'eau.

Berthelot parvint à reconstituer les corps gras en combinant la glycérine et l'acide gras avec élimination d'eau. En outre il montra la propriété que possède la glycérine de pouvoir se combiner à d'autres acides, l'acide acétique par exemple. Ces travaux établissaient nettement la nature alcoolique de la glycérine. Ce corps est bien un alcool, mais différent de l'alcool ordinaire comme l'acide phosphorique diffère de l'acide azotique. En effet, de même que

l'acide phosphorique peut donner trois variétés de sels, la glycérine peut donner trois variétés d'éthers. Berthelot exprime ce caractère en appelant la glycérine alcool *polyatomique*, terme correspondant dans son esprit à celui de *polybasique* affecté aux acides pour désigner une propriété analogue.

Ces résultats offraient un autre intérêt, car ils établissaient la possibilité de reproduire artificiellement les principes immédiats, jusqu'alors extraits de l'organisme. C'était un premier pas vers la synthèse totale que l'on croyait impossible.

En effet, d'après Gerhardt : « Le chimiste fait tout l'opposé de la nature vivante, il brûle, détruit, opère par analyse ; la force vitale seule opère par synthèse, elle reconstruit l'édifice abattu par les forces chimiques ».

C'est ainsi qu'en partant de l'amidon, on peut obtenir un sucre, capable de fermenter en donnant de l'alcool. Cet alcool par perte d'eau fournit un carbure d'hydrogène, l'éthylène, lequel par l'action de la chaleur se transforme en hydrogène et acétylène, autre carbure décomposable à son tour en carbone et hydrogène.

Donc, au lieu de décomposer intégralement les principes naturels, on s'efforçait d'en tirer une série de composés de moins en moins complexes jusqu'à ce qu'on ait atteint les termes élémentaires.

En dehors de deux ou trois cas spéciaux, jamais on n'avait tenté d'une manière systématique de remonter l'échelle et de former en partant des éléments les composés organiques même les plus simples.

L'obstacle semblait insurmontable, il fut franchi par Berthelot. La chimie, suivant l'expression de M. R. Poincaré, était une science de mort ; il en a fait une science de vie.

Lui-même dans son ouvrage, *La synthèse chimique*, définit l'objet et la nature de ses recherches ainsi qu'il suit : « Renversant les termes du problème, j'ai pris pour point de départ les corps simples, le carbone, l'hydrogène, l'oxygène, l'azote, et j'ai reconstitué par la combinaison de ces éléments des composés organiques d'abord binaires, puis ternaires, etc..., les uns analogues, les autres identiques avec les principes immédiats contenus dans les êtres vivants eux-mêmes ».

En effet, sous l'influence de l'arc électrique, Berthelot combine le carbone à l'hydrogène et obtient l'acétylène, celui-ci chauffé en présence d'hydrogène fournit successivement l'éthylène et l'éthane, ce der-

nier chauffé au rouge donne du formène, tandis que l'acétylène donne de la benzine.

Voilà donc les carbures types obtenus en partant des éléments : carbone et hydrogène.

D'autre part, traitant par l'eau le produit de l'action de l'acide sulfurique sur l'éthylène, Berthelot réalise la synthèse de l'alcool.

Mais ce n'est pas tout, fixant sur l'acétylène l'oxygène en présence de l'eau et d'un alcali, il obtient l'acide acétique et l'oxydation du même carbure par le permanganate lui donne l'acide oxalique. Enfin sous l'influence de l'étincelle il unit l'acétylène à l'azote pour former l'acide cyanhydrique.

Dans une autre série d'expériences, Berthelot part de l'eau et de l'acide carbonique ou plus exactement de son produit de réduction, l'oxyde de carbone.

Cet oxyde de carbone chauffé avec une solution de potasse fixe les éléments de l'eau et donne de l'acide formique ou plutôt son sel potassique. De même avec le baryte on obtient le formiate de baryum que la chaleur décompose avec production de formène.

Ce gaz peut donc être formé à partir de l'eau et de l'acide carbonique, produits de destruction totale de toute matière organique.

Les mémoires relatant ces expériences sont des modèles de critique scientifique. Les conséquences en sont énormes, aussi bien dans le domaine de la chimie pure que dans celui des applications. La légende de la force vitale prend fin et les synthèses se multiplient, celles des substances les plus complexes sont peu à peu réalisées après de nombreuses années d'efforts.

Parmi les corps reproduits synthétiquement citons : l'acide tartrique (Jungfleisch), l'indigotine (Baeyer), les sucres (Fischer), la cicutine (Ladenburg), etc.

Le mérite de Berthelot est non seulement d'avoir réalisé les synthèses fondamentales, bases de tout l'édifice, mais aussi d'avoir pressenti et fait ressortir l'importance de la révolution accomplie. Il l'exprime d'un mot : « La chimie crée son objet » et il ajoute : « Cette faculté créatrice semblable à celle de l'art lui-même, la distingue essentiellement des sciences naturelles et historiques. Les dernières ont un objet donné d'avance et indépendant de la volonté et de l'action du savant; les relations générales qu'elles peuvent entrevoir ou établir reposent sur des inductions plus ou moins vraisemblables, parfois même sur de simples conjectures dont il est impossible de poursuivre la vérification au delà du domaine extérieur des phénomènes

observés. Au contraire les sciences expérimentales ont le pouvoir de réaliser leurs conjectures ».

Dans ces lignes le philosophe se retrouve à côté du savant. Berthelot appartient à la grande ligne des encyclopédistes. Il relie et cimente fortement les matériaux épars accumulés par le travail de plusieurs générations et les façonne en y laissant l'empreinte de son génie. Il en donne l'expression en publiant cet admirable livre, *La chimie organique fondée sur la synthèse*, puis *La synthèse chimique*, enfin plusieurs volumes de *Chimie organique* dans lesquels sont réunis tous ses mémoires relatifs à cette branche de la science.

Le premier de ces ouvrages est devenu dans la suite, avec la collaboration de M. Jungfleisch, le *Traité élémentaire de chimie organique*. Ce livre est classique, c'est le plus bel éloge qu'on en puisse faire.

Non content d'avoir prouvé que le chimiste dans son laboratoire pouvait à l'aide de ses réactifs et par le seul jeu des affinités reproduire des substances considérées jusque-là comme exigeant pour leur formation le concours des forces naturelles, Berthelot entreprit de mesurer la puissance de ces affinités en déterminant les quantités de chaleur mises en jeu dans les réactions.

Ce fut l'origine des travaux de mécanique chimique et de thermochimie. Encore là, l'œuvre est considérable.

Il commence par créer des appareils et des méthodes de mesure décrits dans son *Traité pratique de calorimétrie chimique*, il remplace avec la collaboration de M. Vieille l'appareil ingénieux, mais incommode de Favre et Silbermann par la bombe calorimétrique, instrument pratique mais coûteux, rendu plus accessible dans la suite sous la forme que lui a donné M. Malher.

Berthelot se met alors au travail et publie un nombre prodigieux de mémoires portant sur les points les plus délicats des sciences physico-chimiques : réactions exothermiques et endothermiques, changements d'état, isomérisation, allotropie, actions catalytiques, état naissant, doubles décompositions, réactions limitées, coefficients de partage, etc...

Les résultats en sont groupés dans la *Mécanique chimique* et dans deux énormes volumes intitulés *Thermochimie* contenant les lois et données numériques dues au maître et à ses élèves.

Mentionnons encore les remarquables travaux effectués avec Péan de Saint-Gilles sur l'éthérification. Ils ont été plus tard complétés par M. Villiers, puis étendus aux acétals par M. Delépine.

Les événements de 1870 auxquels Berthelot prit une part active en ce qui concerne la défense nationale orientèrent ses recherches dans une nouvelle direction : l'étude des explosifs.

Dans cet ordre d'idées, on lui doit un grand nombre de mémoires : expériences sur la détonation des composés endothermiques, chaleur de formation des composés oxygénés de l'azote, étude des poudres à base de nitrates et de chlorates, étude du fulmicoton, de la nitroglycérine, des picrates, etc.

D'après Berthelot, « pour définir la force d'une « matière explosive, quatre données sont nécessaires :

- « 1^o La composition chimique de la matière explosive ;
- « 2^o La composition des produits de l'explosion ;
- « 3^o Le volume des gaz formés ;
- « 4^o La quantité de chaleur dégagée dans la réaction.

« Cette dernière quantité mesure le travail maximum qui puisse être produit par la matière explosive, tandis que la pression initiale résulte du volume des gaz formés et de leur température ».

En collaboration avec M. Vieille, Berthelot a publié des recherches du plus grand intérêt sur l'onde explosive. Cet ensemble de travaux devait mener à une découverte remarquable, celle de la poudre sans fumée, due à M. Vieille.

La puissance militaire du pays en fut accrue au moins pendant quelque temps, jusqu'à ce que les autres nations eussent trouvé l'équivalent.

Nous ne saurions omettre les travaux de Berthelot relatifs à l'analyse des gaz. On lui doit une technique simple et élégante. La manière dont il l'enseignait dans ses cours au Collège de France provoquait toujours l'admiration de ses auditeurs. L'habileté qu'il déployait sans effort apparent à l'occasion de ces manipulations délicates et précises, tenait du merveilleux. Ces méthodes sont décrites dans son *Traité d'analyse des gaz*, l'un de ses derniers ouvrages.

L'étude des gaz le conduisit à généraliser l'emploi de l'étincelle et de l'effluve électriques. Cette méthode lui permit notamment de vaincre l'inertie de l'argon. Ayant entrepris l'étude du nickel carbonyle, il fut le premier à signaler l'existence du fer carbonyle. Chaque nouvelle découverte stimulait son activité. Tout récemment encore il s'occupait du radium.

Il nous reste à parler de la dernière partie de l'œuvre de Berthelot, non la moins importante.

Ayant été amené à s'occuper de chimie végétale, le savant obtint la création d'un laboratoire à Meudon. Il en sortit un nombre considérable de mémoires publiés en partie avec la collaboration de M. G. André et réunis dans un ouvrage en quatre volumes, *Chimie végétale et agricole*, publié en 1899.

Les grands travaux de Berthelot sur ce sujet sont relatifs à la théorie de la fixation de l'azote par les végétaux. Les polémiques que cette question avait soulevées notamment entre Boussingault et Georges Ville n'avaient fait qu'augmenter l'intérêt du problème sans en donner la solution. L'incertitude demeurait dans les esprits. C'est alors que Berthelot entreprit à Meudon une longue série d'expériences, à la suite desquelles il put affirmer qu'un grand nombre d'espèces végétales, notamment les légumineuses, fixent une quantité notable d'azote atmosphérique, et, poussant plus loin, il attribuait cette propriété aux terres nues, mais non stérilisées, émettant cette hypothèse que la fixation d'azote se fait dans tous les cas par l'intervention des microbes peuplant le sol. La terre, disait-il, est vivante.

Les travaux de Hellriegel et Wilfarth, Bréal, Prazmowski, Beyerinck, Laurent, etc., ont confirmé et précisé le rôle de ces microbes et ont permis de conclure à une symbiose aux bactéroïdes de la terre et à la plante. Plus tard, Mazé démontrait l'absorption directe de l'azote atmosphérique par le microbe des nodosités en culture artificielle.

La lumière rayonnait enfin où il n'y eut si longtemps qu'obscurité.

Poursuivant ses travaux, Berthelot a encore mis en évidence, dans la fixation de l'azote, l'action de l'électricité silencieuse et l'influence des oxydations accomplies à la température ordinaire.

Citons encore les recherches sur les vins, sur la terre végétale, sur la présence et la distribution de certains éléments (S. Ph. Si.) dans les plantes, sur la marche générale de la végétation fournissant l'équation chimique pondérale d'une plante annuelle pendant toute son évolution, etc.

Telle est, dans ses grandes lignes, l'œuvre scientifique du maître ; mais ce n'est pas tout, à côté du savant il y a l'historien.

Berthelot, qui avait donné une si vive impulsion à la science, voulut remonter jusqu'à ses origines et publia successivement : *Les alchimistes grecs*, des *Essais sur la transmission de la science antique*, des *Etudes sur l'alchimie syriaque et l'alchimie arabe*, *Les origines de l'alchimie*, *La chimie des anciens et du moyen âge*, enfin, plus près de nous, dans un livre du

plus haut intérêt, il a décrit et commenté l'œuvre de Lavoisier et de ses contemporains qu'il définit d'un mot caractéristique : *La révolution chimique*.

Pour mener à bien cette publication rien n'arrêta le savant ; il traduisit un certain nombre de papyrus grecs appartenant aux musées ou bibliothèques de Leyde, de Londres, de Paris, comparant ces documents aux manuscrits de la bibliothèque nationale, à un manuscrit de Saint-Marc à Venise du x^e siècle et à un papyrus de Leyde du m^e siècle.

Au cours de ces travaux, auxquels Berthelot s'adonnait avec une véritable passion, il prit froid à Leyde et sa santé en fut quelque temps compromise.

Faut-il encore parler du philosophe, de l'écrivain, du penseur. Ses discours ont été réunis en plusieurs volumes : *Science et philosophie*, *Science et morale*, *Science et religion*, *Science et libre pensée*. On pourrait y rattacher les notices sur les académiciens décédés dont il donnait lecture tous les deux ans à l'Académie des sciences en qualité de secrétaire perpétuel et de nombreux articles publiés dans divers périodiques, notamment dans la *Revue des Deux-Mondes*.

Cette production littéraire lui facilita son admission à l'Académie française où il remplaça Joseph Bertrand, dont il prononça l'éloge ; M. Jules Lemaitre lui répondit. Après l'élévation des idées, la finesse de l'esprit.

Le 24 novembre 1904, pour fêter le cinquantenaire scientifique de Berthelot, le Président de la République lui remettait une médaille en or de Chaplain, dans le grand amphithéâtre de la Sorbonne, en présence du gouvernement, des personnages officiels et des délégations de tous les corps savants français et étrangers.

Ce fut la glorification de la science dans la personne d'un de ses plus illustres représentants.

Dans le même temps, les élèves de Berthelot lui offraient le *Penseur* de Michel-Ange, réduction en bronze de l'original qui orne la chapelle des Médicis dans l'église de San Lorenzo à Florence. Merveilleux symbole : l'œuvre du grand artiste allant au grand savant, l'art et la science confondus dans l'immortalité.

Et quand la mort vint toucher de son aile ce vieillard fragile, incapable de résister à la douleur que lui causait la perte d'une compagne dévouée, le gouvernement et le pays tout entier, par l'organe de ses représentants, décidèrent que tous deux, inséparables dans la mort comme dans la vie, viendraient reposer dans le temple sur le fronton altier duquel

on peut lire : « Aux grands hommes, la patrie reconnaissante ».

E. TASSILLY.

LES BRONZES-COULEURS

Historique

On désigne maintenant, sous ce nom, des alliages métalliques réduits en poudre fine, présentant une assez grande variété de colorations et employés à l'aide de vernis spéciaux, dits *verniss à bronzer*. Depuis longtemps déjà l'usage de petites feuilles d'alliages divers existe dans la décoration. Ces petites lamelles se trouvent encore, toujours sous leur ancien nom d'*aventurines*.

Dans la dorure, pour remplacer l'or en feuilles, d'un prix trop élevé pour certains travaux, on employait déjà au xviii^e siècle des feuilles minces d'alliages de cuivre. « Ce qu'on appelle *clinqant* ou *auripeau* est du cuivre jaune battu jusqu'à ce qu'il ait été réduit en feuilles minces comme du papier ; il sert aux passementiers. L'*or d'Allemagne* est de l'oripeau rebattu, jusqu'à ce qu'il soit aussi mince que l'or en feuilles : on le garde aussi dans des livrets de papier rougeâtre ; la *bronze* est ce même or d'Allemagne broyé. Le bronze ordinaire, appelé chez les ouvriers *métal*, est un alliage de cuivre avec du lèton ou de l'étain » (1).

L'or ou l'argent en feuilles minces (1/1000^e de millimètre environ), broyé avec de l'eau gommée, donne l'or ou l'argent en *coquilles* dont l'usage remonte très loin, car toutes les enluminures du moyen âge ont été faites avec ces préparations.

La fabrication des bronzes-couleurs a pris naissance, en tant qu'industrie, au commencement du xviii^e siècle. Peu de temps après, un fabricant de papiers peints, *Holzinger*, en chauffant la poudre de bronze dans des conditions différentes, parvenait à obtenir diverses couleurs. Vers la fin du même siècle, en 1781, un Français, *Couvrier*, associé à un batteur d'or faux de Fuerth, obtenait une poudre de bronze ayant tout à fait l'apparence de l'or. En 1850, *Brandeis*, de Fuerth, apportait une modification importante dans les procédés de fabrication. Depuis cette époque, l'industrie des bronzes-couleurs a pris de plus en plus d'importance ; son grand centre est resté à Fuerth, en Bavière, mais il existe des usines

(1) Watin, *L'art du peintre doreur et vernisseur*, p. 177. Edition de 1773.

dans d'autres pays, notamment en Allemagne. En France il s'en trouve une en Normandie.

