

# 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° 244

TOME XVIII

JUILLET 1907

### LES INDUSTRIES PROVOQUANT LE DÉGAGEMENT D'HYDROGÈNE ARSÉNIÉ

**Sur la prophylaxie des accidents  
professionnels déterminés par ce gaz,**

Par MM. ALEX. HÉBERT et F. HEIM.

Il existe de nombreuses industries dans lesquelles on a constaté le dégagement d'hydrogène arsénié, et une revision critique des diverses sources industrielles de ce gaz présenterait un réel intérêt pour l'hygiène du travail ; mais sans entrer dans les détails de cette revision, nous nous bornerons ici à citer les principales opérations industrielles au cours desquelles ce gaz toxique peut prendre naissance en indiquant les sources de sa production.

Traitement par l'acide chlorhydrique du plomb argentifère arsénifère.

Traitement du zinc arsénifère. Fusion du zinc. Fabrication du blanc de zinc.

Projections sur des charbons ardents du contenu de creusets et chaudières contenant des matières arsénifères, à la suite d'accidents ou d'explosions.

Grillage des minerais de cobalt (arséniure et sulfoarséniure de cobalt). Fabrication du bleu de cobalt.

Grillage du mispickel (sulfo-arséniure de fer).

Extraction de l'arsenic.

Emploi d'acide sulfurique, fabriqué à l'aide de pyrites arsénifères.

Fabrication de la soude artificielle (Traitement des lessives par l'acide sulfurique). Fabrication du glucose (Traitement des féculs par l'acide sulfurique). Traitement des résidus arsénifères des dites fabriques.

Emploi de l'acide sulfurique dans les piles et dans les accumulateurs.

Fabrication du sulfate de fer par attaque des ferrailles.

Fabrication de l'hydrogène pour le gonflement des ballons d'enfants ou des aérostats.

Fabrication de l'hydrogène pour l'alimentation des chalumeaux à l'hydrogène.

Emploi d'acide chlorhydrique fabriqué à l'aide d'acide sulfurique arsénifères. Galvanisation du fer.

Fabrication du chlorure de zinc. Décapage des bijoux.

Emploi d'acide arsénique pour la fabrication des couleurs d'aniline. Préparation de la rosaniline.

La fréquence des dégagements d'hydrogène arsénié s'explique par ce fait qu'il peut prendre naissance :

Par réduction des acides arsénieux et arsénique et de leurs sels par l'hydrogène naissant, en milieu acide ou alcalin ;

Par réduction des sulfures d'arsenic ;

Par électrolyse des solutions arsénieuses ;

Par action de l'eau ou des acides étendus sur les arséniures métalliques.



Or, l'hydrogène arsénié est un gaz très dangereux et l'attention a été appelée depuis longtemps sur sa toxicité. Il existe en effet de nombreuses industries dans lesquelles on a constaté des cas graves ou mortels d'intoxication par ce gaz.

Un assez grand nombre de recherches ont été effectuées pour déterminer le pouvoir toxique de l'hydrogène arsénié, mais les résultats ont été contradictoires. Cependant, assez récemment, MM. Chevalier et Chaignot (1), opérant sur le chien, ont fixé à 1 : 100.000 la limite de toxicité de ce gaz à la suite d'une série d'expériences méthodiquement conduites. Nous nous sommes trouvés amenés à reprendre la question et ce sont les résultats succincts de cette étude que nous exposons ici.

# I

Pour déterminer le pouvoir toxique de l'hydrogène arsénié, nous nous sommes arrêtés au dispositif suivant : sous une cloche de verre, à tubulure supérieure, de 10 litres de capacité, on place l'animal en expérience, cobaye ou oiseau ; les bords rodés de cette cloche sont mastiqués sur la plaque de verre, également rodée, qui la supporte.

On s'assure, par un essai préliminaire, en obturant complètement la tubulure de la cloche, que le séjour de l'animal dans cette atmosphère confinée, pendant la durée prévue pour l'expérience, ne détermine chez lui aucune gêne appréciable (un cobaye de 50 gr. peut séjourner ainsi plus d'une heure dans une cloche de 5 litres de capacité).

Pour l'expérience toxicologique, la tubulure supérieure de la cloche est garnie d'un bouchon à deux trous ; dans l'un d'eux passe un tube en S, garni de mercure, et formant soupape de sûreté et manomètre ; dans l'autre passe un tube relié par un caoutchouc très court à un vase conique de Bohême où se fait la production de l'hydrogène arsénié.

Ce gaz était produit par l'attaque de l'arséniure de zinc par l'acide sulfurique pur. L'arséniure, préalablement titré (2), est introduit en quantité pondérable déterminée dans le vase conique où il est mis en suspension dans l'eau distillée ; on place dans le même vase, ouverture en haut, un petit tube fermé à son extrémité inférieure et renfermant de l'acide sulfurique pur concentré, en quantité plus que suffisante pour réagir sur l'arséniure employé. Au moment

de l'expérience, quand on vient d'introduire l'animal sous la cloche, celle-ci étant bien étanche, on incline le vase conique ; l'acide sulfurique coule du tube qui le renferme et attaque l'arséniure de zinc, d'où dégagement d'une quantité d'hydrogène arsénié, déterminée par le poids de l'arséniure employé (1). On chauffe le vase conique presque jusqu'à l'ébullition pour favoriser le dégagement du gaz ; sa grande densité et les mouvements de l'animal suffisent à assurer sa diffusion dans la cloche.

En raison de la faible quantité d'hydrogène arsénié qu'il était nécessaire d'ajouter à l'atmosphère de la cloche, cette addition de gaz n'y déterminait qu'un très faible accroissement de pression, accusé d'ailleurs par le tube manométrique.

Le laps de temps, fixé pour la durée de l'expérience, une fois écoulé, on soulève la cloche avec précaution en évitant toute inhalation et on retire rapidement l'animal ; l'ensemble de l'appareil est porté au nettoyage dans un vif courant d'air.

L'introduction du sujet en expérience dans une atmosphère relativement riche en hydrogène arsénié permet de déterminer la dose minima de ce gaz, capable de déterminer une intoxication massive, suivie d'une mort foudroyante ou tout au moins rapide.

L'introduction, répétée chaque jour, du sujet en expérience dans une atmosphère pauvre en hydrogène arsénié, permet de déterminer la dose minima de ce gaz, capable de déterminer une intoxication, à doses filées, mais pouvant finir par amener une issue fatale.

Le tableau ci-dessous résume les expériences dans le détail desquels nous n'avons pas à entrer ici (Voir page 169).

Nous sommes ainsi conduits à fixer comme suit les doses minima toxiques d'hydrogène arsénié.

	Pour les mammifères	Pour les oiseaux
Dose massive. . . .	3,5 p. 1.000	0,09 p. 1.000
Dose filée . moins de	0,05 »	moins de 0,02 »

Nous retombons donc sur les chiffres fixés par Chevalier et Chaignot (2) et nous serons conduits, par prudence, à admettre que la teneur en hydrogène arsénié des atmosphères industrielles ne doit jamais être supérieure à 1/200.000.

(1) Ce gaz était accompagné d'une certaine quantité d'hydrogène par suite de l'excès de zinc renfermé dans l'arséniure ; mais on sait que l'hydrogène pur ne possède aucune propriété toxique marquée.

(2) Loc. cit.

(1) Des intoxications par le gaz des ballons, 1904.

(2) L'arséniure de zinc du commerce est en effet loin d'être pur et renferme toujours un excès de zinc.



Poids d'arséniure de zinc employé — gr.	Quantité d'hydrogène arsénié dégagée		Teneur en hydrogène arsénié de l'atmosphère (pour une cloche de 10 lit.) — en volume — p. 1.000	Durée de chaque séjour à 24 heures d'intervalle dans cette atmosphère — minutes	Nombre de séjours —	Issue —
	en poids	en volume				
	gr.	cc.				
<i>Expériences sur le cobaye</i>						
2,400	0,240	52	5,20	15	1	Fatale (de suite)
1,200	0,120	34,5	3,45	30	1	Fatale (de suite)
0,600	0,060	17,3	1,73	30	1	Survie
0,300	0,030	8,6	0,86	15	1	Fatale
0,060	0,0059	1,7	0,17	15	3	Fatale
0,030	0,003	0,86	0,086	15	3	Fatale
0,015	0,0014	0,42	0,042	15	8	Favorable
0,0075	0,00073	0,21	0,021	15	8	Favorable
<i>Expériences sur l'oiseau</i>						
0,030	0,003	0,86	0,086	15	1	Fatale (de suite)
0,015	0,0014	0,42	0,042	15	1	Fatale
0,0075	0,00073	0,21	0,021	15	2	Fatale

## II

Par quelles mesures peut-il être satisfait, dans tous les cas, à cette condition ?

Au cours d'une opération industrielle, donnant lieu à un dégagement d'hydrogène arsénié, la teneur de l'atmosphère en gaz toxique sera déterminée par divers facteurs : teneur en arsenic des matières dont la réaction donne naissance à l'hydrogène arsénié ; vitesse de la réaction ; si cette réaction est continue, durée de l'opération ; quantités de matières mises en présence ; cube du local où s'effectue l'opération ; fréquence et intensité de la ventilation.

La teneur tolérable en gaz toxique dans le local considéré se trouvant sous la dépendance de ces multiples facteurs, son calcul resterait aléatoire.

La prudence commande de poser comme suit le problème, dans tous les cas de la pratique industrielle où le dégagement d'hydrogène arsénié est corrélatif d'un dégagement d'hydrogène. A supposer que ce dégagement soit brusqué et intense, le travailleur pourra se trouver, pendant un temps plus ou moins long, plongé dans une atmosphère chargée d'hydrogène ; si la teneur de cet hydrogène en hydrogène arsénié ne dépasse pas la teneur tolérable ci-dessus fixée, tout danger se trouvera d'autant plus sûrement conjuré que l'hydrogène dégagé sera lui-même dilué dans une masse plus ou moins considérable d'air.

Nous sommes donc conduits à réclamer que l'hydrogène, prenant naissance au cours de l'opération industrielle, n'ait jamais une teneur en hydro-

gène arsénié supérieure à 1/200.000. Cette teneur est mathématiquement déterminée par la teneur en arsenic des métaux et acides employés et il y a donc lieu de fixer une dose maxima d'arsenic tolérable dans ces matières.

Les tournures de fer ou d'acier peuvent contenir parfois jusqu'à 2 0/0 d'arsenic et, mises en contact avec de l'acide sulfurique pur, peuvent fournir 3 centigr. d'arsenic pour 100 litres d'hydrogène fabriqué. La grenaille de zinc renferme habituellement fort peu d'arsenic, mais elle n'est que peu employée industriellement à cause de son prix relativement élevé.