Fabrication

La fabrication des bronzes-couleurs comprend deux parties : la préparation du métal et sa réduction en poudre. Deux métaux principaux entrent dans la fabrication des bronzes : le cuivre et le zinc. Selon la nature des nuances désirées, les proportions varient. L'alliage déterminé est fondu dans des creusets en graphite tenant jusqu'à 400 kg., placés dans des fours chauffés au coke métallurgique. La coulée se fait dans des moules en fer parfaitement graissés. Les barres obtenues ont 1 cm. 1/2 carré sur 30 cm. de long. Les barres réunies en faisceaux sont martelées dans le but de les égaliser, puis passées au laminoir un grand nombre de fois. Les bandes ainsi obtenues sont cassantes, il faut les recuire à blanc dans des fours chauffés au bois. Ces bandes ont environ 3 cm. de largeur, on les découpe en morceaux de 60 cm. que l'on réunit par 100 à 120 et qu'on aplatit à l'aide de marteaux puissants, mus mécaniquement. Deux paquets réunis, soit 200 à 240 lames, sont à nouveau chauffés à blanc et assemblés sous le marteau. La frappe dure jusqu'au moment où la largeur atteint 8 cm. Un troisième paquet, préalablement chauffé, est alors ajouté, et l'on martelle à nouveau les 300 à 360 lames. On arrête le martelage quand la largeur atteint 12 à 13 cm. et on coupe en bandes de 90 cm. de longueur. Les bandes sont décapées dans l'acide sulfurique dilué, brossées et lavées ; le poli est donné par cuisson dans le tartre. Après séchage, 1.000 à 1.100 bandes polies sont réunies et soumises à nouveau au martelage. Quand la largeur de la bande obtenue atteint 20 cm., on ajoute un deuxième paquet ; on élargit à 24 cm. et la préparation première est terminée. En terme d'atelier, on a le *métal préparé en lingots*, métal à l'aide duquel se préparent les bronzes en poudre.

Pour fabriquer l'or faux en feuilles, on prépare d'une façon analogue ce qu'on appelle le *métal à souder*. On choisit des lames d'épaisseur égale et bien conditionnées que l'on découpe en petits carrés, réunis par milliers et enveloppés de laiton. Les paquets chauffés à blanc sont ensuite placés dans des moules en baudruches. A l'aide de marteaux, on les amincit suffisamment pour les remettre enfin au batteur à la main.

Celui-ci coupe des baudruches en petits carrés de 10 à 15 cm. et y intercale les feuilles de métal, de

manière à former un moule composé de 1.000 feuilles. Chaque moule est enveloppé dans une feuille de parchemin et battu à la main jusqu'au moment où l'épaisseur mince nécessaire est obtenue. Les feuilles sont alors étendues sur du papier de soie pour composer des cahiers.

Les déchets rentrent dans la fabrication des bronzes en poudre.

Le battage à la main est une opération longue et difficile ; l'ouvrier travaille avec un marteau pesant 6 à 7 kg. Dans une semaine, il ne bat guère que 28 moules de 1.000 feuilles.

Comme on le voit, cette industrie a une main-d'œuvre considérable et on peut dire que la matière première entre pour bien peu de chose dans la valeur du produit manufacturé.

L'or faux rouge est riche en cuivre, il se travaille assez facilement.

L'or faux vert contient beaucoup de zinc, son travail est très difficile.

Les bronzes-couleurs s'obtenaient jadis par simple broyage au moulin à bras des déchets des batteurs d'or faux, broyage suivi d'un tamisage.

Nous avons eu occasion de parler plus haut des perfectionnements successivement apportés. Dans le *Privilege Brandeis* (16 octobre 1850), on peut lire :

« Dans mon nouveau système, je broie dès le principe mes matériaux avec une graisse quelconque, ce qui rend inutiles toutes les anciennes manipulations. Au lieu du simple déchet, qu'il était souvent impossible de se procurer en quantité suffisante, je prends du cuivre brut, je le fonde en y ajoutant du zinc en quantité proportionnée aux alliages que je cherche, je le bats à l'aide d'un marteau mû par la vapeur, entre des feuilles de baudruche.

« Lorsque le métal est devenu assez mince pour qu'une livre puisse couvrir 700 pieds carrés, je le fais passer dans un tamis de fer muni de gratte-bosses à 10 mailles par pouce carré. Un robinet placé sur le tamis l'arrose d'huile d'olive ou de graisse fondue que les gratte-bosses du tamis mélangent fortement avec le métal. Les feuilles de métal brisées en tous petits morceaux passent à travers le tamis. Ils sont mis ensuite dans une machine à broyer mue par la vapeur.

« La machine à broyer n'exige aucune construction spéciale ; l'huile empêche que le bronze ne perde son apparence par un broyage trop fin. Je fais broyer pour les qualités ordinaires 1 heure 1/2, pour les moyennes 2 heures 1/4, pour les demi-fines 3 heures et pour les tout à fait fines 4 heures. Je débarrasse

ensuite le bronze de l'huile superflue par de l'eau bouillante à haute pression. »

La fabrication actuelle se fait ainsi : quand le métal a été préparé comme il a été dit plus haut, il est découpé en petits morceaux et fortement pilonné dans des creusets en fonte fermés hermétiquement. Le pilon en fer monte et descend à l'aide de poucets, il est également animé d'un mouvement de rotation en spirale. Le passage successif dans divers pilons permet d'obtenir une poudre métallique assez fine. A l'aide de cylindres tournant rapidement, on fait voler la poudre que l'on recueille dans des caisses placées à diverses hauteurs. On comprend que les différentes caisses contiennent ainsi des poudres de finesses variées.

Les poudres grossières passent dans des moulins à polir, caisses cylindriques où des brosses animées d'un mouvement rapide viennent frotter la poudre sur des parois cannelées.

Les bronzes à grande finesse se préparent à l'aide de ceux recueillis dans les caisses. On les mélange avec de la gomme arabique et on les broie sur une meule munie de cylindres en granit. Le mélange est traité par de l'eau dans de grandes caisses en fer. On laisse reposer ; le bronze le plus fin se dépose le dernier. Après avoir décanté l'eau on sépare les différentes couches.

Beaucoup de couleurs sont obtenues en modifiant la composition des alliages. Les fabricants font ainsi 40 à 50 nuances en mélangeant leurs types primitifs : or rouge, or pâle, or riche, or riche vert, or vert anglais, cuivre naturel.

D'autres colorations s'obtiennent par cuisson. Les bronzes en poudre sont chauffés dans des bassines en cuivre, en présence de l'air. L'ouvrier fait varier la température et le temps de chauffe selon la couleur désirée, toujours difficile à obtenir exactement par un procédé aussi empirique. On chauffe parfois dans un bain d'huile, de cire, de suif ou de paraffine.

On trouve dans le commerce des bronzes dits *bronzes patentés* qui sont colorés artificiellement à l'aide de matières colorantes organiques.

A côté des bronzes or de diverses nuances, l'industrie livre des bronzes blancs et de l'aluminium. Pour le bronze blanc, ou *argentan*, les opérations mécaniques sont à peu près les mêmes ; la matière première est l'étain pour l'argentan. Mais le battage se fait à la main et un ouvrier ne bat guère que 7 kg. 500 par semaine.

L'aluminium est traité de la même façon que l'étain.

Les modifications proposées dans la fabrication des bronzes-couleurs peuvent se résumer ainsi (1) :

a) *Procédé Werder*, consistant à réduire en poudre les alliages à l'aide d'une fraise en acier, en présence d'eau ; la poudre humide est passée au laminoir, toujours en présence d'eau.

b) *Procédé Rostaing*. — Les bronzes fondus sont réduits en fines gouttelettes à l'aide de la force centrifuge. On passe ensuite au laminoir en présence d'eau.

c) *Procédé Fuchs*. — Les bronzes en lames minces sont amalgamés, on distille le mercure dans un courant d'hydrogène, il reste une masse spongieuse.

d) Réduction de l'oxyde de cuivre dans un courant de vapeur d'essences de pétrole.

Ces diverses modifications ne paraissent pas avoir reçu de sanctions industrielles.

Propriétés

Les bronzes-couleurs sont des poudres extrêmement fines, à nuances métalliques très riches et d'un aspect particulièrement agréable à l'œil. Ils ont une solidité relative et s'emploient, en feuilles, à l'aide des mixtions, comme la dorure, et, en poudre, avec des vernis spéciaux maigres dits vernis à bronzer.

Analyse

L'analyse des bronzes-couleurs n'offre rien de particulier. Elle se pratique comme celle des alliages.

Les nuances commerciales sont ainsi composées (2) :

	Nuances claires	Nuances rouges
Cuivre. . .	83	90 à 94
Zinc . . .	17	10 à 16

La quantité de cuivre contenue dans diverses qualités se trouve dans le tableau suivant :

Bronzes français rouge cuivre.	97,32	0/0
— orangé . .	94,44	»
— jaune pâle .	81,29	»
Bronzes anglais orangé . .	90,82	»
— jaune vif. .	82,37	»
— jaune pâle .	80,42	»
Bronzes bavares rouge cuivre.	98,92	»
— violet. . .	98,82	»
— orangé . .	95,30	»
— jaune vif. .	81,55	»

Le reste est constitué par du zinc.

Voici, d'autre part, la composition des alliages de divers bronzes-couleurs (3) :

(1) Guignet, *Fabrication des couleurs*, p. 16.

(2) Roret, *Manuel du fabricant de couleurs*, t. II, p. 284.

(3) *Dictionnaire de chimie industrielle*.

	Cuivre	Zinc	Etain	Fer
Jaune pâle . . .	82,33	16,59	»	»
— foncé . . .	84,60	15,39	»	0,16
— rouge . . .	90,00	9,60	»	0,07
— orange . . .	98,93	0,73	»	0,20
Cuivre . . .	99,90	»	»	0,08
Violet . . .	98,22	0,50	traces	traces
Vert . . .	84,32	15,02	»	0,30
Blanc . . .	»	2,30	94,46	0,03

Usages

Tous les pays du monde consomment des bronzes-couleurs employés dans tous les genres de décoration. De plus, un débouché sérieux se trouve chez les doreurs, les relieurs, les lithographes et les imprimeurs.

CH. COFFIGNIER.

LES SAVONS MÉDICAMENTEUX

Par L. PIERRON.

La médecine a depuis longtemps utilisé la propriété que possèdent les savons de se laisser incorporer bon nombre de produits pharmaceutiques pour constituer les *savons médicamenteux*, permettant de répartir sur l'endroit à traiter le remède propre à soigner des affections cutanées, ou amener une révulsion; on s'en est même servi pour préparer des pilules que l'on peut absorber.

On emploie dans ce but les savons mous aussi bien que les savons durs, et on trouve dans les formulaires les recettes de :

Savons à base de camphre ;

Savons à base d'acide arsénieux et camphre (Bécœur) ;

Savons à base de mercure ;

Savons à base d'acide borique.

Le savon de Mollard est à base de sulfure de soude et de potasse et de soufre précipité.

Le savon au pétrole contient de l'alcool, du pétrole et de la cire.

Il existe également le savon calcaire à l'huile de foie de morue et le savon au jalap.

La *Menk Report* vient de publier sur la question quelques formules types que nous donnons ci-dessous, car on peut les généraliser et les étendre à bon nombre de cas.

La fabrication comporte :

1° Préparation du savon proprement dit à base de coco ;

2° Préparation du savon médicamenteux par addition du produit convenable.

1° Préparation du savon de coco.

Les proportions sont de 900 gr. huile de coco et 600 gr. soude caustique à 10° B.

La lessive de soude est chauffée dans un récipient de porcelaine et l'huile ajoutée par fractions sans cesser le chauffage. Une fois la combinaison effectuée on ajoute 375 gr. de lessive de soude à 20° B, ce qui rend la masse plus épaisse et on arrête de chauffer quand un échantillon prélevé se solidifie par refroidissement. On ajoute 500 ml. d'eau et on fait bouillir; après quoi 375 gr. de sel ordinaire sont additionnés, ce qui fait séparer le savon qui monte à la surface.

Le mélange est mis à refroidir, l'eau enlevée et la masse mélangée à deux reprises avec une solution à 20 0/0 de sel, puis avec de l'eau froide; on l'égoutte et on l'exprime pour enlever l'excès d'eau.

Le savon ainsi obtenu constitue une pâte que l'on amène à consistance convenable en la chauffant légèrement de manière à permettre l'incorporation du produit médicamenteux; la masse est moulée dans la forme voulue par pression, puis séchée à 30 ou 35° C.

2° Savons médicamenteux divers.

SAVON AU BORAX. — Le meilleur moyen de le préparer consiste à additionner 100 gr. de borax à 900 gr. du savon de coco. On mélange jusqu'à ce que l'homogénéité soit parfaite, puis on coupe la masse en morceaux de 100 gr. chacun que l'on moule par pression, après quoi elles sont séchées.

SAVON AU GOUDRON. — La proportion à employer est de 100 gr. de goudron de hêtre pour 900 gr. savon de coco. Le goudron est placé dans un mortier et on y ajoute graduellement le savon en triturant constamment. Quand le tout est incorporé et que le mélange est parfait, on passe au moulage, puis au séchage.

SAVON A L'ICHTHYOL. — S'obtient avec 100 gr. ichthyol et 900 gr. savon de coco.

SAVON AU NAPHTOL. — Se prépare comme le savon au borax avec 100 gr. β -naphtol et 900 gr. savon de coco.

SAVON PHÉNIQUÉ. — On prend 50 gr. acide phénique, 25 gr. alcool et 950 gr. savon de coco. L'acide

phénique est dissous dans l'alcool et la solution graduellement ajoutée au savon. Quand la mixture est homogène on moule par pression.

SAVON AU SOUFRE. — On emploie 100 gr. soufre sublimé pour 900 gr. savon de coco. Le mélange est effectué et traité de la même manière que pour le savon au borax.

D'après ces exemples on voit qu'il est possible de préparer une grande quantité d'autres savons médicamenteux en variant le produit additionné au savon. On doit toutefois éviter avec soin les « incompatibilités », occasionnées par une action chimique entre le savon et la substance ajoutée ou entre les produits additionnés quand il y en a plusieurs, chose très facile à prévoir du reste par les techniciens.

L. PIERRON.

L'INDUSTRIE PORTUGAISE DU CIMENT

Par EUGÈNE ACKERMANN.

Actuellement il y a au Portugal trois fabriques de ciment. La première est celle intitulée « Fabrica de cimento artificial em Alhandra » dont la marque est « Tejo ». Ce ciment est un véritable portland. Le temps nécessaire à la prise varie bien entendu suivant les conditions de l'emploi, mais à l'eau douce il n'est pas inférieur à trois heures et en eau de mer il dépasse 5 heures. Pour le ciment pur, la résistance à la traction atteint au bout de 1 semaine, 4 semaines et 3 mois 32, 40 et 42 kgr. dans le cas de briquettes immergées à l'eau douce et 35, 52 et 57 kgr. dans le cas de briquettes immergées à l'eau de mer. Ce ciment a été assez bon pour pouvoir être employé dans les derniers temps par le génie militaire portugais, par exemple pour le camp retranché de Lisbonne.

La deuxième fabrique est celle de Rasca près de Setubal; actuellement et depuis peu seulement elle appartient à la « Companhia dos Cimentos de Portugal » dont le siège est à Bruxelles, mais dont la fabrique et le dépôt général sont en Portugal. La marque est « Tenaz ». Toutefois, sans être exactement un ciment à prise rapide, ce ciment fait beaucoup plus vite prise que le précédent, au bout de 1 1/2 à 2 heures déjà. De plus il paraît qu'il se fendille à l'immersion dans l'eau de mer. Ce que certains ingénieurs lui reprochent, c'est d'être irrégulier en composition, soit par suite du mauvais triage, soit par suite de mauvaise cuisson. La nouvelle direction de cette compagnie prétend avoir éliminé ces incon-

vénients. De plus elle prétend que c'est quand ses ciments sont trop « frais » qu'ils font un peu trop vite prise. Fort bien, mais il n'en est pas moins vrai que, même de leurs ciments ayant un certain temps de silotage, ont néanmoins une prise un peu trop rapide. Ce ciment renferme 28,42 0/0 de silice combinée, 13,15 d'alumine, 4,97 de peroxyde de fer, 56,80 de chaux et 2,36 de magnésie, le reste étant de l'eau, de l'acide carbonique, de l'acide sulfurique.

La troisième fabrique est celle de Guimaraes et Bracourt; elle porte le nom de Mondego et est à Figueira da Foz. On y fait à la fois des ciments et un produit hydraulique qui se rapproche un peu de la chaux du Teil.