Quant à l'acide sulfurique ordinaire dont l'action sur les métaux : fer ou zinc, provoque le dégagement d'hydrogène, il renferme parfois des quantités énormes d'arsenic, jusqu'à 12 grammes par kilo.

La forte teneur en arsenic, dans ces acides, est due à l'emploi, pour leur fabrication, de pyrites de fer ou de cuivre fortement arsénicales. Cet inconvénient serait évité si l'on employait l'acide sulfurique obtenu par les procédés de contact entre l'air et l'acide sulfureux, ce dernier gaz devant être purifié d'une façon absolue avant son introduction dans les appareils où prend naissance l'acide sulfurique. Malheureusement ce genre d'acide est encore trop peu répandu en France, où son prix est plus élevé que celui de l'acide sulfurique des chambres de plomb.

Si l'on détermine par le calcul la teneur tolérable en arsenic des métaux et des acides, dont la réaction peut dégager de l'hydrogène arsénié, on trouve les quantités suivantes :



- 1 milligr. 77 par kilogramme pour le plomb ;
- 5 milligr. 56 par kilogramme pour le zinc ;
- 6 milligr. 57 par kilogramme pour le fer ;
- 1 milligr. 68 par kilogramme pour l'acide chlorhydrique à 20 ou 22° B ;
- 2 milligr. 51 par kilogramme pour l'acide sulfurique à 53° B ;
- 2 milligr. 92 par kilogramme pour l'acide sulfurique à 60° B ;
- 3 milligr. 75 par kilogramme pour l'acide sulfurique à 66° B.

Quand l'arsenic est contenu à la fois dans les acides et dans les métaux, on ne peut établir une limite commune à ces deux agents ; mais en général la présence de l'arsenic se limite aux acides ; elle est plus rare dans les métaux.

Nous croyons peu à l'efficacité pratique des moyens proposés pour priver l'hydrogène de l'hydrogène arsénié qui peut le souiller, par l'emploi de barboteurs à sels d'argent, de cuivre ou de mercure dont le prix de revient est beaucoup trop élevé.

Quant aux industries où la matière première mise en œuvre est forcément arsénifère, c'est par l'exécution de l'opération en vase clos, par une ventilation énergique et par l'emploi d'une méthode révélatrice des traces d'hydrogène arsénié dans l'atmosphère qu'il y a lieu d'assurer la prophylaxie des accidents à redouter de la part de ce gaz.

### III

Les principales réactions chimiques de l'hydrogène arsénié découlent de ses propriétés réductrices et de la formation d'arséniures plus ou moins colorés ; mais la plupart de ces propriétés sont communes à ce gaz et à d'autres hydrures : hydrogènes autimonié, phosphoré, sulfuré, susceptibles, eux aussi, de donner aux divers sels métalliques, des réactions colorées qui pourraient être confondues avec celles de l'hydrogène arsénié, surtout quand ces gaz se trouvent à l'état de traces.

Cette confusion est d'autant plus facile que les acides et les métaux, agents ordinaires de la production de l'hydrogène arsénié, comme impureté industrielle, peuvent aussi donner naissance à quelques-uns des autres hydrures que nous venons de citer. Il convenait donc, pour déceler l'hydrogène arsénié, de trouver une propriété distinctive de ces autres gaz qui permit d'isoler l'hydrogène arsénié pour pouvoir caractériser ce dernier après son isolement.

Nous nous sommes finalement arrêtés à une réaction

signalée, il y a quelques années, par Dowzard (1) dans un tout autre but. Cet auteur avait constaté qu'une solution à 15 pour 100 de chlorure cuivreux dans l'acide chlorhydrique absorbe les hydrogènes sulfuré, phosphoré et antimoné, à l'exclusion de l'hydrogène arsénié ; ce dernier, une fois séparé de ces congénères, peut être décelé par un papier au chlorure mercurique, préparé par trempage dans une solution de 5 pour 100, et qui prend une couleur jaune en présence du gaz arsénié. En se basant sur ces réactions on pouvait espérer déceler l'hydrogène arsénié à l'exclusion des autres gaz, beaucoup moins toxiques d'ailleurs, qui peuvent l'accompagner. Il suffirait de faire passer l'air suspect, appelé par un système quelconque d'aspiration, dans un tube absorbant renfermant la solution cuivreuse chlorhydrique convenable destinée à retenir les gaz autres que l'hydrogène arsénié (le tube de M. A. Gautier dans lequel le gaz à laver doit parcourir une très grande longueur de tube et qui réalise un contact prolongé et aussi parfait que possible entre le gaz et le réactif, donne toute satisfaction à ce sujet) ; de là, l'air passe dans un tube en U dont la première branche est garnie de coton de verre qui prévient les entraînements mécaniques du réactif précédent et dont l'autre branche renferme, suspendue par un fil de platine à un bouchon, une feuille de papier mercurique qui doit jaunir sous l'influence de l'hydrogène arsénié ; enfin l'air se rend à l'aspirateur.

Il convient, bien entendu, de régler le jeu de cet aspirateur de façon que l'air ne passe que lentement dans l'appareil et qu'il puisse y subir l'effet dissolvant de la solution qui y est contenue et y produire les réactions auxquelles il doit donner naissance.

Une expérience à blanc, exécutée en aspirant dans le système indiqué ci-dessus de l'air ordinaire ne renfermant pas d'hydrogène arsénié, nous a montré, même en prolongeant l'aspiration pendant plusieurs heures, que le papier au chlorure mercurique n'accusait aucune coloration et n'indiquait pas d'une façon erronée la présence du gaz arsénié.

Pour vérifier la sensibilité et la sûreté de cette méthode, nous avons préparé un certain nombre d'atmosphères artificiellement mélangées d'une proportion déterminée d'hydrogène arsénié par le moyen du mode opératoire indiqué dans le premier paragraphe et, après avoir attendu plusieurs heures pour que la diffusion du gaz toxique soit aussi com-

(1) *Journ. Chem. Soc.*, t. LXXV, p. 715, 1901.



plète que possible, nous avons fait passer ces divers échantillons d'air pollué dans le système préconisé. Nous avons opéré successivement avec des atmosphères renfermant : 1, 0,1, 0,086, 0,042, 0,021, 0,010 pour 1.000 d'hydrogène arsénié en volume et dans tous les cas, nous avons toujours obtenu un jaunissement très net du papier mercurique. La réaction se montre donc très sensible, puisqu'elle permet de reconnaître des traces d'hydrogène arsénié, s'élevant à moins de 1/100.000 de l'atmosphère, proportion qui peut être admise comme dose minime nocive.

Le prix de revient de cet appareil, de cet hydrarsénioscope, est assez modique et son maniement est assez facile pour mettre à la portée de tous les industriels cette méthode de dépistage chimique de l'hydrogène arsénié.

Une autre méthode de dépistage du même gaz, celle-ci d'ordre physiologique, s'offre également à nous.

La sensibilité des oiseaux vis-à-vis de l'hydrogène arsénié est tellement excessive, ainsi que nous l'avons établi, que l'industriel aura toujours la ressource de placer dans l'atelier à titre d'indicateur de sûreté, un certain nombre d'oiseaux de volière ; ceux-ci se trouveraient atteints par des doses d'hydrogène arsénié, de beaucoup inférieures à celles qui peuvent exercer sur l'homme une action nocive. L'oiseau peut jouer vis-à-vis de l'hydrogène arsénié le même rôle de révélateur qu'il est susceptible de jouer vis-à-vis de l'oxyde de carbone.

Le dépistage chimique ou physiologique de l'hydrogène arsénié, la vérification d'une teneur limite en arsenic des matières mises en œuvre, doivent suffire à assurer, dans tous les cas, la prophylaxie des accidents professionnels imputables à ce gaz dans les diverses industries.

## Production et emploi de l'essence de térébenthine

*The Oil and Colour trades Journal*, n° 445, p. 1272)

Comme l'essence de térébenthine est une matière première très importante pour bon nombre d'industries anglaises, les négociants et industriels de ce pays ont été amenés à rechercher de nouvelles sources d'approvisionnement et spécialement dans les pays anglais. Les « autorités » de l'Institut impérial

ont préparé une statistique générale concernant la production actuelle de l'essence de térébenthine en attirant spécialement l'attention sur les contrées anglaises ou étrangères dans lesquelles une extension de production peut être envisagée.

### Etats-Unis d'Amérique

La térébenthine américaine est le produit de deux variétés spéciales de pins, le « Swamp pine (*Pinus palustris*) et le « Loblolly or Rosemary pine » (*Pinus taeda*) qui existent en grande quantité dans les Carolines du Nord et du Sud, la Géorgie et l'Alabama. Les forêts de pins de Caroline et de Géorgie s'étant épuisées l'industrie de la térébenthine a été graduellement transférée en Floride. Il est difficile d'avoir des données exactes sur la production de la térébenthine aux Etats-Unis mais voici les exportations des cinq dernières années : (Voir page 172).

La plus forte partie de la térébenthine consommée en Angleterre étant importée des Etats-Unis, la limitation artificielle de la production de térébenthine, dont il est question dans ce dernier pays, serait donc d'une grosse importance pour les consommateurs anglais.

### France

L'essence de térébenthine française ou de Bordeaux provient d'une variété spéciale de pins (*Pinus maritima*) dont il existe de grandes forêts dans le sud et le sud-ouest de la France, surtout dans le département des Landes dans lequel de vastes étendues de terrain ont été plantées de *Pinus maritima* dans le but d'améliorer le climat et le sol qui souffraient du manque d'eau. Elle diffère par certaines de ses propriétés physiques de l'essence de térébenthine américaine mais est également utilisable pour les divers emplois. On ne peut fournir de données exactes (1) sur la production de la térébenthine en France mais il est certain que la plus grande partie en est consommée dans le pays.

L'exportation totale française se montait en 1904 à 118.100 cwt. Les importations de France en Angleterre ont été :

	1901	1902	1903	1904	1905
Quantité (en cwt) (2)	2.748	5.298	14.816	9.150	28.154
Valeur (en £) . . .	3.321	8.150	27.711	17.591	56.521

(1) D'après M. Samanos la production maxima française est de 22 à 24 millions de kilogs et la consommation intérieure de 12 à 13 millions.

(2) Le cwt (hundred-weight) vaut 50 kgs 78.



## Exportations de térébenthine américaine

	1901	1902	1903	1904	1905
Quantités (en gallons) . . . . .	20.240.851	19.177.788	16.378.787	17.202.808	15.894.813
Valeur (en dollars) . . . . .	7.715.029	7.431.248	8.014.322	9.446.155	8.902.101

Un gallon vaut 4,54 litres.