Tandis que le ciment de Rasca se vend par barils de 135 à 145 kgr. à raison de 2 milveis, celui du Cabo Mondego se vend 1 milveis 800 le baril de 150 kgr. Le prix du baril de ciment « Tejo » varie suivant la quantité et est en général environ 2 milveis 500.

La Compagnie d'Alhandra avait primitivement un privilège qui a duré jusqu'en 1904. Elle seule avait le droit de fabriquer au Portugal du ciment Portland, dit artificiel. Aussitôt son monopole expiré, est venue la concurrence de la fabrique de Rasca.

Une question intéressante est la teneur en acide sulfurique, bien entendu à l'état de sulfate de chaux. Le ciment « Tejo » se comporte fort bien à cet égard, car certaines analyses n'ont pas donné plus de 0,17 d'acide sulfurique, ce qui correspond à une teneur assez faible en sulfate de chaux, bien au-dessous de la limite de 1 0/0. Par contre les analyses du ciment de Rasca qui avaient été faites du temps de l'ancienne direction ont indiqué 1,97 d'acide sulfurique, ce qui est beaucoup (en cela ce ciment se rapproche des ciments du Dauphiné en France). Il se peut que la nouvelle direction arrive à perfectionner un peu, mais il y en a encore beaucoup à faire.

Les ciments du Cabo Mondego sont également riches en acide sulfurique; des analyses ont indiqué 3,37. Enfin les chaux hydrauliques du Cabo Mondego ont une teneur variable allant de 1 à plus de 2 0/0.

Comme on le voit les ciments portugais ne sont pas jusqu'à présent particulièrement avantageux.

C'est surtout depuis 3 ans que la Compagnie d'Alhandra s'est développée, ce qui a fait diminuer un peu l'importation du ciment étranger.

Mais cette diminution n'ira que jusqu'à une certaine limite, car les ciments étrangers sont de qualité supérieure, étant fabriqués sur une très grande

échelle et dans de très bonnes conditions de régularité.

EUG. ACKERMANN.

REVUE DES PÉRIODIQUES FRANÇAIS & ÉTRANGERS

La Silice en viticulture, (*Revue de viticulture*, avril 1907, p. 425).

Étude de l'influence de la silice dans le sol sur la qualité des vins. Un premier essai de l'emploi de la silice, sous forme de silicate de soude enfoui en automne, a été fait en 1886-1887. La densité de mouts obtenus a augmenté. L'auteur conclut qu'il y a intérêt à employer la silice dans les terrains pauvres en cette matière, dans le but de rendre les vins plus alcooliques et plus corsés.

Ch. C.

Inconvénients du bichromate de potasse pour la conservation du lait aux fins d'analyse, par M. P. GRÉLOT (*Journal de Pharmacie et de Chimie*, avril 1907, p. 369).

L'inconvénient le plus sérieux est le suivant : dans la proportion de 2 0/00 le bichromate détermine la formation d'un corps à fonction aldéhydique ; par suite l'expert trouve toujours de l'aldéhyde formique dans le lait saisi, ce qui peut conduire à des condamnations injustes.

Ch. C.

Sur l'analyse des huiles de poissons, par M. G. HALPHEN (*Bull. Soc. Chim.*, t. I, 1907, p. 280).

Réclamation de priorité pour la méthode de MM. Rocher et Beunet basée : 1^o sur l'élimination de l'excès de brome par l'acide phénique ; 2^o remarque sur l'inexactitude des résultats si l'on évite l'excès d'acide phénique ; 3^o sur la séparation des composés bromés solides et liquides par un mélange à volumes égaux de tétrachlorure de carbone et d'alcool absolu.

Ch. C.

Dosage de l'urée, par M. H. W. WILEY (*Annales de Chimie analytique*, avril 1907, p. 161).

On emploie 5 cc. d'urine et 5 cc. de solution barytique et 100 cc. d'alcool étheré. Le mélange est laissé en contact une nuit. On filtre, lave avec 75 cc. d'alcool étheré, évapore à 55°. Après avoir additionné de 0 gr. 5 de magnésie et d'un peu d'eau et évaporé à sécheresse, l'azote est dosé par le procédé Kjeldahl. La solution barytique est composée de :

Ba (OH) ²	50 gr.
BaCl ²	350 gr.
Eau	1 litre.

L'alcool étheré est à 2 pour 1.

Ch. C.

Préparation d'un papier d'urane à impression rapide et à développement (*Bulletin de la Société française de photographie*, mars 1907).

Plonger le papier 3 minutes dans une solution formée du mélange de :

1. — Gelatine molle	75
Eau	1774
2. — Oxalate de potasse	75
Acide oxalique	1
Eau	546
3. — Alcool	171

On sèche et repasse dans la solution et sèche à nouveau. On sensibilise avec :

Nitrate d'argent	49
« d'urane	74
Eau	131

Papier très sensible, impressionné en 5 secondes au soleil, en 30 secondes à la lumière diffuse et en 60 secondes à 20 cm. d'un bec Auer.

Pour révéler on prépare le bain suivant :

Sulfate ferreux	16
Acide tartrique	8
« sulfurique	1
Glycérine	1
Eau	160

Ch. C.

Le camphre, les terpènes et la synthèse du camphre, par M. A. DUBOSC (*Revue générale de Chimie pure et appliquée*, avril 1907, p. 162).

Historique et étude du camphre naturel. L'auteur examine les principaux documents relatifs à l'histoire du camphre, étudie la culture du camphrier et la préparation du camphre naturel.

Ch. C.

La production de l'acide borique en Toscane, par M. A. FRANK (*Bull. Soc. Chim.*, 1907, t. II, p. 459).

Il y a 71 sulfoni naturels et 330 artificiels. Les premiers fonctionnent beaucoup plus régulièrement.

L'acide obtenu contient :

Acide borique	80 à 82 0/0
Sulfate de magnésie	3 à 4 »
Sulfates de sodium et de potassium	1,43 »
Sulfate d'ammoniaque	6 à 8 »

Plus un peu de sulfate de chaux, d'oxyde de fer et d'argile.

Une partie de cet acide est expédié brut, l'autre est raffinée sur place.

Ch. C.

Sur la théorie de la nitration de la cellulose, par A. SSAROSHNIKOW en collaboration avec KASCHINET KARPOV (*Zeitsch. f. d. ges. Schiess u. Sprengstoffwesen*) 1.453.

L'auteur a étudié les variations des différents termes du système ternaire : $\text{AzO}^3\text{H} + \text{SO}^4\text{H}^2 + \text{H}^2\text{O}$ et leur influence

sur le degré de nitration de la cellulose. L'acide nitrique à 97 0/0 ($D = 1,52$) fournit une pyroxyline avec 12,06 0/0 d'azote. Par addition de 10 0/0 SO^3H^2 la teneur d'azote s'élève à 13,35 0/0; jusqu'à 70 0/0 de SO^3H^2 , la teneur d'azote est la même. A 80 0/0 de SO^3H^2 il y a diminution de la teneur d'azote, pour une plus grande teneur d'acide sulfurique, on ne peut plus isoler de produit de nitration. $AZO^3H = d. 1,48$ conduit à un produit titrant 9,03 0/0 d'azote. $AZO^3H = d. 1,40$ fournit seulement 1,40 0/0 d'azote. A partir d'une densité de 1,32 la température n'exerce aucune influence.

L'addition d'eau exerce une très grande influence. Pour 72,82 0/0 $AZO^3H + 22,72$ 0/0 H^2O on obtient un produit faiblement nitré $C^{24}H^{36}(AZO^3)^{10}O^{16}$. Une plus grande dilution laisse de la cellulose non transformée.

J. D.

Sur une nouvelle méthode de nitration, par MM. O. WITT et A. UTERMANN (*Ber. d. deuts. Ch. Gesellsch.*, 39, 3901).

Les auteurs emploient comme dissolvant et pour absorber l'eau formée, l'acide acétique glacial; ils ajoutent en outre de l'urée pour détruire l'acide azoteux. Par exemple ils ajoutent à la solution de 45 gr. acétanilide dans 22 gr. d'acide acétique cristallisable, le mélange :

23 gr. acide nitrique $d = 1,5$.

23 gr. acide acétique crist.

1 gr. urée.

Au bout de 24 heures ils coulent sur 360 gr. de glace et le produit brut séparé est saponifié par la potasse alcoolique.

Le rendement est de 10 gr. 8 en dérivé para et de 32 gr. 3 en orthonitraniline.

J. D.

Caractérisation des sulfites en présence des thiosulfates et des thionates, par H. VOTCEK (*Ber. d. d. Gesellsch.*, 40, 414).

Cette méthode de recherche qualitative des sulfites normaux, en présence des thiosulfates, des di, tri et tétrathionates est basée sur la décoloration des solutions de colorants du triphénylméthane (fuchsine, vert malachite). Cette décoloration est différente de celle produite par les bisulfites et SO^2 libre en ce qu'elle a lieu presque instantanément. Les thiosulfates, les di, tri et tétrathionates ne décolorent pas les solutions de ces colorants.

La réaction n'est pas masquée par les bicarbonates, sulfhydrates, phosphates, etc. Les mono et polysulfurés possèdent la même propriété décolorante que les sulfites et doivent être éliminés par une solution de sel de zinc ou de cadmium.

On emploie par exemple un mélange de fuchsine et de vert malachite : 3 volumes de solution de fuchsine (0 gr. 25 dans 1 litre d'eau) et 1 volume de solution de vert (0 gr. 25 dans 1 litre d'eau). Cette solution est additionnée goutte à goutte de 2 à 3 c. c. de la solution à essayer. S'il y a du

sulfite, la décoloration a lieu instantanément; par addition d'une solution aqueuse d'acétaldéhyde la solution se colore en violet.

J. D.

Huile à brûler bon marché (*The oil and Colour Trades Journal*, 19 janvier 1907, p. 188).

Huile de colza raffinée 60 parties
Pétrole américain (0.860) 20 »
Colza minéral (Thompson et Bedford) : 20 »
Chauffer à 50° C environ et mélanger en tournant.

L. P.

Substances apportées par la neige pendant son passage dans l'atmosphère terrestre.

Le *Lancet* appelle l'attention sur ces produits. Une analyse faite sur de la neige prélevée sur le toit de *The Lancet* ont donné le résultat suivant par gallon (1).

Ammoniaque libre 0,067 grains (2)
Ammoniaque organique 0,039 »

Nitrates et nitrites :

Chlore 0,840 »
Sel ordinaire 1,400 »
Acide sulfurique 1,730 »
Total des matières solides 5,60 »
Composés goudronneux 1,40 »

L. P.

Liquide à polir les métaux

(*Chem. Techn. Fabrikant*).

Fine terre d'infusoire 20 parties
Pierre ponce en poudre 5,96 0/0
Alcool 5 »
Oléine blanche 5 »
Ammoniaque à 25 0/0 5 »
Eau distillée 65 »

La présence de la pierre ponce en poudre très fine ajoute une importante action mécanique nettoyante à la crème et permet de nettoyer les métaux devenus ternes. Cette crème peut être teintée par n'importe quelle matière colorante soluble et l'odeur masquée par une huile éthérée bon marché (safrol, huile de citron, essence de mirbane, etc.)

Les composants sont mélangés dans un bassin convenable et la mixture remuée pendant le remplissage pour éviter tout dépôt. On peut abaisser le prix en omettant l'oléine et l'ammoniaque et employant l'huile soluble à la place, la seule utilité de l'huile consistant à rendre l'application pour le polissage plus facile.

L. P.

Huile extraite de l'olive de Java

(*Chemical abstracts*).

L'olive de Java n'est pas indiquée comme véritable olive. C'est l'huile extraite du « *Sterculia foetida* » et con-

(1) Un gallon vaut 4 litres 543.

(2) Un grain vaut 0,06477 grammes.

tenant 30 0/0 d'une huile jaune clair ayant les constantes suivantes : Densité à 15 0,926. Indice de réfraction à 40 1,4634. Indice d'iode, 76,6. Chiffre de saponification, 187,6. Nombre de Hehner, 95,6. Nombre de Reichert Meissel, 0,8. Chiffre d'acétylène, 23,6. Résidu insaponifiable, 0,17.

L. P.

Imperméabilisation des tissus par des composés de cuivre (*Dyer and Calico Printer*, 1906, p. 125).

Les savons de cuivre ainsi que l'albuminate, le caséate, la tannate, le ferrocyanure de cuivre sont d'excellents imperméabilisants et en même temps préservent parfaitement des moisissures.

Leur emploi se trouve restreint par suite de ce qu'ils se décomposent lentement au contact de l'air en perdant leurs propriétés. On peut remédier à ce défaut en ajoutant de la gélatine bichromatée.

Par exemple, on prépare le bain suivant : 2 k. 250 à 4 k. 500 de gélatine dans 35 litres d'eau, auquel on ajoute 450 à 900 gr. d'alun de chrome dissous dans 10 litres d'eau. On introduit de l'acide acétique jusqu'à ce qu'un peu de gélatine commence à se séparer.

On imprègne les tissus vers 30°, on sèche au-dessous de 50° puis on expose à la lumière solaire pendant 24 heures (1).

J. D.

L'industrie japonaise du camphre (*The oil and Colour Trades Journal*, 6 avril 1907).

D'après le bulletin de la Chambre de commerce de Yokohama les quantités de camphre et d'huile de camphre produites au Japon ont été :

	1904	1905	1906
	—	—	(évaluation)
	Kins	Kins	Kins
Camphre . . .	4.023.519	4.102.362	4.185.906
Huile de camphre .	3.434.689	3.417.531	3.484.387

Environ 90 0/0 de ces quantités sont exportées sur les marchés étrangers.

La valeur du celluloid importé en feuilles ou rouleaux a été dans les cinq dernières années, au Japon :

	1901	1902	1903	1904	1905	1906
	—	—	—	—	—	—
	383.516	275.939	339.499	253.643	496.865	818.122

La puissance de la force productrice au Japon est la suivante :

	Japon	Formose
	Kins	Kins
Camphre . . .	32.235.000	32.000.000
Huile de camphre .	34.290.000	22.360.000

Le bureau du monopole encourage la culture du camphrier en vue de maintenir sa puissance de production et tenir le marché de cette matière.

1 kin vaut 1.325 livres anglaises.

L. P.

(1) Cette opération a pour but d'insolubiliser la gélatine.

Le camphre à Ceylan (*The oil and Colour Trades Journal*, 30 mars 1907).

Le rapport de 1906 de l'Association des Planteurs de Ceylan montre que, étant donné le haut prix du camphre, on a étudié avec une grande attention la culture du camphrier. D'importantes quantités de semences ont été importées du Japon et Formose, mais les premiers résultats ont été peu satisfaisants. Des tentatives ont eu lieu par plantations au lieu de semences mais on n'en connaît pas encore le résultat. Aux cours actuels la culture du camphrier est rémunératrice. Toutefois il faut tenir compte que la consommation de ce produit est relativement limitée et qu'une culture trop considérable risquerait d'amener une production supérieure à la consommation dans l'avenir.

On ne sait pas encore quelle est l'altitude la plus appropriée quoique le camphrier pousse bien à partir du niveau de 6.000 pieds au-dessus de la mer.

L. P.

Les exportations du Brésil (*The oil and Colour Trades Journal*, 6 avril 1907).

Voici les chiffres comparatifs d'exportation du Brésil pendant les deux dernières années :

	Poids en kilogr.		Valeur en f.	
	1905	1906	1905	1906
Cire de Carnanba . . .	1.896.757	2.559.247	207.818	420.016
Graines de ricin . . .	2.645.775	3.126.047	24.017	37.491
Graines de coton . . .	37.493.736	30.903.888	108.458	122.034
Manganèse	224.377.000	121.331.000	332.827	179.380
Sables monazités . . .	4.437.290	4.351.600	100.038	99.143

L. P.

Dépôts de phosphates en Russie (*The oil and Colour Trades Journal*, 30 mars 1907).

M. A. R. Azhepetok a donné dans une communication à la Société agricole de Kief des chiffres intéressants au sujet de l'exportation des phosphates et superphosphates russes. Il y a 10 ans dans le sud-ouest de la Russie on vendait quelques milliers pouds de superphosphate. A l'heure actuelle on en achète 1.200.000 pouds et la consommation est appelée à se développer considérablement avec l'extension de la culture intensive. D'après l'estimation de l'ingénieur Melnikoff le total des réserves de phosphorites en Podolie et Bessarabie n'excède pas 2 millions de pouds aussi un droit d'exportation a été imposé. Pour ce droit on a tenu compte qu'en 1901 selon le rapport de l'ingénieur Dolinsk, rien que dans le district de Pridnieprovsk il a fallu 1.700.000.000 pouds tandis que dans la Russie centrale le chiffre était dix fois plus fort. La consommation dans les provinces Baltique et Pravilinsk s'élève déjà à 4.748 000 pouds de superphosphates et on peut prévoir que dans quelques années on aura largement besoin de 5 millions de pouds rien que pour la culture des betteraves.