Les autres produits de cette industrie exportés par les Etats-Unis ont été :

	1902	1903	1904	1905	
				Quantités	Valeur en dollars
Résine (en barils) . . . . .	2.535.962	2.396.498	2.585.108	2.310 275	7.069.084
Goudron (en barils). . . . .	23.236	18.622	15.644	20.291	60.520
Térébenthine et brai (en barils) . . . . .	18.370	15.972	13.177	24.971	74.938
Essence de térébenthine (en gallons). . . . .	19.177.788	16.378.787	17.202.808	15.894.813	8.902.101
				Total.	16.106.640

Sur l'essence de térébenthine exportée en 1905 :  
 43,1 0/0 ont été en Angleterre  
 14,5 — Belgique  
 14,1 — Allemagne.

Sur les autres produits :  
 24,3 0/0 étaient pour l'Angleterre  
 28,1 0/0 pour l'Allemagne.

## Russie

La source de térébenthine en Russie est le *Pinus sylvestris* que l'on rencontre plus particulièrement dans les provinces riveraines de la mer Blanche. L'essence obtenue est toutefois inférieure aux deux précédentes, elle offre une odeur spéciale, devient brune par exposition à l'air et abandonne un résidu considérable quand on la volatilise. Elle n'est par suite pas applicable à tous les usages et vaut moins cher que les deux autres variétés que l'on rencontre dans le commerce (1).

L'Angleterre a importé de Russie les quantités suivantes d'essence de térébenthine :

	1901	1902	1903	1904	1905
Quantités (en cwt). . . . .	21.956	27.875	56.304	32.709	68.754
Valeur (en £) . . . . .	19.882	24.249	60.155	58.147	67.417

(1) D'après un rapport consulaire américain la méthode d'extraction est souvent primitive : les tronçons de pins sont placés dans des tranchées creusées dans le sol et munies d'un fond en tôle sous lequel on fait du feu pour distiller la térébenthine. La térébenthine récoltée dans des réservoirs est conduite au moyen de tuyaux à une place où on fait la mise en barils, après quoi on l'expédie à la ville la plus proche pour être vendue.

La térébenthine brute n'est pas négociée à l'endroit de production et les produits obtenus forment trois catégories qui sont vendues au poids.

(D'intéressants détails ont été publiés sur l'état de cette industrie en Russie dans le *Messenger des Finances*, rendant compte des études faites par le professeur A. A. Orchinnikoff de l'Université de Kazan).

Il faut toutefois ajouter que le produit russe quand il n'est

## Autriche

Une petite quantité d'essence de térébenthine est produite dans les forêts du Tyrol autrichien, mais étant insuffisante pour répondre à la demande, une forte quantité est importée des Etats-Unis. La source de la térébenthine est en Autriche le « Corsi corsini » (*Pinus laricio*) incisé principalement dans le voisinage de Voeslau.

## Inde

Si on remonte à 1884, le gouvernement indien envisageait la possibilité de produire l'essence de térébenthine dans les provinces du Nord-Ouest en quantité suffisante pour satisfaire aux besoins du marché indien, mais en présence de nombreuses demandes des dernières années il s'occupa de développer cette production.

Les arbres pouvant donner de la térébenthine sont

pas redistillés en Russie l'est le plus souvent en Angleterre. D'après certains techniciens, après cette opération la térébenthine est au moins égale à la térébenthine américaine comme densité, points d'inflammabilité et d'ébullition, pouvoir rotatoire, etc. Au point de vue des applications et selon eux elle s'évapore rapidement, possède un grand pouvoir oxydant et par évaporation abandonne même un plus faible résidu que la térébenthine américaine. D'autres spécialistes parmi les plus compétents affirment au contraire que, même après redistillation, la térébenthine russe est encore très défectueuse surtout au point de vue de l'odeur, ce qui restreint les cas où on peut en faire usage.



nombreux aux Indes mais nous mentionnerons seulement ici ceux qui offrent un intérêt commercial.

Le *Pinus girardiana*, Wall, est de grandeur moyenne et rencontré principalement dans le nord-ouest de l'Himalaya et le Garwhal, généralement à une altitude de 6.000 à 12.000 pieds. Selon divers rapports il donne une abondante récolte de fine térébenthine.

Le *Pinus Kahsia*, Royle, un des principaux pins indiens existe en notable quantité dans les montagnes de Khasia à Chittagong et les collines de Burma à une hauteur de 3.000 à 7.000 pieds. La térébenthine qu'on en obtient a été examinée à l'Institut impérial en 1896 par le professeur Armstrong qui en a fait un rapport favorable.

Le *Pinus longifolia* ou « pin à longues feuilles » qui est le plus important pin indien au point de vue envisagé ici, pousse en nombreuses agglomérations principalement sur les pentes arides de l'Himalaya. Dans le nord-ouest de l'Inde (inclus Kahsmir et les Etats indigènes) il couvre une étendue de 2.000 à 4.000 milles carrés et sa térébenthine est bien plus abondamment extraite et employée que celle des autres conifères de l'Himalaya. Elle est de bonne qualité mais a une tendance à foncer en couleur et laisse un résidu abondant à la distillation. Ces inconvénients sont probablement dus à une préparation défectueuse à laquelle il doit être possible de remédier.