L. P.

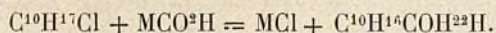
DEUXIÈME PARTIE

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

370.293. — Préparation des éthers formiques de bornéol et d'isobornéol et sub-séquemment du bornéol et du camphre à l'aide du chlorhydrate de pinène, des formiates et de l'acide formique.

Par M. OLIVIER-LOUIS-ANDRÉ DUBOSC.

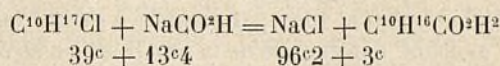
Le chlorhydrate de pinène $C^{10}H^{17}Cl$, produit de la réaction de l'acide chlorhydrique sec et froid sur l'essence de térébenthine déshydratée, se transforme sous l'action des formiates, agissant en présence d'acide formique en éthers formiques du bornéol et de l'isobornéol; la réaction s'effectue selon l'équation:



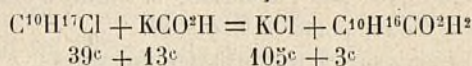
Le choix du formiate à employer est déterminé: 1° par des considérations thermiques; 2° par la nécessité où l'on est, pour avoir une séparation facile, d'obtenir avec la base du formiate un chlorure insoluble, autant que possible dans l'acide formique.

La chaleur de formation du chlorhydrate de pinène est, d'après Berthelot, de 39 calories, celle des formiates de 13 à 6 calories en partant de l'acide formique formé, il suffit, en vertu de la loi sur le travail maximum, pour que la réaction se produise, que le total des calories fournies par la formation du chlorure métallique ou alcalin et l'éthérification soit supérieur à 52 calories (39, venant par chlorhydrate de pinène + 13 provenant du formiate). La chaleur d'éthérification des éthers formiques du bornéol et de l'isobornéol est d'environ 3 calories; ce point acquis il est facile de choisir parmi les formiates ceux dont la base en se chlorurant donnera une chaleur de formation supérieure à 52 — 3 soit 49 calories. En posant l'équation thermique, on peut de suite savoir quels sont les formiates les plus avantageux à employer, au point de vue de la facilité de la réaction.

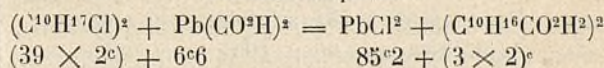
(1) La publication in-extenso des Brevets d'invention n'engage que l'inventeur, et la rédaction de la *Revue de Chimie industrielle* entend rester dégagée de la valeur scientifique et de la rédaction des brevets.

Formiate de soude.

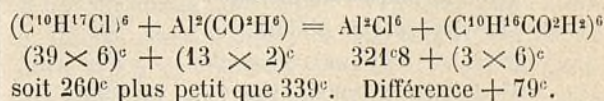
soit 52^c4 plus petit que 99^c2. Différence + 46^c6.

Formiate de potasse.

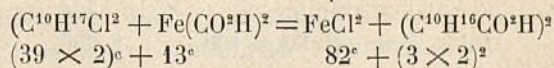
soit 52^c plus petit que 108^c. Différence + 56^c.

Formiate de plomb.

soit 84^c6 plus petit que 91^c2. Différence + 6^c6.

Formiate d'alumine.

soit 260^c plus petit que 339^c. Différence + 79^c.

Formiate de fer.

soit 91^c plus grand que 88^c. Différence — 3^c.

On voit aisément que certains formiates, comme ceux d'aluminium, de potasse, de soude, de plomb, permettent à la réaction de se réaliser facilement, tandis que d'autres, comme le formiate de fer, l'empêchent. La préférence entre les divers formiates donnant la réaction sera déterminée: 1° par la solubilité dans l'acide formique du formiate choisi, cet acide pour l'éthérification devant être employé en excès et l'action d'un corps dissous étant plus rapide et plus complète que celle d'un corps solide; 2° par l'insolubilité du chlorure résiduaire obtenu; c'est, par exemple, le cas des chlorures de plomb, de sodium, de potassium, qui sont insolubles dans CO^2H^2 ; 3° par le prix du formiate.

La transformation du chlorhydrate de pinène en éthers formiques du bornéol et de l'isobornéol, passe par deux phases: dans la première le chlorhydrate subit l'action du formiate et il se produit du borny-

lène, du chlorure de la base du formiate et de l'acide formique libre; dans la seconde le bornylène est transformé en éthers formiques du bornéol & de l'isobornéol, des phénomènes d'isomérisation se produisant dans le traitement. En ce qui a trait à l'éthérification, on sait que l'acide formique possède un pouvoir éthérifiant supérieur à tous les acides organiques. Il convient donc parfaitement dans la préparation des éthers bornéoliques: d'autre part, on sait que la vitesse d'éthérification est fonction de la quantité d'acide restant libre par rapport à l'éther formé à un moment quelconque de la réaction. De façon à hâter cette dernière, on a donc intérêt à faire réagir une quantité beaucoup plus considérable d'acide formique indiquée par l'équation, la limite d'éthérification se trouve portée à 96 p. 100.

On pourra suivre les formules suivantes:

	Parties en poids
Chlorhydrate de pinène: . .	172
Formiate de soude anhydre: .	68
Acide formique 80 p. 100: .	275
Chlorhydrate de pinène: . .	172
Formiate de potasse sec: . .	84
Acide formique 80 p. 100: .	275
Chlorhydrate de pinène: . .	344
Formiate de plomb desséché: .	296
Acide formique 80 p. 100: .	550
Chlorhydrate de pinène: . .	1.032
Formiate d'alumine sec: . .	324
Acide formique 80 p. 100: .	1.650

Les formiates doivent, s'ils sont préparés à l'avance, être soigneusement desséchés; si on les prépare dans le bain même, on doit les obtenir en partant du métal Na, Pb, K, Al. L'opération se fait dans un appareil à reflux, où l'on met le chlorhydrate de térébenthène ou de pinène, le formiate et l'acide formique, la réaction se fait de $+110^{\circ}$ à 105° de 5 à 6 heures. Après ce temps le chlorhydrate est totalement transformé, on a un mélange de bornylène fondant à $+58/60^{\circ}$, de camphène fondant à $+46^{\circ}$ et de formiates liquides de bornyle et d'isobornyle, ainsi qu'un chlorure précipité. Pour achever l'éthérification, on peut procéder de trois façons: 1^{re} ou continuer à chauffer dans l'appareil à reflux pendant 3 heures en présence d'un déshydratant autre que SO_4H_2 , soit ZnCl_2 , CaCl_2 ou bisulfate de soude ou de potasse; 2^o ou chauffer la masse pendant 2 heures à l'autoclave entre $+160^{\circ}$ et $+180^{\circ}$; 3^o ou laisser le mélange en contact avec l'acide formique pendant 24 heures, en agitant constamment en pré-

sence d'un déshydratant. L'éthérification terminée, l'excès d'acide formique est séparé des éthers par distillation dans le vide entre $+60^{\circ}$ et $+90^{\circ}$, puis rectifié sur du formiate de soude qui éthérifie le peu de camphène entraîné par l'acide formique. Les formiates de bornyle et d'isobornyle qui constituent le résidu de distillation sont saponifiés par la potasse ou la soude alcoolique, puis précipités par un grand excès d'eau (25 litres par litre d'éther). Le bornéol recueilli est lavé, pressé, turbiné et séché, par oxydation ménagée, il donne du camphre $\text{C}^{10}\text{H}^{16}\text{O}$.

370.813. — Perfectionnements apportés à la fabrication des explosifs,

BÉRGES, CORBIN et C^{ie}.

Depuis la publication de la patente anglaise Nobel (n^o 1471, 31 janvier 1888), les techniciens savent que le perchlorate d'ammoniaque peut entrer dans la composition d'explosifs puissants, et qu'il peut considérer et traité pour cet objet comme n'importe quel autre sel oxydant (nitrates, chlorates, permanganates, etc.) avec cet avantage spécial, toutefois, ainsi que le fait aussi connaître Nobel, que les explosifs à base de perchlorate d'ammoniaque ne donnent pas de fumées visibles.

En 1896, Carlson a également fait breveter en Suède l'emploi du perchlorate d'ammoniaque comme sel oxydant en présence de combustibles quelconques, même de combustibles déjà explosifs par eux-mêmes, comme certains dérivés nitrés.

Les techniciens savent donc, depuis longtemps, que l'on peut employer le perchlorate d'ammoniaque soit en addition dans les explosifs existant, soit en substitution pour tout ou partie aux sels oxydants employés précédemment dans les explosifs (nitrates, chlorates, permanganates, etc.).

Aussi, toutes les formules d'explosifs à base de perchlorate d'ammoniaque publiées depuis cette époque peuvent se réduire aux formules d'explosifs déjà connus dans lesquelles on s'est borné à remplacer tout ou partie d'autres sels oxydants (nitrates, chlorates, etc.) par du perchlorate d'ammoniaque, sans indication d'aucune propriété spéciale insoupçonnée jusqu'alors, d'aucun effet technique nouveau résultant de conditions spéciales réalisées dans cette substitution.

Il est remarquable que bien que les nouveaux procédés de fabrication électrolytique aient permis de faire du perchlorate d'ammoniaque un produit industriel courant, et malgré la multiplicité des for-

mules proposées, aucun explosif à base de perchlorate d'ammoniaque n'est, jusqu'à présent, entré dans le domaine de la pratique, bien que cette classe d'explosifs possède des qualités de puissance égales à celles des dynamites les plus fortes.

La cause de cet insuccès réside dans le fait, non prévue par la théorie, que tous les explosifs à base de perchlorate d'ammoniaque jouissent d'une propriété commune très fâcheuse au point de vue industriel : c'est la toxicité des gaz provenant de leur explosion, toxicité due à la quantité considérable d'acide chlorhydrique qu'ils contiennent.

Des expériences ont montré que tous les explosifs à base de perchlorate d'ammoniaque actuellement connus donnent des gaz d'explosion contenant des proportions considérables d'acide chlorhydrique libre et, dès lors, on a cherché le moyen de faire disparaître cet inconvénient très grave, tout en évitant de réduire sensiblement la grande puissance de ces explosifs.

Après avoir constaté la présence constante d'acide chlorhydrique libre, en très grande quantité, dans les gaz de l'explosion, on a reconnu que l'introduction, dans une proportion déterminée, de nitrate de potasse ou de soude, permettait de faire disparaître pratiquement cet acide chlorhydrique.

Contrairement à ce que l'on pouvait supposer, on a reconnu aussi qu'il suffisait pour cela d'une quantité de nitrate notablement inférieure à celle qui correspond à la proportion d'une molécule de nitrate pour une molécule de perchlorate, et que la disparition de l'acide chlorhydrique était pratiquement assurée quand l'explosif contenait 50 parties de perchlorate pour 30 parties de nitrate de potasse ou de soude.

On a reconnu également que, dans ces conditions, la puissance explosive est à peine modifiée.

Bien entendu, ces proportions ne sont pas absolues, mais ce sont les proportions *optima* qui permettent de réaliser simultanément la suppression de l'acide chlorhydrique et le maintien de la puissance ; on peut les réaliser d'une façon encore acceptable en faisant varier une proportion de perchlorate entre 45 et 55 contre 40 à 30 de nitrate.

En même temps, on a trouvé que cette substitution partielle augmentait, dans une très forte mesure, la stabilité chimique de ce genre d'explosifs dans l'essai réglementaire dit de chaleur ou d'Abel, attendu que, grâce à elle, aucune apparition d'anneau coloré ne s'est produite après des heures d'expérimentation.

370.863. — Procédé de préparation de chlorure de chaux sec riche,

CHEMISCHE FABRIK GRIESHEIM ELEKTRON.

On sait que le chlorure de chaux qu'on trouve dans le commerce ne contient pas plus de 40 0/0 de chlore actif, tandis que les 60 0/0 restants du produit constituent un poids mort sans valeur. Tous les essais de préparation de chlorure de chaux de teneur sensiblement plus grande en chlore actif sont restés sans succès, parce que, dans le procédé employé jusqu'ici, qui consiste à mettre le chlore en contact avec de la chaux sèche, la chaux n'est pas en état d'absorber plus que la quantité susmentionnée de chlore.

D'après la présente invention, au contraire, on obtient un chlorure de chaux sec d'une teneur de 80-90 0/0 en chlore actif, et cela d'une façon absolument irréprochable tant au point de vue technique qu'au point de vue économique.

Dans ce but on ne prend plus, comme c'est l'usage général jusqu'ici, la chaux éteinte sèche pour point de départ de la préparation du chlorure de chaux ; on emploie, au contraire, comme matière première un lait de chaux dans lequel on introduit du chlore en agitant constamment, et cela jusqu'à ce que la chaux soit à peu près saturée. La solution de chlorure de chaux ainsi obtenue est filtrée puis évaporée de telle façon que la décomposition des hypochlorites reste aussi limitée que possible. On peut y arriver par exemple en concentrant la solution à basse température dans le vide ou aussi, puisque la vitesse de décomposition est une fonction du temps, en procédant à l'évaporation extrêmement rapide à haute température dans des appareils appropriés. L'hypochlorite de calcium précipite alors à l'état cristallisé et peut être facilement séparé du chlorure de calcium en solution par aspiration du liquide et lavage.

Kingzett avait déjà, en 1873, obtenu ce composé en petite quantité (*Chemical News*, 31 et 32) ; il faisait évaporer une solution aqueuse de chlorure de chaux sur de l'acide sulfurique dans le dessiccateur à vide et isolait l'hypochlorite de calcium sous forme de cristaux contenant environ 47 0/0 de chlore actif. Mais les cristaux ainsi obtenus étaient excessivement instables et, bien qu'intéressants peut-être au point de vue scientifique, sans valeur pour l'industrie.

Kingzett lui-même se déclare hors d'état d'indiquer un procédé utilisable industriellement pour l'obtention de ces cristaux et Lunge s'exprime dans

le même sens dans son *Traité de l'industrie de la soude* (2^e édition, 1896, 3^e volume, page 371) ainsi que dans ses observations sur le travail de Kingzett (*Chemical News*, 46, page 148, 1882) et les observations de Winteler sur l'hypochlorite de calcium de Kingzett dans la *Zeitschrift für anorganische Chemie*, année 1903, volume 33, page 182.

Mais la présente invention repose sur la constatation, qui n'avait été faite jusqu'ici par aucun homme du métier, que cette instabilité des hypochlorures doit être attribuée à leur teneur en humidité et en eau de cristallisation et que l'on peut rendre stables les cristaux obtenus par évaporation en les débarrassant complètement de leur humidité et de la plus grande partie de leur eau de cristallisation, après leur séparation des eaux-mères et un lavage convenable, par une dessiccation quelconque, rapide ou effectuée à basse température, de préférence dans le vide, par exemple.

On obtient ainsi un produit sec extrêmement stable qui se conserve même mieux que le chlorure de chaux préparé par le procédé usité jusqu'ici.

On a donc ainsi reconnu, contrairement à l'opinion générale, la possibilité de préparer un chlorure de chaux présentant, par rapport au chlorure de chaux ordinaire, les avantages suivants :

1^o Il peut développer avec l'acide chlorhydrique 80-90 0/0 de son poids en chlore (chlore actif);

2^o Il se dissout dans l'eau sans coloration et avec une limpidité presque complète; il ne nécessite donc pas d'appareil spécial de clarification au lieu d'utilisation et ne donne aucun résidu désagréable;

3^o Exposé à l'air il ne se charge pas d'humidité et ne devient pas visqueux comme le chlorure de chaux ordinaire, car il ne contient que très peu de chlorure de calcium;

4^o C'est un produit remarquablement pur, uniforme et agréable à manipuler;

5^o Son action de blanchiment est excellente, car on peut lui faire dégager à volonté du chlore libre, de l'acide hypochloreux libre ou de l'oxygène.

A ces avantages techniques s'ajoute l'avantage économique, précieux au point de vue de l'exportation, de la réduction des frais de transport, d'emballage et d'entrepôt.

Au lieu de lait de chaux chloré, on pourrait évidemment employer avec le même résultat chimique du chlorure de chaux ordinaire dissous dans l'eau.

370.912. — Procédé de production continue du carbure au moyen de chaux et de charbon,

Par M. ALBERT JOHAN PETERSSON.

Cette invention a pour objet un procédé de production continue du carbure avec de la chaux et du charbon, à l'aide duquel il sera possible d'obtenir du courant électrique un effet plus grand que jusqu'à ce jour. Dans la réaction entre la chaux et le charbon sont formées, comme il est bien connu, en dehors du carbure, de grandes quantités d'oxyde de carbone qui, dans les procédés usuels, ont été évacuées sans être utilisées ou, la plupart du temps, ont été accumulées ou utilisées en dehors du four.

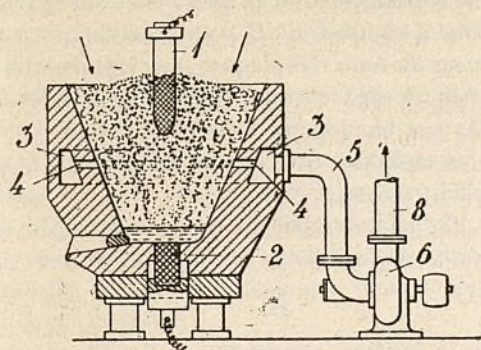
L'invention consiste notamment à charger le charbon et la chaux successivement dans le four, de telle manière qu'ils forment des colonnes ou couches séparées placées à côté l'une de l'autre, à faire passer un courant électrique à travers la couche où les couches de charbon et à brûler des gaz combustibles pour chauffer au préalable la chaux avant que cette dernière n'arrive dans la zone de réaction du four. Ledit procédé constitue une manière simple et efficace d'utiliser l'oxyde de carbone formé dans la production du carbure, la seule chose nécessaire étant de disposer le four de telle manière que les gaz d'oxyde de carbone s'écoulent au dehors à travers la couche de chaux et d'introduire une quantité d'air convenable pour brûler l'oxyde de carbone en le transformant en acide carbonique.

Dans les procédés connus de production du carbure, il n'a pas été possible de réaliser une telle combustion de l'oxyde de carbone dans la charge, attendu que la chaux et le charbon ont été uniformément mélangés l'une à l'autre et que l'introduction d'air aurait occasionné aussi la combustion d'une partie du charbon, et que pour cette raison il aurait été impossible de déterminer correctement les proportions entre le charbon et la chaux de la charge. La présente invention ne souffre d'aucune difficulté de ce genre, attendu qu'il sera possible, en chargeant le charbon et la chaux en couches séparées, de refouler ou d'aspirer l'air à travers les couches de chaux pour brûler les gaz d'oxyde de carbone passant à travers ces matières ou d'autres gaz combustibles amenés dans le four, tandis que la couche ou les couches de charbon peuvent être maintenues si compactes que ni l'oxyde de carbone ni l'air ne puissent dans une mesure importante se frayer route à travers elles.

Sur le dessin ci-joint, on a représenté deux fours destinés à réaliser le procédé :

Les fig. 1 et 2 montrent schématiquement chacune un four en coupe verticale.

Le four représenté en fig. 1 est, d'une manière bien connue, muni d'une électrode en charbon supérieure centrale 1 et d'une électrode inférieure 2. La charge est introduite successivement de telle façon que le charbon formera une colonne autour de l'électrode supérieure 1, ladite colonne s'étendant vers l'électrode inférieure, tandis que la chaux est chargée entre la colonne de charbon et les parois du four. De

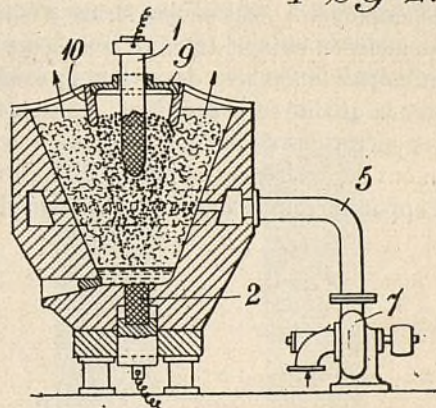


la sorte, le courant électrique sera consommé principalement dans la colonne de charbon et chauffera cette dernière à une température telle que la réaction se produira entre le charbon et la chaux dans les couches de transition situées entre ces matières dans les parties intérieures de la charge, de sorte qu'il se formera du carbure, qui fond et s'accumule sur le fond du four, et de l'oxyde de carbone, qui tend à s'écouler au dehors à travers la charge. Le four est pourvu de dispositifs pour refouler de l'air dans la charge et ces dispositifs peuvent, comme il est représenté sur le dessin, consister en un canal annulaire 3 ménagé dans la paroi du four et ayant un certain nombre d'ouvertures 4 communiquant avec l'intérieur du four, ledit canal 3 étant relié à l'aide d'un tuyau 5 avec un ventilateur aspirant 6 (fig. 1) ou un ventilateur refoulant 7 (fig. 2).

Dans le four représentée en fig. 1, l'air sera aspiré de haut en bas à travers la colonne de chaux, cet air venant en contact avec les gaz d'oxyde de carbone produits dans la formation du carbure, lesquels gaz sont aspirés vers les ouvertures 4. L'oxyde de carbone sera brûlé et développera une chaleur intense dans les parties extérieures des couches de chaux, de sorte que ces dernières seront au préalable chauffées avec intensité avant d'atteindre la zone de réaction du four.

Dans le four représenté en fig. 2, l'air est refoulé à l'intérieur par les ouvertures 4 et se mélangera avec l'oxyde de carbone s'écoulant de bas en haut et brûlera ce dernier, de sorte qu'également une chaleur intense sera développée dans les parties extérieures des couches de chaux, de façon que ces dernières seront au préalable chauffées avec intensité avant d'atteindre la zone de réaction du four. Dans le four représenté en fig. 1, les gaz de combustion s'écouleront au dehors à travers la sortie 8 du ventilateur 6, tandis que ces gaz, dans le four représenté en fig. 2, s'écouleront au dehors à partir de la surface supé-

Fig. 2.



rieure de la couche de chaux, comme il est indiqué par des flèches sur le dessin. Dans les deux cas, la charge de charbon est supposée être si compacte que les gaz ne puissent, dans une mesure importante se frayer une route à travers elle. Eventuellement la charge de charbon peut être protégée contre les gaz en la couvrant à la partie supérieure à l'aide d'un couvercle 9, comme il est indiqué en fig. 2, placé sur la trémie 10.

Comme, d'après les calculs théoriques, environ 0,4 kilogrammes d'oxyde de carbone se forme pour chaque kilogramme d'oxyde de calcium de la charge, on comprendra aisément qu'en brûlant ledit oxyde de carbone dans la charge de chaux, de grandes quantités de chaleur seront développées, lesquelles seront au profit de la charge et augmenteront ainsi l'économie du procédé. Comme il a été mentionné ci-dessus, l'invention n'est pas limitée à la combustion d'oxyde de carbone, attendu que d'autres gaz combustibles peuvent être introduits dans le four, si on le désire.

371.067. — Appareil et procédé pour la fabrication du bichlorure d'étain,

SOCIÉTÉ SAVIGNY PÈRE ET FILS.

Dans l'application du bichlorure d'étain dans la teinture de la soie, on récupère, dans les eaux de lavage, des produits stannifères connus sous le nom de « pâtes d'étain ». Elles sont composées, en majeure partie, de peroxyde d'étain mélangé avec de l'eau : environ 10 à 20 p. 100 d'oxyde d'étain et 90 à 80 p. 100 d'eau.

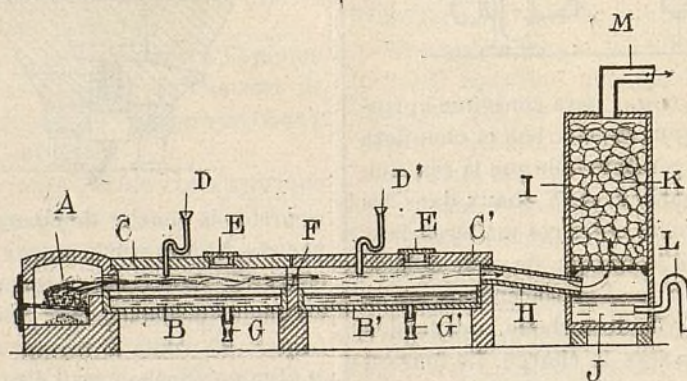
On a essayé d'utiliser ces pâtes en les dissolvant dans l'acide chlorhydrique du commerce et les évaporant jusqu'au titre de 55 degrés Beaumé environ pour les employer à l'état de bichlorure d'étain. Malheureusement on obtient ainsi un bichlorure trouble et d'un emploi mauvais. Aussi a-t-on songé à en améliorer la qualité en le distillant ; mais, jusqu'à ce jour, ces opérations de la concentration et de la distillation ont été onéreuses et presque impraticables, faute d'appareils convenables. Aussi, est-on obligé de

réduire ces pâtes à l'état d'étain métallique, ce qui est une voie détournée et coûteuse.

La présente invention a pour but de procéder à cette double opération de la concentration et de la distillation à l'aide d'un appareil simple et robuste, représenté schématiquement sur le dessin annexé.

C'est un four qui se compose d'un foyer *A* avec voûte et porte ; les flammes de ce foyer pénètrent dans l'intérieur du four où elles passent sur des bassines *B*, *B'* en pierres de Volvic, dont les dimensions peuvent être variables. Ce four est recouvert par des dalles de Volvic *C*, *C'* qui sont munies de deux siphons *D*, *D'* en verre ou en grès ; elles ont également des trous d'hommes *E*, *E'* pour faciliter la visite de l'intérieur du four. Ces plaques sont séparées des bassines par un espace vide *F* par où passent les flammes où gaz chauds qui lèchent le liquide contenu dans les bassines. *G* et *G'* sont les robinets de prise du liquide concentré.

Les gaz chauds chargés de la vapeur provenant du liquide de la bassine s'échappent du four par le



tuyau *H* pour pénétrer dans une tour en pierre de Volvic *I*, qui se compose intérieurement de deux compartiments : un compartiment inférieur *J* où s'accumulent les liquides condensés, et un compartiment supérieur *K* rempli de morceaux de coke ou de grès pour faciliter la condensation. Une plaque percée de trous sépare ces deux compartiments, et un siphon *L* sert à l'écoulement des liquides condensés.

Les gaz ou vapeurs non condensés se dégagent par le tube *M* communiquant avec un aspirateur, de façon à avoir toujours une légère dépression dans l'intérieur du four. Grâce à ce léger vide, l'évaporation est plus active et l'on évite des fuites de l'intérieur du four au dehors par les fissures qui pourraient se produire. Ensuite, les gaz non condensés s'échappent par une cheminée. Tous les organes de ce four sont jointés à l'aide d'amiante et de silicates alcalins.

Les proportions peuvent être variables ; ainsi on peut mettre une ou plusieurs bassines, une ou plusieurs tours de condensation. La condensation des liquides peut se faire dans des serpentins en grès ou dans une série de bonbonnes en grès ou en verre. Le foyer peut également être supprimé si l'on introduit dans le four, au-dessus des bassines, des gaz chauds provenant d'un autre foyer. L'essentiel est que toutes les parties intérieures exposées au contact des vapeurs soient en matériaux inattaquables aux acides.

Le fonctionnement de cet appareil est le suivant :

Concentration. — Par les tuyaux *D* et *D'* on introduit les liquides à concentrer au fur et à mesure des besoins ; quand le liquide titre environ 50 degrés Beaumé à chaud, on le retire par les tubes *G* et *G'*. Les vapeurs condensées et recueillies en *J* sont évacuées

par le siphon *L* et doivent être constituées par de l'eau plus ou moins acide, mais ne contenant pas de bichlorure.

Distillation. — Pour la distillation, on alimente les bassines *B* et *B'* par les siphons *D* et *D'* avec du liquide concentré à 50-55 degrés Baumé environ. Il distille d'abord un peu d'eau acide, puis il passe de la vapeur d'eau et du bichlorure d'étain qui se condensent et qu'on recueille en *J*, de façon à obtenir du bichlorure d'étain hydraté pur titrant environ 60 degrés Baumé.

On comprend facilement que ce même four, marchant par intermittences, peut successivement servir à la concentration et ensuite à la distillation des liquides en question.

On obtient ainsi un bichlorure d'étain hydraté pur prêt à l'emploi, en le chlorant ou le déchlorant légèrement suivant les besoins. Ce bichlorure d'étain hydraté est plus pur, meilleur que celui fabriqué ordinairement en partant de l'étain métallique. Aussi, peut-on se servir de cet appareil pour distiller le bichlorure d'étain du commerce dans le but d'en améliorer la qualité.

Une modification importante consiste à se servir de l'acide chlorhydrique gazeux sortant des fours de production, au lieu d'employer l'acide du commerce titrant 21 degrés Baumé. On emploie les mêmes appareils de dissolution pour ces gaz chlorhydriques que ceux ordinairement employés, avec cette seule différence que l'eau ordinaire est remplacée par les pâtes d'étain contenant de l'eau.

On opérant de la sorte, on réalise une économie considérable, grâce à l'utilisation de la chaleur de l'acide gazeux et à sa dissolution directe dans les eaux pâteuses d'étain. On obtient ainsi directement du bichlorure d'étain titrant 40 à 50 degrés Baumé que l'on distille, évitant par suite l'opération de la concentration.

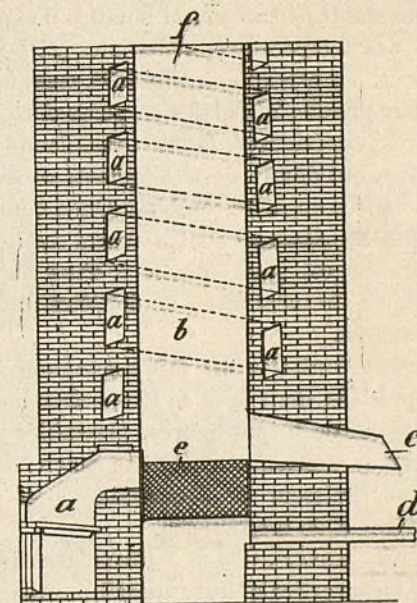
Pour préparer l'acide chlorhydrique gazeux, on recommande l'emploi d'un four à moufle donnant un gaz chlorhydrique plus pur et permettant d'utiliser les gaz chauds pour la distillation du bichlorure d'étain dans le four décrit plus haut.

371.397. — Procédé d'après lequel l'azote de l'air est rendu utilisable, d'une manière avantageuse, sous forme d'azoture (Az^2).

PAR M. LEONHARDT ROTH.

C'est un fait bien connu que les métaux et les

métalloïdes, tels que, par exemple, le fer, le zinc et le silicium, lorsqu'ils sont mélangés avec des carbures, se combinent, à une température élevée, avec l'azote de l'air, et forment de l'azoture. Par suite de la teneur de l'air en oxygène, la formation d'azoture n'est toutefois pas considérable. Par conséquent, il est, en pratique, très difficile et très coûteux de fabriquer, d'une manière rationnelle, d'après le procédé précité, des combinaisons azotées avec l'azote de l'air, car, au point de vue technique, il est presque impossible, en raison des frais élevés, d'éliminer l'oxygène de l'air, de quantités d'azote aussi importantes que celles que l'on doit employer pour le procédé précité. Ces difficultés techniques sont supprimées par le procédé qui fait l'objet de la présente invention, vu que, dans ce procédé, l'azote de l'air est séparé de l'oxygène par simple dialyse.



L'inventeur a trouvé, au cours de ses expériences, que l'azote atmosphérique, ainsi obtenu, peut être combiné, sous forme d'azoture (Az^2), non seulement avec des métaux et leurs carbures, mais aussi avec les hydrates ou oxhydrates métalliques correspondants, tels que, par exemple, le fer oxydé hydraté ($Fe^2(OH)6$) (Limonite), l'hydrate de baryum, l'hydrate de chaux, etc.

Comme l'air n'est pas un corps homogène au point de vue de la matière, lorsqu'il est refoulé à travers une membrane avant d'agir sur les mélanges précités, l'azote, en raison du pouvoir de diffusion différent de l'oxygène et de l'azote, agit plus tôt que l'oxygène, dont le poids spécifique est plus élevé ;

l'azote est donc fixé par la masse située de l'autre côté de la membrane, avant que l'oxygène qui vient plus tard puisse agir et nuire. Dans la pratique, on fait chauffer, par exemple, un mélange, finement pulvérisé, de carbure de silicium amorphe (déchets de la fabrication du carborundum) et de fer (proportion 1 : 2) à l'abri de l'air, dans des fours appropriés, dans lesquels sont montées des membranes en argile cuite et dans lesquels on introduit le mélange précité. On opère alors la diffusion de l'air à travers les membranes, dans la masse. Pendant cette diffusion, l'azote, ainsi qu'il a été dit plus haut, agit plus tôt et est fixé par le mélange précité en formant de l'azoture.

L'oxygène pénétrant plus tard, ne peut plus que brûler le carbone en présence et ne peut plus avoir d'action nuisible.

Il a été établi par un grand nombre d'expériences faites à des températures différentes (250-850° C.), qu'on peut, par exemple, à 800-850°, combiner, avec le mélange précité, 23 parties en poids d'azote.