Le seul autre pin indien important est le *Pinus Merkusi* des Etats de Shan, Martaban et Upper Tenasserim ; bien que la térébenthine qu'on peut en extraire revienne cher à cause du faible rendement en qualité convenable, il ne fait pas de doute que la superficie cultivée ne puisse être notablement augmentée.

L'industrie de la térébenthine aux Indes existe seulement dans des conditions un peu plus importantes que l'expérimentation, partout l'huile de térébenthine et la résine ont été produites sur une petite échelle depuis peu d'années. Elle est limitée aux forêts de pins de l'Himalaya dans les Provinces Unies et le Punjab et la première distillerie a été élevée en 1888 à Dehra Dun dans les Provinces Unies près de l'Ecole forestière impériale. Par malheur la factorerie de Dehra Dun est située environ à cent milles de la forêt et la térébenthine brute doit être transportée sur une distance semblable sur des chariots indigènes ou transports animaux. Dans l'occurrence elle provient du *Pinus longifolia* (Chil pine) principalement de Jaunsar et les forêts affermées de

Jehri Garwhal à Daragadh, Winur, Obra, Sangarred, etc.

Les arbres sont incisés de bonne heure après les pluies en octobre, des coupures ou éclats étant pratiqués dans les troncs, l'huile résineuse qui coule est recueillie à la base dans des récipients. La distillation en est effectuée toute l'année.

Les chiffres ci-dessous donnent une idée du chiffre de térébenthine brute recueillie par année :

1900/1901.	. . .	1.701 maunds (1)
1901/1902.	. . .	1.628 »
1902/1903.	. . .	1.602 »

La distillation de la térébenthine brute produit :  
72 à 77 0/0 de résine,  
14 à 18 0/0 d'essence de térébenthine.

Jusqu'à ces quatre dernières années la factorerie de Dehra Dun a donné des bénéfices mais depuis elle a donné une petite perte par suite de la chute de prix de la résine (colophane) tombée de 5,2 roupies le maunds à 2,7. En vue de faciliter le transit et l'abaissement des frais de transports on a pris des dispositions en 1895 pour l'introduction de l'industrie de distillation de la résine à Nani Thal qui offre l'avantage d'être près du chemin de fer.

En 1900-1901 la manufacture fonctionna avec succès ; les prix obtenus par l'essence de térébenthine et la colophane furent égaux à ceux des articles importés et employés sans difficulté. Dans cette année plus de 2.200 arbres furent incisés et 1.450 maunds d'oléo-résine recueillis donnant 1.600 gallons d'essence térébenthine et 817 maunds de colophane.

L'année suivante le développement s'accrut encore et en 1902-1903 on incisa 43.000 arbres et distilla 3.000 maunds de térébenthine brute. Le bénéfice résultant fut estimé à 4.500 roupies environ.

Une troisième factorerie fut établie à Nanpur (division de Punjab) en 1899, mais on n'a pas de données suffisantes sur sa production. La fourniture annuelle en térébenthine brute que peut facilement fournir cette distillerie est évaluée à 10.000 maunds et cette quantité doit donner 15.000 gallons d'essence et 7.500 maunds de colophane. Environ 1.200 maunds de térébenthine brute ont été récoltés en 1900 dans le district de Kangra. Des réductions dans les transports ont été obtenues des chemins de fer régionaux et ces concessions ont permis le transport à des distances aussi éloignées des ports de mer.

Actuellement l'Inde est dépendante des Etats-Unis.

(1) Le maund vaut 82,6 livres (de 453 grammes 59).



pour répondre à ses besoins si importants en essence de térébenthine, mais si l'industrie y était solidement établie dans les forêts de pins des provinces du Nord elle constituerait une source de profits sérieux pour le marché intérieur qui serait facilement approvisionné.

L'essence de térébenthine indienne paraît bien satisfaire aux besoins locaux et s'emploie pour les besoins médicaux et les usages militaires, dans les compagnies de chemins de fer et les fabriques de couleurs et vernis de l'Inde. Jusqu'à ce que la production soit augmentée de façon considérable et perfectionnée au point de vue prix de revient elle ne peut être concurrente de l'essence américaine sur les marchés européens. Des échantillons de résine et térébenthine indienne préparées avec la térébenthine brute du *Pinus longifolia* sont à l'examen au département scientifique et technique de l'Institut impérial en vue de déterminer leur valeur commerciale et étudier les procédés permettant de les adapter aux exigences des marchés européens.

#### Honduras britannique

Vers la fin de 1904 le gouvernement de ce pays a accepté une offre américaine de payer un cent chaque pour le privilège d'inciser 12.500.000 pins en vue d'extraire la térébenthine. Cette concession est faite pour 36 ans et les produits récoltés exempts de droits de douane. Environ un tiers de la colonie est occupé par des pins appartenant pour la plupart à la classe du *Pinus cubensis*. On n'est pas fixé sur le rendement en térébenthine que donne cette variété de pins ainsi que sur la quantité de l'essence qu'on en obtient.