D'autres expériences, faites sans l'emploi d'une membrane, ont donné des rendements considérablement moindres en azote combiné. On a constaté, en outre, que les résultats sont d'autant meilleurs que la membrane est plus épaisse ; dans aucun cas, l'épaisseur de la membrane ne doit être inférieure à 60 millimètres.

La cornue dont il a été fait usage pour les expériences précitées était faite en tôle à chaudière ayant une épaisseur de 5 centimètres, assemblée par soudure, revêtue intérieurement d'une couche de ciment ayant une épaisseur de 3 centimètres, et entourée extérieurement de maçonnerie.

Le dessin annexé, donné à titre d'exemple, montre, en coupe verticale, un appareil pour l'exécution du procédé ci-dessus.

A ce dessin, *a* désigne le foyer et les carnaux de chauffage, *b* la cornue, *c* le trou de coulée, *d* le tuyau adducteur d'air, *e* la membrane faite en une matière solide poreuse, et *f* l'ouverture d'introduction du mélange de métaux à introduire dans le four.

372.714. — Saponification des cyanures alcalino-terreux, en vue de la production d'ammoniaque pure.

BADISCHE ANILIN et SODA-FABRIK

Pour extraire l'ammoniaque des cyanures alcalino-terreux obtenus par synthèse, on a jusqu'à présent traité ces derniers par la vapeur d'eau à des températures de 300-500° centigrades (voir Dingler,

Polytechnisches Journal, 1860, p. 316; Mond, brevet allemand n° 21.175, en date du 31 janvier 1882, p. 2; Alder, brevet allemand n° 12.351, en date du 11 mars 1880, p. 5).

Ce procédé fournit une ammoniaque souillée par des quantités assez considérables de gaz résultant de réactions secondaires, tels que l'oxyde de carbone et l'hydrogène. En outre, s'il s'agit de cyanure très riche, ne contenant que peu d'oxyde libre, une partie notable de l'acide prussique échappe à la saponification, et, se combinant à une partie de l'ammoniaque déjà formée, distille sous forme de cyanure d'ammonium. On obtient donc d'une part de l'ammoniaque souillée par de l'acide prussique, de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène, et, d'autre part, une partie de l'azote n'est pas transformée en ammoniaque.

Si l'on tâche d'éviter les inconvénients mentionnés en effectuant la saponification à une température moins élevée, il ne se forme plus, il est vrai, d'oxyde de carbone ni d'hydrogène, mais une partie de l'acide prussique reste néanmoins intacte et passe dans l'ammoniaque, formant une impureté extrêmement gênante.

Or, d'après la présente invention, on a trouvé qu'on réussit à transformer avec une netteté surprenante tout l'azote contenu dans les cyanures alcalino-terreux en ammoniaque, tout en obtenant de l'ammoniaque pure, si l'on traite les cyanures bruts par l'eau ou la vapeur d'eau sous pression à des températures au-dessous de 300°.

Dans ce cas comme dans beaucoup d'autres réactions chimiques, la température et la durée de la réaction peuvent jusqu'à un certain point se remplacer mutuellement, de sorte qu'on obtient à peu près le même résultat par un traitement plus court à haute température que par un traitement plus prolongé à une température moins élevée.

Exemple. — 400 kilogrammes de cyanure de baryum brut grossièrement broyé sont introduits dans un autoclave à double enveloppe et à agitateur contenant 600 litres d'eau. On chauffe lentement jusqu'à 150° tout en agitant et on maintient environ 5 heures à cette température, jusqu'à ce que la pression dans l'autoclave soit devenue constante et indique ainsi que la saponification est terminée. En ouvrant la soupape, on laisse échapper l'ammoniaque saturée de vapeur d'eau, mais à part cela parfaitement pure; on la débarrasse par refroidissement, de préférence dans un appareil à colonne, de la majeure partie de la vapeur d'eau, puis on peut,

le cas échéant, après l'avoir séchée complètement par de la chaux, etc., la comprimer ou la travailler de toute autre manière.

Le rendement en ammoniacque est presque théorique comme quantité. L'acide formique peut être extrait du résidu restant dans l'autoclave de façon connue avec un rendement également presque théorique.

372.546. — **Procédé pour la fabrication d'une huile lubrifiante.**

Par M. THOMAS KENT.

La présente invention a pour objet, la fabrication d'une excellente huile lubrifiante avec la poix du goudron de gaz d'eau ou des huiles de gaz en général.

Pour fabriquer cette huile d'une bonne viscosité et d'un point d'inflammation élevé, on introduit la poix à un degré convenable de consistance dans un four à coke, dans une cornue ou dans un autre appareil de chauffage pouvant produire des températures élevées et on la soumet à la distillation, en condensant le produit de la distillation qui passe, jusqu'à ce que tout passage de substances volatiles cesse et que la cornue ne retient que du charbon. Le produit de la condensation est une très bonne huile lubrifiante ayant les propriétés indiquées. Pour élever le point d'inflammation, on peut séparément recueillir les premiers produits qui passent à la distillation, de sorte qu'ils ne sont pas mélangés au principal produit de la condensation.

En cas de besoin, l'huile lubrifiante ainsi obtenue est purifiée de la manière usuelle.

Pour fabriquer par exemple de l'huile lubrifiante avec la poix du goudron de gaz d'eau, on introduit la poix pendant qu'elle est encore assez chaude pour rester liquide, dans un four à coke ou dans une cornue et on la soumet à la chaleur rouge en condensant tous les produits qui passent jusqu'à ce que la cornue ne retienne plus que du charbon.

La raison pour laquelle on ne chauffe pas, directement dans l'alambic, la poix qui y reste à la distillation du goudron, après l'élimination de composants plus volatils du goudron, doit être cherchée dans le fait que, sous l'influence de la forte chaleur nécessaire, le fond de l'alambic serait rapidement détruit. Les cornues d'argile ou les fours à coke résistent seuls sans être détruits à la chaleur intense à employer.

396.661. — **Fabrication d'un explosif plastique au moyen du trinitrotoluol.**

Par M. CHRISTIAN BICHEL.

L'on sait qu'à cause de ses différentes propriétés spéciales le trinitrotoluol tant cristallisé ou coulé qu'à l'état comprimé convient tout spécialement comme charge de projectiles, de mines et de torpilles.

Mais l'emploi du trinitrotoluol quand s'agit de projectiles dont le fond n'est pas fermé par un bouchon à vis et dont l'embouchure est plus étroite que la cavité, présente cet inconvénient que, quand l'explosif est à l'état comprimé, il est aussi impossible de l'introduire sans laisser de vides, qu'il est difficile de l'introduire quand il est coulé et que son introduction à l'état cristallin est inévitablement accompagnée de formation de poussières. Il y avait donc grande utilité à modifier la forme du trinitrotoluol, tout en lui conservant ses bonnes qualités, notamment son insensibilité aux chocs et à la percussion, de façon à rendre la matière à charge friable, plastique et facile à introduire et à bourrer.

La faible perte en puissance explosive qui peut résulter de cette modification est d'une importance secondaire, tandis que, au point de vue du travail dans les mines, la légère diminution de vitesse de détonation ne peut être qu'avantageuse.

Pour résoudre le problème posé l'on ajoute au trinitrotoluol suivant le présent procédé des résines liquides ou amenées en dissolution, soit seules, soit en mélange avec du binitrotoluol, et ce de manière que lors de l'emploi des résines liquides, comme par exemple de baume de copahu, le trinitrotoluol cristallin est traité avec ou sans application de chaleur dans les mélanges appropriés, et transformé ainsi en un explosif plastique et détonnant bien. De la même manière on peut employer des résines dissoutes dans des hydrocarbures liquides, telles que la térébenthine de mélèze. Finalement l'on peut aussi incorporer au binitrotoluol dit liquide, des résines liquides ou solides, telles que du styrax liquide ou de la résine de benjoin, pour former, étant mélangées en cet état avec le trinitrotoluol, un explosif plastique.

Dans tous les cas ci-dessus l'on peut augmenter encore la plasticité en ajoutant des quantités appropriées de coton à collodion afin de provoquer une plasticité gélatineuse.

Les susdits corps sont mélangés, avec ou sans addition de coton à collodion ou coton nitré, d'abord sans trinitrotoluol, puis délayés pendant un temps relativement long, tout en étant chauffés, dans un

mélangeur approprié, par exemple dans une auge à malaxer et à pétrir, de façon qu'ils forment un liquide épais. On ajoute alors ce dernier au trinitrotoluol et l'on triture de nouveau le tout dans le mélangeur jusqu'à ce que l'on obtienne une masse plastique homogène.

Pour ce procédé conviennent toutes les résines tant solides que liquides, ainsi le binitrotoluol dit liquide, mais il est à conseiller d'épurer soigneusement toutes les matières. Quand au coton nitré il peut être ajouté soit au mélange destiné à produire la plasticité, soit dès le début, soit ultérieurement, si le mélange subit un second chauffage à température plus élevée.

a) 87 p. 0/0 de trinitrotoluol.
13 p. 0/0 de baume de copahu.

b) 87 p. 0/0 de trinitrotoluol.
12 p. 0/0 de baume de copahu.
1 p. 0/0 de coton à collodion.

a) 85 p. 0/0 de trinitrotoluol.
15 p. 0/0 de résine de mélèze.

b) 85 p. 0/0 de trinitrotoluol.
14 p. 0/0 de résine de mélèze.
1 p. 0/0 de coton à collodion.

372.131. — Procédé de fabrication de formaldéhyde-sulfoxyates,

MEISTER LUCIUS et BRUNING.

Ainsi que par l'action de la formaldéhyde sur l'hydrosulfite, on peut obtenir aussi des cétonesulfoxyates par l'action de l'acétone ou de l'éthylméthylcétone sur des hydrosulfites alcalins. Ces cétonesulfoxyates peuvent être séparés par cristallisation. On les obtient également en réduisant les produits de réaction de bisulfites, d'acide sulfureux ou d'hydrosulfites sur l'acétone ou d'éthylméthylcétone ou en soumettant ces combinaisons à la réduction en présence desdites cétonés.

Pour préparer les cétonesulfoxyates, on peut procéder comme suit :

Dans une solution de 65 parties d'acétone dans 1,000 parties d'eau, on introduit 64 parties d'acide sulfureux. On ajoute ensuite 120 parties de poudre de zinc en remuant et en refroidissant bien, et on porte la température à 50-60° C., si la matière ne

Si les proportions de mélange sont bien choisies, le produit final se distingue en ce que la masse friable plastique ne reste pas adhérente aux outils employés pour charger les projectiles, mines et torpilles, qu'elle se tasse bien au bourroir sans laisser de vides et que, après bourrage, son poids est très élevé par rapport au volume. Tant que le trinitrotoluol constitue l'élément essentiel de l'explosif, on peut prendre des proportions de mélange telles que sa puissance d'explosion ne diminue que bien peu en comparaison ne celle du trinitrotoluol pur.

Voici quelques exemples :

a) 85 p. 0/0 de trinitrotoluol.
5 p. 0/0 de styrax liquide.
10 p. 0/0 de binitrotoluol liquide.

b) 85 p. 0/0 de trinitrotoluol.
4.5 p. 0/0 de styrax liquide.
0.5 p. 0/0 de coton à collodion.
10 p. 0/0 de binitrotoluol liquide.

c) 85 p. 0/0 de trinitrotoluol.
5 p. 0/0 de résine de benjoin.
10 p. 0/0 de binitrotoluol liquide.

d) 85 p. 0/0 de trinitrotoluol.
4.5 p. 0/0 de résine de benjoin.
0.5 p. 0/0 de coton à collodion.
10 p. 0/0 de binitrotoluol liquide.

s'échauffe plus spontanément. Au bout d'un chauffage de plusieurs heures, on obtient une solution d'acétone sulfoxyate de zinc qui, traitée par du carbonate de soude, est transformée en acétone sulfoxyate de soude.

On a trouvé maintenant que l'on peut transformer les cétonesulfoxyates en des formaldéhydesulfoxyates plus stables en traitant les premiers par de la formaldéhyde. Par l'action de la formaldéhyde sur le cétonesulfoxyate, la cétone est éliminée de la combinaison et il se forme du formaldéhydesulfoxyate, traitée par une quantité équivalente de formaldéhyde, ne réduit plus à froid l'acide sulfonique d'indigo.

Pour obtenir le formaldéhydesulfoxyate des cétonesulfoxyates, on procède par exemple comme suit :

A une solution de 140 parties d'acétone sulfoxyate de soude (100 p. 0/0) dans un litre d'eau, on ajoute en remuant 75 parties de formaldéhyde (40 p. 0/0). La réaction se fait rapidement et on obtient la for-

maldéhydesulfoxylate de soude à l'état solide par évaporation dans le vide, tandis que l'acétone se distille.

L'acétonesulfoxylate de soude peut être remplacé d'une manière analogue par d'autres sels, par exemple le sel de zinc.

371.797. — Procédé pour la concentration de l'acide nitrique dilué par des nitrates liant l'eau,

PAR MM. OSKAR BOETERS et RICHARD WOLFFENSTEIN.

La concentration de l'acide nitrique dilué se fait actuellement d'une manière générale à l'aide d'acide sulfurique concentré.

Ce procédé présente différents inconvénients. Il demande d'abord l'installation d'une fabrique d'acide sulfurique et un appareillage étendu et coûteux, tant pour son application que pour la régénération de l'acide sulfurique employé à la concentration, puisque celui-ci se volatilise spontanément à partir de certains degrés de concentration. De plus l'acide sulfurique concentré exerce aussi une action décomposante sur l'acide nitrique. Le procédé n'est donc pas rationnel, tout en étant compliqué.

Ces inconvénients sont bien connus et on a par conséquent cherché à réaliser par d'autres moyens la concentration de l'acide nitrique. La littérature des brevets d'invention fait connaître différents procédés qui poursuivent ce but.

Dans le brevet allemand n° 62.714, du 29 septembre 1891, il est proposé d'employer à la concentration de l'acide nitrique du chlorure de calcium et du chlorure de magnésium. Mais l'emploi de ces sels entraîne l'inconvénient que l'acide nitrique fort libère aussi de l'acide chlorhydrique de ces sels et que l'acide nitrique perd ainsi de sa pureté.

Par conséquent l'inventeur de ce procédé n'utilise pas ces sels comme tels, mais il ne les emploie que sous forme de liqueurs, ce qui le prive à l'avance d'une grande partie de son effet utile.

D'après le brevet allemand n° 82.373, du 26 mai 1893, on emploie du sulfate de soude anhydre ou du sulfate de chaux anhydre sur lesquelles matières on dirige l'acide nitrique chauffé au-dessus de son point d'ébullition.

Mais l'action de ces sels est très restreinte, car le sulfate de soude cède déjà son eau de cristallisation à des températures au-dessus de 33° (voir Richter, *Anorganische Chemie* 1895, page 334) et le sulfate de chaux perd son eau à 110° (voir le même

volume, page 354), c'est-à-dire à des températures basses, auxquelles une déshydratation rationnelle de l'acide nitrique dilué, chauffé au-dessus de son point d'ébullition ne peut pas avoir lieu.

Aucun de ces procédés n'a été adopté par l'industrie, de sorte que la concentration de l'acide nitrique à l'aide de l'acide sulfurique concentré, constitue encore le procédé le plus fréquemment employé.

Or, il a été constaté que la concentration de l'acide nitrique peut être réalisée d'une manière beaucoup plus avantageuse par des nitrates liant l'eau, tels que par exemple, le nitrate de chaux, le nitrate de magnésium.

Les avantages que ce procédé offre sur le procédé usuel consistent en ce qu'on peut supprimer l'installation et l'exploitation d'une fabrique d'acide sulfurique et qu'on évite la formation de gaz nitreux, qui résulte facilement de l'action de l'acide sulfurique concentré.

Le nouveau procédé consiste simplement en ce qu'on déshydrate par exemple le nitrate de chaux à une température de 150° à 200° et qu'après son refroidissement partiel on l'arrose de l'acide nitrique à concentrer. En réchauffant de nouveau on déshydrate l'acide nitrique que la distillation fait passer à l'état concentré, tandis que le nitrate de chaux est hydraté de nouveau. Quand on fait ensuite monter la température jusqu'à environ 150° à 200°, le nitrate de chaux retenu cède de nouveau l'eau liée par lui (4 molécules), il redevient anhydre et peut servir à une nouvelle déshydratation d'acide nitrique.

Un avantage particulier de l'emploi du nitrate de chaux consiste en ce que ce sel se gonfle et devient très poreux de sorte qu'il offre à l'acide nitrique une grande surface.

On applique le procédé avec avantage suivant le principe des courants opposés, au besoin avec adduction d'air et en opérant en vase à air raréfié.

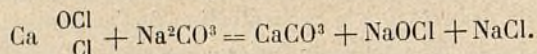
A la concentration de l'acide nitrique à 63 0/0 par exemple il a été établi que les conditions favorables pour le travail consistent dans des proportions de poids telles qu'on utilise par kilogramme d'acide nitrique environ 1.250 à 1.500 kilogramme de nitrate de chaux.