#### Substituts de térébenthine

La pénurie relative d'essence de térébenthine américaine de ces dernières années a attiré l'attention des consommateurs sur la question des « Substituts » et il en existe déjà un bon nombre sur le marché. Quoique beaucoup d'entre eux donnent de bons résultats et puissent être employés pour certaines applications où l'on se sert de térébenthine, leur introduction n'a eu que peu d'effet sur le prix du produit naturel. Dans la plupart des cas ces substituts ne contiennent pas du tout d'essence de térébenthine mais des mélanges de fractionnement, judicieusement choisis, de pétroles, goudron de gaz d'eau, ou hydrocarbures de goudron de houille, ayant approximativement la même densité et le même point d'ébullition que l'huile réelle. D'autres sont préparés avec des pétroles d'éclairage spéciaux

ou naphte de schiste avec addition d'essence de térébenthine russe en petite proportion pour donner l'odeur typique. L'essence de résine, qui résulte de la distillation et décomposition de la colophane, entre largement dans la composition des substituts de térébenthine. Ce produit est limpide et incolore comme l'eau et possède une odeur propre et caractéristique de terpène.

Généralement il est plus dense que l'essence de térébenthine. On ne peut toutefois faire entrer dans la composition des substituts de térébenthine que l'essence de résine parfaitement rectifiée car les fractions ayant un faible degré contiennent de l'huile de résine dont la présence exerce une influence nuisible sur les propriétés de dessiccation. Indépendamment des substituts artificiels de térébenthine il s'est développé, principalement dans le Minnesota du Nord une nouvelle industrie en vue de produire un substitut spécial de térébenthine, par distillation de tronçons d'arbres jusqu'à présent sans valeur commerciale. Le traitement dure cinq jours et le produit diffère, paraît-il, considérablement de l'essence ordinaire du commerce, à cause de l'odeur plutôt désagréable et d'une faible acidité. Ces inconvénients ont tout d'abord empêché la généralisation de son emploi mais des expériences ultérieures auraient montré que l'application en est possible pour certains usages en place de la vraie essence. On dit que la production mensuelle de cette industrie est déjà de 30 barils de térébenthine, 50 barils de goudron, et 30 barils d'huile de goudron.

#### Débouchés de la térébenthine et de la résine

Les débouchés commerciaux de l'essence de térébenthine sont nombreux mais le plus important est comme dissolvant des résines dans les manufactures de vernis et comme agent de dilution pour la fabrication de couleurs à peindre. Ses propriétés de solvant lui donnent aussi de la valeur comme agent de purification et on l'emploie en médecine, dans les fabriques de ciments, de caoutchouc et bon nombre d'usages analogues. L'essence de térébenthine russe, qui ne convient pas si bien pour les débouchés sus indiqués sert dans la préparation de certains désinfectants.

La colophane sert principalement dans la fabrication de savons jaunes de ménage à bon marché ainsi que pour la préparation de vernis bon marché. Par distillation on en obtient l'huile de résine



employée pour les agents d'éclairage et des quantités importantes servent à produire des résinates métalliques appliqués actuellement pour de nombreux usages techniques.

L. P.

## LA FABRICATION DU DRAP DE TROUPE

Il existe à Villeneuve (Hérault) une manufacture de drap très probablement unique en son genre : entourée d'un domaine de plus de 600 hectares, elle occupe à elle seule la totalité du territoire d'une commune française, et son propriétaire, M. Jules Maistre, qui est à la fois industriel et agriculteur, dirige sa double exploitation de façon à ce que l'industrie et l'agriculture s'y prêtent un mutuel appui.

L'usine, outillée pour une fabrication annuelle possible de 180.000 à 190.000 mètres de drap, n'en fabrique guère que 110.000 à 120.000 mètres : elle occupe 154 ouvriers, des apprentis et des manœuvres détachés occasionnellement du personnel agricole et qui assurent l'exécution du gros œuvre, manipulations à l'intérieur de l'usine, camionnage des laines à l'arrivée, expédition des produits manufacturés.

Les laines sont reçues en suint :

Les fibres animales à l'état brut sont impropres à la teinture, en raison des substances résineuses, grasses ou cireuses qui les accompagnent, et qui, pour la laine, portent le nom général de suint. L'altérabilité des fibres laineuses sous l'influence des agents chimiques pouvant servir au dégraissage demande une grande attention dans le choix de ces derniers. Il ne peut pas être question, comme pour le nettoyage des fibres végétales, d'alcali caustique ni de chaux : c'est uniquement par des immersions dans des bains savonneux ou dans des solutions de cristaux de soude, immersions fréquemment répétées et accompagnées de brassages énergiques que la laine peut être débarrassée de ses impuretés.

Telle qu'on la prend sur le dos du mouton, la laine surge ou laine en suint est extrêmement impure. Outre les matières étrangères, argile, sable, débris végétaux de toute nature dont elle est toujours souillée, elle contient une matière colorante fauve, et de plus une proportion considérable de suint, substance, grasse, onctueuse, à odeur forte qui est le produit de l'exsudation du mouton, plus ou moins modifié par les agents extérieurs (100 kilos de laine brute

donnent 35 kilos de laine lavée et séchée, et, après teinture et séchage, 32 kilos de laine ouvrable.