371.900. — Procédé de blanchiment des savons,

PAR M. OSCAR GEISEL.

Le procédé qui fait l'objet de la présente invention consiste dans l'application de l'hypochlorite de sodium au blanchiment des savons.

Si l'on fait agir le carbonate de sodium (soude) sur du chlorure de chaux réparti dans de l'eau froide, on obtient par double décomposition du carbonate de calcium et de l'hypochlorite de sodium, suivant la formule chimique ci après :



Le carbonate de calcium étant insoluble se déposera au fond du récipient et le liquide surnageant forme une solution d'hypochlorite de sodium contenant en outre de la soude non décomposée.

L'action blanchissante de l'hypochlorite de sodium n'a aucun mauvais effet secondaire sur les savons.

Le procédé est utilisé comme suit :

On répartit le chlorure de chaux d'une façon uniforme dans de l'eau; on dissout ensuite un excès de soude dans de l'eau qui devra être en quantité suffisante pour ne pas permettre à la soude de se cristalliser. D'après la formule chimique citée plus haut, il faudrait sur 126,8 kilogr. de chlorure de chaux 106 kilogr. de soude pure. Mais des expériences pratiques ont montré qu'il est préférable de prendre des poids égaux de soude et de chlorure de chaux, car un excès de soude sert à rendre plus complète la décomposition du chlorure de chaux.

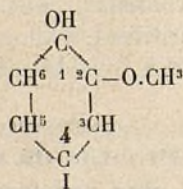
On prépare la solution au fur et à mesure des besoins, l'hypochlorite de sodium se décomposant à l'air et à la lumière.

La solution, bien claire, est versée lentement et par intervalles dans la chaudière où bout le savon, jusqu'à ce que ce dernier soit décoloré au degré voulu.

371.982. — Procédé pour l'obtention de paraiodogayacol incolore et cristallisé,

Par MM. EUGÈNE TASSILLY et JACQUES LEROIDE.

L'invention se rapporte à un procédé pour l'obtention de paraiodogayacol incolore et cristallisé répondant à la formule



Sous le nom d'iodocol, Cattani (*Annales de Merck*, 1901) a préconisé un mélange d'iode et de gayacol qu'il a employé avec succès dans le traitement de la tuberculose. L'iodocol n'étant pas une combinaison

définie, il semble qu'un produit cristallisé, pur, de composition constante, mériterait de lui être substitué. Or, jusqu'ici il n'existait aucune combinaison de ce genre.

Messinger et Vortmann (*Berichte*, 1889, page 2320) ont bien obtenu par action de l'iode sur le gayacol en solution alcaline un précipité brun café fondant entre 123° et 130° et contenant d'après les auteurs un léger excès d'iode sur la formule d'un produit iodé; mais ce corps ne peut vraiment être considéré comme un produit défini, car sa composition varie beaucoup suivant les conditions de préparation. En outre, les essais de purification de ce produit (qui rappelle l'aristol par son aspect et ses caractères) conduisent à des corps dont la teneur en iode est considérablement diminuée.

Depuis les travaux de Vortmann et de Messinger, rien n'a été publié sur le même sujet et, dans tous les cas, jamais on n'a décrit le paraiodogayacol cristallisé.

L'objet de la présente invention est la préparation du paraiodogayacol cristallisé, incolore et tout à fait pur, consistant essentiellement à traiter les dérivés acidylés du gayacol, par exemple l'acétylgayacol ou le benzoylgayacol par l'iode en présence d'oxyde de mercure et d'agents déshydratants, puis à saponifier par les alcalis l'acétyliodogayacol ainsi obtenu.

Si la fonction phénolique du gayacol n'est pas protégée par un reste acidylé les produits obtenus sont pulvérulents, colorés et impurs.

En l'absence de déshydratants, l'iode et l'oxyde de mercure agissant sur l'acidylgayacol ne donnent que de faibles rendements en produits purs. Le meilleur déshydratant à employer est l'anhydride acétique.

En augmentant la quantité d'anhydride acétique nécessaire pour absorber l'eau formée pendant la réaction, les rendements s'élèvent à 80/90 p. 100.

Préparation du gayacol iodé. — Dans un ballon de deux litres chauffé au bain-marie et muni d'un réfrigérant à reflux, on place :

500 grammes de tétrachlorure de carbone ;

100 grammes d'acétylgayacol ;

50 grammes d'anhydride acétique,

puis on ajoute peu à peu en agitant fréquemment 200 grammes d'iode et 100 grammes d'oxyde de mercure finement pulvérisé et tamisé. On ne doit ajouter une nouvelle quantité d'iode que lorsque la précédente a réagi complètement, ce qui se constate à la décoloration de la solution. La durée de la prépara-

tion est de neuf heures environ. A la fin la liqueur reste teintée en violet.

Après son complet refroidissement la solution est filtrée, lavée à l'eau, puis avec une solution étendue de bisulfite de soude qui enlève les dernières traces d'iode. Elle est enfin lavée à l'eau, séchée sur du sulfate de soude calciné et distillée au bain-marie bouillant. Il reste une masse liquide jaune qui ne tarde pas à se prendre en cristaux presque blancs qui sont redissous après essorage dans l'alcool ordinaire bouillant. Par refroidissement l'acétyliodogayacol cristallise. Il fond à 74°; traité par trois ou quatre parties de soude liquide à 36° Baumé et chauffé au bain-marie, l'acétyliodogayacol se dissout peu à peu et donne une solution complètement soluble dans l'eau qui renferme le dérivé alcalin de l'iodogayacol. La solution est acidulée par de l'acide chlorhydrique étendu ajouté en refroidissant et qui précipite intégralement l'iodogayacol. Ce dernier essoré à la trompe, lavé à l'eau et purifié par cristallisation dans l'alcool, se présente sous la forme de petites aiguilles incolores ou de gros cristaux fondant à 88°.

Il est légèrement soluble dans l'eau froide et soluble dans les dissolvants organiques : alcool, éther, benzine et les huiles grasses. L'acide sulfurique ou nitrique mettent l'iode en liberté.

Le sel de soude se présente sous la forme de fines aiguilles soyeuses, très altérables à l'air.

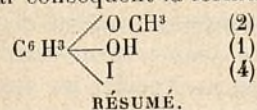
L'acétyliodogayacol fond à 74°.

Le benzoiliodogayacol fond à 80-81°.

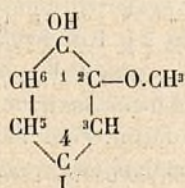
La constitution de l'iodogayacol est démontrée de la façon suivante :

Le gayacol est nitré en milieu acétique (Cousin, *Journal de Pharmacie et de Chimie*, 6°, série IX, page 276).

Le 4-nitrogayacol obtenu est réduit par l'étain et l'acide chlorhydrique. Le chlorhydrate de paraaminogayacol diazoté, puis traité par III en solution saturée conduit au même iodogayacol fondant à 88° qui possède par conséquent la formule :



Procédé pour l'obtention du paraiodogayacol cristallisé



consistant à traiter les dérivés acétylés du gayacol par l'iode et l'oxyde de mercure en présence d'agents déshydratants.

371.447. — Production de nouveaux dérivés acétylés de la cellulose,

PAR FRIEDA. BAYER et Co.

La présente invention concerne la production de nouveaux dérivés acétylés de la cellulose. Le nouveau procédé pour leur préparation consiste à traiter par des acides minéraux ou organiques de tels dérivés tri- ou tétraacétylés de la cellulose qui sont solubles dans le chloroforme. Les nouveaux dérivés de la cellulose sont caractérisés par le fait qu'ils sont facilement solubles dans l'acétone et dans le camphre fondu formant avec le dernier des articles plastiques qui peuvent être pressés à chaud.

Exemple 1. — Le dérivé acétylé de la cellulose (décrit dans l'exemple 1 du mémoire annexé au brevet français n° 317.007 du 18 décembre 1901) est incorporé dans un mélange de 500 parties d'acide chlorhydrique concentré (25 degrés Baumé environ) et de 2.500 parties d'eau. La réaction est terminée lorsqu'un échantillon séché du dérivé acétylé est facilement soluble dans l'acétone. Le nouveau produit est recueilli sur filtre, lavé à l'eau et séché.

C'est une poudre granuleuse blanchâtre beaucoup plus facilement soluble dans l'acétone que l'acétate dont on est parti et soluble dans la plupart des dissolvants organique en usage pour la dissolution des acétates de la cellulose. Par évaporation de ses solutions, il forme des pellicules flexibles.

Exemple 2. — 100 grammes du dérivé acétylé de la cellulose (décrit dans l'exemple 1 du mémoire annexé au brevet français n° 317.007 du 18 décembre 1901) sont incorporés dans un mélange de 250 centimètres cubes d'acide nitrique concentré à 40 degrés Baumé avec 1.250 centimètres cubes d'eau. On laisse en repos le mélange à la température ordinaire en l'agitant de temps à autre. Lorsqu'un échantillon prélevé est soluble dans l'acétone on lave à l'eau, on filtre et l'on fait sécher. Le produit résultant est soluble dans l'acétone.

Exemple 3. — On place l'acétate de la cellulose dont la préparation est décrite dans l'exemple 3 du mémoire annexé au brevet français n° 347.906 du 14 novembre 1904 dans une solution aqueuse d'acide oxalique à 10 p. 100. On laisse en repos à la température ordinaire en agitant de temps à autre. Lorsqu'un échantillon séché est soluble dans l'acétate on

recueille sur filtre, on lave à l'eau et on fait sécher. Le produit est soluble dans l'acétone.

La réaction s'opère d'une manière analogue en employant d'autres dérivés tri- ou tétraacétylés de la cellulose solubles dans le chloroforme, tels que d'autres produits acétylés de la cellulose décrits dans le mémoire annexé au brevet français n° 347.906 du 14 novembre 1904, etc.

D'autres acides, tels que l'acide tartrique, l'acide acétique monochloré, l'acide citrique, l'acide lactique, l'acide phosphorique, des acides concentrés, etc., peuvent être employés.

371.416. — Déglycérination des corps gras,

Par M. EMILE RUCH.

On déglycérine les corps gras de diverses façons, principalement en vase clos (autoclave), au moyen d'oxydes métalliques : chaux, zinc ou magnésie.

L'alumine n'a pas pu être employée jusqu'ici d'une façon pratique, parce que, dans l'état où on l'obtient industriellement par traitement de l'aluminate de soude, elle est sans action sur les corps gras, et si on la prépare par décomposition du sulfate d'alumine, elle forme un précipité si volumineux que le lavage en est pratiquement impossible.

L'invention se rapporte à un procédé dans lequel on rend l'emploi de l'alumine hydratée pratique et facile en la faisant absorber par un savon approprié.

A cet effet, on saponifie de la résine (colophane) par la soude ou la potasse.

Dans une autre cuve, on décompose du sulfate d'alumine par la soude ou la potasse pour obtenir l'alumine hydratée gélatineuse qui forme un précipité volumineux difficile à laver.

Ces deux opérations sont bien connues. Mais si on mélange le savon de résine avec ce précipité d'alumine en proportions variables suivant les besoins, et si on y ajoute un sel d'alumine, de préférence du sulfate d'alumine en quantité suffisante pour déplacer l'alcali du savon, on produit un savon d'alumine résineux qui absorbe une énorme quantité de l'alumine hydratée et se sépare en pâte légère et très facile à laver.

Ce travail se fait à la température de l'ébullition.

Ce savon surchargé d'alumine remplace avec avantage les oxydes de zinc ou la magnésie dans la déglycérination des corps gras. Il a sur ces oxydes l'avantage de mieux se mélanger aux corps gras en raison de sa légèreté, de produire des acides gras

moins colorés et de permettre un plus grand rendement en savon.

On peut aussi employer le résinate d'alumine simple ainsi que des savons faits avec des corps gras quelconques, mais à base d'alumine, tout en donnant la préférence au savon de résinate surchargé d'alumine.

370 907. — Procédé de préparation de l'acide chromique,

CHEMISCHE FABRIK GRIESHEIM ELEKTRON.

La présente invention a pour objet un procédé permettant la préparation facile de l'acide chromique à partir des chromates ou bichromates alcalins et de l'acide chromique chargé d'acide sulfurique. On a déjà précédemment extrait l'acide chromique des composés ci-dessus en transformant en bisulfates les corps combinés avec l'acide chromique, mais jusqu'ici la préparation de l'acide chromique résidait en ce que la séparation nécessaire de l'acide chromique d'avec le bisulfate était une opération très compliquée et très longue.

La présente invention a pour but de rendre cette séparation extrêmement simple et rapide avec un outillage peu compliqué. A cet effet on chauffe jusqu'à la fusion le mélange obtenu d'acide chromique et de bisulfate ; il se produit alors deux liquides non miscibles et qui, grâce à cette propriété, peuvent être aisément séparés mécaniquement l'un de l'autre.

Exemple. — On mélange, dans une chaudière de fer munie d'un dispositif de vidange, 100 kilos de bichromate de sodium en poudre grossière avec 67 kilos d'acide sulfurique à 65,5 degrés Baumé et l'on chauffe le mélange en l'agitant. Il s'évapore d'abord de l'eau, la masse devient dure et pulvérulente et se transforme, par la suite du chauffage, en une bouillie de bisulfate fondu et d'acide chromique solide. On élève la température jusqu'à ce que toutes les parties solides soient fondues, puis on laisse refroidir à 150 degrés ; le bisulfate et l'acide chromique se sont alors complètement séparés. On évacue alors le bisulfate par l'orifice de vidange. L'acide chromique restant est débarrassé mécaniquement du bisulfate attaché à sa surface extérieure, puis brisé en morceaux. L'acide chromique ainsi obtenu ne contient que 1,5 à 2 p. 0/0 de bisulfate.

Dans le cas où il s'agit de préparer l'acide chromique à partir de bichromate de potassium on procède de la même façon. Pour l'extraction de l'acide chromique d'un mélange de cet acide avec l'acide sul-

furique, on transforme l'acide sulfurique en bisulfate au moyen de sels alcalins.

Comme on le voit, ce procédé permet d'obtenir en une seule opération l'isolation de l'acide chromique à un haut degré de pureté, alors que les procédés connus nécessitaient toujours trois ou quatre opérations qui, de plus, donnaient encore un acide chromique fortement souillé d'acide sulfurique.

BREVETS ALLEMANDS

Analysés par M. J. DESALME

179.588. — Dispositif pour la préparation d'acide sulfurique et d'anhydride sulfurique par le procédé de contact en utilisant comme substance catalytique des débris de silex fraîchement calcinés,

Par Dr HERMANN GILBERT et BAYERISCHE AKT. GES. FÜR CHEMISCHE UND LANDWIRTSCHAFTLICH CHEMISCHE FABRIKATE, à Henfeld.

Entre le four de grillage et la colonne de contact se trouve logé un espace muni d'un dispositif à trappe dans lequel on fait pénétrer l'air nécessaire pour l'oxydation, et placé de telle façon que l'on peut faire tomber les débris de silex fraîchement calcinés en ouvrant simplement la trappe; la substance tombe sur les chicanes de la chambre de contact placée au-dessous et traversée par un lent courant de gaz qui pénètre par la partie inférieure et circule en sens inverse de la substance de contact.

180.052. — Procédé de concentration d'acide azotique par électrolyse,

Par SALPETERSAURE-INDUSTRIE-GESELLSCHAFT, à Gelsenkirchen.

Dans ce procédé, l'acide azotique est soumis à l'électrolyse et l'oxyde d'azote formé à la cathode est conduit autour de l'anode, dans l'acide azotique qui l'entoure, de façon à être oxydé en acide azotique par l'oxygène qui se dégage autour de cette anode.

L'oxyde d'azote est refroidi avant d'être dirigé sur l'anode de façon à augmenter sa solubilité dans l'acide azotique.

179.881. — Procédé de teinture des cheveux,

Par ACTIEN GESELLSCHAFT FÜR ANILIN FABRIKATION, à Berlin.

Pour la teinture des cheveux humains, au lieu

d'employer les diamines ou les dérivés aminohydroxylés de la série benzénique, comme la paraphénylènediamine, le paramidophénol, le méthylparamidophénol et la paramidodiphénylamine, qui irritent la peau et engendrent des dermatites, l'auteur préconise les acides sulfonés de ces composés qui ne présentent aucun des inconvénients signalés plus haut. On peut employer les acides monosulfonés de la paraphénylènediamine et de la paratolylènediamine, de l'ortho et du paramidophénol ainsi que de la paramidodiphénylamine, la teinture se réalisant par l'addition d'un agent oxydant.

180.554. — Procédé pour la préparation simultanée d'alumine et de thiosulfate alcalin par chauffage de la bauxite, ou de matières analogues contenant de l'alumine, avec un sulfate alcalin et du charbon,

Par Dr ADOLF CLEMM, à Mannheim.

Dans ce procédé on chauffe à haute température la bauxite avec une quantité de sulfate alcalin et de charbon bien supérieure à celle qui serait nécessaire pour la transformation de l'alumine en aluminate.

La masse obtenue est lessivée à l'eau et l'on précipite l'alumine de cette solution au moyen d'un courant d'acide sulfureux.

Le thiosulfate qui se forme dans cette opération est extrait de la solution par concentration et cristallisation.

Le résidu d'épuisement de la masse calcinée est oxydé à l'air, et par l'eau on en extrait de nouvelles quantités de thiosulfates que l'on fait cristalliser.

180.668. — Procédé de préparation de monochlorhydrine de la glycérine,

Par DEUTSCHE SPRENGSTOFF-AKTIEN GESELLSCHAFT, Hambourg.

Ce procédé consiste à chauffer à l'autoclave, pendant 15 heures à 120°, un mélange de glycérine et d'acide chlorhydrique ordinaire, de densité 1,185.

La présence de l'eau apportée par l'acide chlorhydrique aqueux empêche la formation de dichlorhydrine; d'autre part, la pression, qui est d'environ 1 atmosphère, contribue à l'obtention d'un bon rendement.

Après élimination de l'eau et de l'excès d'acide chlorhydrique, on obtient un mélange d'environ

75 p. 100 de monochlorhydrine et de 25 p. 100 de glycérine non transformée d'où l'on isole le premier corps par distillation fractionnée dans le vide. Le mélange des deux peut être utilisé comme explosif en le nitrant et le stabilisant ensuite comme dans le cas de la nitroglycérine.

181.399. — Procédé de préparation de carbonate de plomb,

Par GEBR. HEYL et C^o et Dr ADOLF WULTZE, à Charlottenburg.

Procédé consistant à traiter une solution d'acétate de plomb par de l'acide carbonique sous pression.

L'acide carbonique est introduit très rapidement, presque subitement, dans la solution d'acétate de plomb, tout en maintenant une forte pression, de façon à obtenir la production du précipité sous la forme cristalline.

181.193. — Procédé de cuisson à l'abri de l'air des huiles siccatives mélangées ou non avec des résines,

Par WLADISLANS LEPPERT, à Warschau, MOSES ROGOVIN, à Vienne, et ALBERT RUDLING, à Wansbeck, près d'Ham-bourg.

Ce procédé consiste à chauffer dans le vide les huiles siccatives, mélangées ou non avec des résines.

On opère en chauffant d'abord 1/2 à 1 heure à 150-180°, puis ensuite une heure à 200-250°, et finalement on maintient à 300-340° jusqu'à ce que la consistance voulue soit obtenue.

Le produit ainsi cuit dans le vide est jaune pâle, d'une odeur agréable et douce et convient par sa viscosité à la fabrication des vernis forts (corsés).

181.723. — Procédé de préparation de nitriles d'acides

Par BADISCHE ANILIN UND SODA FABRIK à Ludwigshafen

Addition à la patente 157.909. Au lieu d'employer les amines aromatiques primaires, on se sert des hydrazines ou leurs dérivés que l'on transforme en dérivés ω sulfonés au moyen du bisulfite de formaldéhyde

Les dérivés sulfonés obtenus ainsi sont soumis à l'action des cyanures et se transforment en nitriles correspondants.

180.667. — Préparation de dérivés acides de la cellulose,

Par KNOLL ET C^o, Ludwigshafen an Rhein.

L'auteur a trouvé qu'il suffit de faibles quantités d'acide sulfinique pour provoquer la formation de l'acétate de cellulose.

Par exemple pour 1 kg. d'ouate on prend un mélange de : 5 kg. anhydride acétique, 4 kg. acide acétique glacial et 0 kg. 100 d'acide benzènesulfinique, on abandonne 24 heures à la température de 40°.

On obtient une solution claire, épaisse, conservant sa viscosité pendant longtemps et fournissant par dilution des fils ou des pellicules de très grande solidité.

181.991. — Préparation de combinaisons d'azote et d'aluminium,

Par Dr O. SERPEK, Luterbach.

Dans un tube réfractaire, chauffé extérieurement, on introduit du carbure d'aluminium pulvérisé et l'on fait passer un courant d'azote sec. On peut préalablement et avantageusement mélanger du charbon au carbure d'aluminium.

La masse est ensuite chauffée dans un creuset au four à vent ; elle devient incandescente et même lumineuse.

En quelques minutes on obtient une masse dure, solide, de couleur bleuâtre, ne contenant plus de carbure et dégageant de l'ammoniaque au contact de l'air.

Ce procédé est du reste utilisable pour la fabrication de l'ammoniaque, si l'on fait agir au lieu d'azote seul un mélange d'azote et de gaz chlorhydrique ou un mélange d'azote et de gaz sulfureux la formation de la combinaison azotée est considérablement accélérée.

La quantité d'acide chlorhydrique additionnelle n'a pas besoin d'être très élevée.

Le directeur-gérant : Bernard TIGNOL

LAVAL. — IMPRIMERIE L. BARNÉOUD ET C^{ie}.

COMPTE RENDU DES SOCIÉTÉS SAVANTES FRANÇAISES ET ÉTRANGÈRES

Société chimique de France. — Séance du vendredi 22 mars. — Présidence de M. Bouveault.

Le président donne lecture des dépêches adressées par la *Deutsche chemische Gesellschaft* et la *Société chimique russe*, à l'occasion de la mort de M. Berthelot.

Après une allocution du président, la séance est levée en signe de deuil.

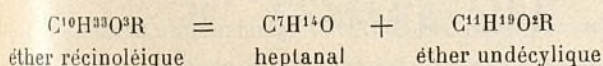
×

Académie des sciences. — Séance du lundi 4 mars 1907. — Présidence de M. H. Becquerel.

Sur l'*Alcoololyse de l'huile de ricin*. — Note de M. Haller. — L'auteur a soumis l'huile de ricin à l'action des alcools anhydres additionnés de quelques pour cent d'acide chlorhydrique.

Il a employé à cet effet les alcools méthylque, éthylique, propylique et butylique; il a obtenu les éthers des acides stéarique, ricinoléique, et dihydrostéarique. Les conditions dans lesquelles on peut saisir ce dernier ne laissent aucun doute sur sa préexistence dans l'huile.

En décomposant par la chaleur les éthers ricinoléiques purs, sous la pression ordinaire il se produit de l'aldéhyde *œnanthylque* et un éther undécylique suivant l'équation :

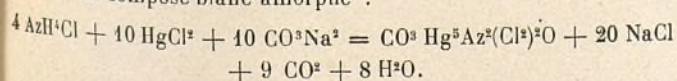


Avec le ricinoléate de méthyle on obtient en heptanal, 62 0/0 de la théorie et avec l'éther éthylique 50 0/0.

Quant aux éthers undécyléniques, on obtient dans le premier cas, 40 0/0 dans le second 32 0/0 de la théorie.

M. A. Muntz et E. Lainé dans une note sur l'*épuration des eaux d'égoût* communiquent les résultats extrêmement remarquables qu'ils ont obtenu en substituant la tourbe aux scories dans l'emploi des fosses sceptiques. Ils ont ainsi, avec une faible épaisseur de lit, constituant néanmoins un champ bactérien d'une grande énergie oxydante, obtenu la disparition presque totale de l'azote ammoniacal; l'azote organique est éliminé par les 4/5; la somme des matières organiques est tombée au 1/5 et même au 1/6. Ces résultats montrent la possibilité d'épurer, sur des surfaces restreintes de lits bactériens de tourbe, les volumes énormes d'eaux polluées produites dans les agglomérations humaines et les établissements industriels.

M. Guignard présente une note de M. Albert Buisson sur une *nouvelle méthode de dosage de l'ammoniaque, dans les eaux* dans laquelle l'auteur a déterminé les conditions d'expérimentation d'une méthode dont l'observation première appartient à Gerresheim; si l'on ajoute du carbonate de soude à la solution d'un sel quelconque d'ammoniaque additionnée de chlorure mercurique, dans la proportion de 5 mol. de chlorure mercurique pour 2 mol. de sel ammoniacal, l'ammoniaque est complètement précipitée sous forme d'un composé blanc amorphe :



Cette méthode permet de doser pondéralement des quantités d'ammoniaque inférieures à 1 milligr. lorsqu'on ne peut disposer de plus de 1 litre d'eau.

M. Armand Gautier présente une intéressante note de M. M. Hanriot sur la *toxicité des principes définis du Tephrosia Vogelii* (Légumineuses) de laquelle il ressort que des trois principes: téphrosal, corps jaune, téphrosine, seule cette dernière a une action énergique et se révèle comme le poison spécifique des Poissons.

Séance du lundi 11 mars. — De M. Louis Henry, une note sur la *déshydratation directe du diméthylisopropylcarbinol*.

M. Lippmann présente une note de M. Eug. Demole sur une *contribution à l'étude de l'image latente photographique*, dans laquelle l'auteur a étudié l'action des oxydants faibles sur l'image latente.

Si l'on plonge quelques minutes dans une solution de ferricyanure de K à 1 0/0, une plaque impressionnée et qu'après rinçage on développe à l'hydroquinone, potasse et sulfite de soude, on observe deux faits remarquables: 1° la plaque peut avoir reçu une très forte exposition sans que le développement en soit accéléré, ni le résultat compromis; 2° si l'on développe à la lumière blanche d'une bougie on obtient un positif au lieu d'un négatif; ces faits se rapprochent beaucoup de la *solarisation*.

M. Guignard présente une note de M. François sur une *méthode exacte de séparation de l'ammoniaque et de la monoéthylamine*, au moyen de l'oxyde de mercure.

M. Haller présente au nom de M. A. Wahl un travail sur la *constitution des azoïques dérivés du benzoylacétate d'éthyle* ainsi qu'une note de MM. E. E. Blaise et Maire sur les *cétones β chloréthylées et vinylées*.

Enfin M. Müntz présente une note de M. E. Kayser et H. Marchand sur l'*influence des sels de manganèse sur la fermentation alcoolique*; cette influence se traduit par un résultat favorable, l'augmentation d'alcool atteignant jusqu'à 3 0/0.

Séance du lundi 18 mars. — Présidence de M. A. Chauveau.

De M. Moissan: Sur une *propriété de l'amalgame de platine*.

M. Haller a étudié la *cire du palmier Raphia Ruffia* de Madagascar qu'il a trouvée composée par un alcool en $\text{C}^{20}\text{H}^{42}\text{O}$; cette cire s'écarte par sa composition et sa fonction des cires d'abeilles, de Chine, de Parnanba et ressemble à celles isolées par M. Etard des feuilles vertes de différentes graminées.

De M. Em. Vigouroux une note sur les *alliages de nickel et d'étain*.

M. R. Fosse, dans un travail, présenté par M. Haller, a fait agir le p. p. *tétraméthylidiaminobenzhydrol* sur quelques *dérivés méthyléniques*, notamment sur les éthers β cétoniques.

Séance du lundi 25 mars. — Présidence de M. A. Chauveau.

Le président prononce l'éloge funèbre de M. Marcelin Berthelot et du colonel Laussedat.

M. Poincaré présente une note de M. Foix sur la *théorie du rayonnement des manchons à incandescence*.

MM. Briner et Mettler ont étudié l'*influence de la pression sur la formation du gaz ammoniac à partir de ses éléments, sous l'action de l'étincelle électrique*.

M. Henri Becquerel donne lecture d'un important travail sur l'*étude de la phosphorescence*.

×

Société industrielle de Mulhouse. — Séance du 6 mars 1907.

On a lu un rapport sur l'usage blanc sur Bordeaux d'α naphthylamine. — Pli cacheté de

M. Justin Mueller. L'auteur emploie un mélange de cétophaline, d'hyraldite C et de chlorhydrate d'ammoniaque.

Métallisation des fibres, pli cacheté de M. Moritz, M. Gilliérin fournit un rapport favorable à l'insertion et demande également celle d'une lettre où l'auteur donne des détails complémentaires. Adopté.

Noir d'aniline, teinture des tissus de laine et tissus mixtes sur pied de bleu au prussiate.— M. Kœnitzer de Zittau adresse une copie de son brevet.

Le procédé consiste à générer du bleu de Prusse sur le tissu de laine, et à traiter ensuite celui-ci suivant la méthode générale employée pour le tissu de coton par le traitement en bleu de Prusse, la laine acquiert la propriété de se teindre en noir d'aniline. M. Henri Schmid est chargé d'examiner le brevet.

X

Chemical society. — Séance du 21 février 1907. — Présidence de M. Meldola.

Influence des dissolvants sur le pouvoir rotatoire des combinaisons optiquement actives (9^e communication). *Nouvelle méthode générale de recherches des transpositions intramoléculaires*, par Th. M. Patterson et A. M. Millan. L'auteur a constaté l'influence remarquable exercée sur la rotation du tartrate d'éthyle par l'emploi, comme dissolvant, de la benzantialdoxime; il décrit une méthode de recherche des transpositions moléculaires qu'il a vérifiée sur la benzaldoxime, l'anisaldoxime et le formylacétatephényléthylique.

Sur la constitution des combinaisons hydroxyazoïques, par M. W. Bradshaw Tuck.

Il a été démontré que les éthers de combinaisons azoïques hydroxylées comme les dérivés benzoylés des combinaisons para, possèdent la structure azoïque tandis que les dérivés benzoylés des azoïques hydroxylés en ortho possèdent la forme quinoïde, mais la composition des dérivés non étherifiés n'est pas établie.

L'auteur, à l'aide des spectres d'absorption montre que les dérivés para, libres, possèdent la forme azoïque.

Constituants de l'indigo naturel, par A. G. Perkin.

De nombreux échantillons de Java ont été étudiés et contiennent du Campherol. la teneur maximum est de 0,2 0/0.

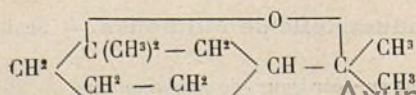
Dans les feuilles de l'*Indigofera sumatrana* se trouvent en très petite quantité, une matière colorantejaune qui provient probablement du campherol.

Contribution à la Chimie des terres rares, par M. Esposito.

La plus belle cérîte est celle préparée par la méthode de Muthmann Bœhm, Pattinson et Clarke. Le meilleur et le plus rapide procédé de préparation de la cérîte est sans contredit celui de Drossbach et Bœhm, c'est-à-dire l'oxydation au permanganate de potasse.

Le lanthane est obtenu le plus facilement par la méthode d'Auer v. Welsbach.

Sur la synthèse des terpènes (10^e communication) *synthèse du Carvestrène et ses dérivés*, par W. H. Perkin junior et G. Tattersall. Par l'action du méthylodure de magnésium sur l'éthylcyclohexanone — 3 — carboxylique, les auteurs ont obtenu le cinéol :



Ayuntamiento de Madrid

et en outre les modifications *cis* et *trans* du m. menthane — 1,8 — diol.

X

Académie der Wissenschaften (Vienne). — Séance du 24 janvier 1907. — Présidence du professeur Suess.

Sur une nouvelle méthode de caractérisation et de dosage du Raffinose, par R. Ofner.

Les produits en contenant sont hydrolysés en les chauffant pendant trois heures, au bain marie, avec 3 0/0 d'acide sulfurique. La galactose formée est précipitée entièrement sous forme de sa méthylphénylhydrazone insoluble.

Le sucre à analyser est agité avec de l'alcool méthylique qui dissout le raffinose; par évaporation du dissolvant il reste un sirop contenant ce sucre qui est ensuite hydrolysé comme il est indiqué plus haut.

Sur la connaissance des acides hypohalogénés et des hypohalogénites, par A. Skrabal.

Les auteurs rendent compte de leurs expériences sur la transmission des ondes explosives et l'inflammation du gaz tonnant.

Ils ont étudié l'influence de la vapeur d'eau et de la pression et présentent sur ce sujet une série de photographies sur films très sensibles.

B. Hopkinson décrit un *calorimètre pour explosion* dans lequel l'élévation de température est indiquée électriquement.

Séance du 14 février 1907. — Présidence du professeur Suess.

Notice sur la préparation de l'acide fluorhydrique anhydre, par Guido Goldschmiedt.

Contrairement à ce que l'on croyait jusqu'à présent, il n'est pas indispensable d'opérer dans le platine; on peut faire cette préparation dans du cuivre.

Sur l'action chimique des rayons cathodiques, par J. Sterba.

L'auteur décrit l'influence de ces rayons sur certains sels: le chlorure de sodium dégage du chlore et devient alcalin; le nitrate de soude fournit du nitrite: le chlorate de potasse produit du chlorure et de l'hypochlorite.

J. D.

(1) D'après *Chemiker Zeitung*.