Vauquelin (Expériences sur le suint, *Ann. de chim.*, t. LXVII) montre que l'eau avec laquelle on a lavé la laine, une fois filtrée et évaporée, fournit un extrait brun, d'une saveur âcre, salée et amère, sa dissolution est coagulée par les acides qui en séparent une substance grasse, insoluble dans l'eau. La graisse se trouverait combinée à la potasse à l'état d'un véritable savon animal et le suint contiendrait un excès de potasse et un excès de matières grasses libres de toutes combinaisons, en telle sorte que lorsqu'on immerge dans de l'eau de la laine en suint, la matière savonneuse, le carbonate de potasse excédant et quelques autres sels s'y dissolvent. Une partie de la substance grasse non combinée à l'alcali est entraînée en suspension dans l'eau de lavage. Chevreul (15 octobre 1828 et surtout 26 septembre 1837) signale dans le suint 29 substances diverses :  $H^2O$ ,  $AzH^3$ ,  $CO^2$ , arôme des bergeries, arôme Y, acide phocénique, acide volatil X, stéarérine, élaïérine, principe immédiat gras, cristallisable à la limite des acides, stéarérate de potasse, élaïérate de potasse, phocénate de potasse, sel potassique de l'acide volatil X, acide incolore cristallisable, acide orangé incristallisable, acide azoto-sulfuré brun (ces trois derniers unis à la potasse dans le liquide brun), matière azoto-sulfurée insoluble dans l'eau, carbonate de potasse, sulfate de potasse, silicate de potasse, chlorure de potassium, ixalate de chaux, phosphate de chaux, phosphate ammoniacal magnésien, carbonate de chaux, oxyde de fer, oxyde de manganèse, oxyde de cuivre.

En 1847, Evrard et en 1859 et 1863, Maumené et Rogelet, frappés par ce fait que le suint contient une très forte proportion de potasse, réalisèrent pratiquement l'utilisation des eaux de dessuintage des laines comme source de potasse pure (*Bull. de la Soc. chim.*, nouv. série, t. IV, p. 472). Le suint est neutre. Son alcalinité apparente est due à la production de carbonate d'ammoniaque par suite d'une fermentation putride. La base des sels qu'il contient est la potasse (avec une infime proportion de chaux et de magnésie). La soude en est totalement absente. Le mélange de sels de potasse qui constitue la partie soluble du suint laisse, par la calcination, du carbonate de potasse exempt de soude et mêlé seulement de chlorure de potassium, de sulfate de potasse, de silico-aluminate de potasse, de phosphate de potasse, d'un peu de chaux, de magnésie, d'oxyde de fer et de manganèse. On donne le nom de suintate brut au



mélange des sels de la partie soluble du suint et celui de suintine au mélange d'élaiérine et stéarine. On peut admettre que 100 parties de laine moyenne laissent 13 à 18 parties de suintate sec. C'est donc, pour une toison de 5 kilos, 0,8 de suintate sec. On a, en supprimant totalement la terre mécaniquement retenue par les fibres laineuses 0/0 : laine pure 46 ; élaiérine ou stéarine, 10 ; suintate sec, 22 ; humidité, 22 ; la calcination du suintate donne au poids moyen de salin 52 0/0 ; la composition type de ce salin est : carbonate de potassium, 86,78 ; chlorure de potassium, 6,18 ; sulfate de potassium, 2,83 ; Si, Al,  $P_2O_5$ ,  $Ca(OH)_2$ ,  $Mg(OH)_2$ , KOH, oxydes divers de Fe, Mg, Cu = 4,21.

Les opérations de dessuintage ou dégraissage sont opérées d'abord par un lavage à l'eau dans des cuves ; le suint dissout s'y accumule peu à peu : ce qui vient d'être dit de sa composition montre qu'il renferme une forte proportion de savons et de corps gras ; le dégraissage est donc facilité par le suint dissous lui-même. Puis le nettoyage est continué par des lavages effectués généralement par des machines Léviathan à grande action qui permettent de traiter à la fois de grandes quantités de laine ; on obtient de bons résultats en employant l'eau chaude savonneuse, ou, comme dans certaines usines, une solution de sulfoline (brevet Maistre et M. Campagne), produit chimique complexe transformant le suint en un savon soluble. Ce procédé à la sulfoline est proche parent du procédé Léonard Schwartz, qui emploie la soude caustique pour précipiter les terres alcalines et dissoudre les acides gras. Le dégraissage une fois terminé est parachevé par des rinçages prolongés sous courant d'eau froide. Les eaux de dessuintage sont le plus souvent perdues, ou, parfois, très sommairement utilisées à l'épandage dans des terrains consacrés à la culture des céréales. Evidemment, une partie des principes fertilisants qu'elles contiennent est ainsi appliquée à l'amélioration du sol ; mais c'est là une utilisation très insuffisante. Soit en effet une des usines que j'ai visitées en détail et qui fabrique 110.000 kilos en moyenne de drap par an. On sait que 100 kilos de laine brute produisent 32 kilos de laine ouvrable et les données expérimentales courantes montrant qu'un kilo de laine donne 1 mètre de drap, 110.000 mètres sont donc produits par  $\frac{100 \times 110.000}{32} = 343.750$  kilos de laine brute. Comme 5 kilos de laine brute fournissent 0 kg. 80 de suintate sec, on voit qu'il est annuellement produit au dessuintage :

$$\frac{0,80 \times 343.750}{5} = 55.000 \text{ kilos de suintate brut}$$

qui pourraient être facilement obtenus. Il suffirait pour cela d'évaporer dans des bassins analogues à ceux des marais salins toute l'eau de dessuintage : la calcination du suintate fournirait 52 0/0 de son poids du salin dont la composition a été donnée, et qui constitue un excellent engrais potassique dont l'emploi pour la culture des céréales et des plantes fourragères donnerait des résultats économiques brillants. Les eaux de dessuintage pourraient être mieux utilisées encore en poursuivant la récupération des savons de lavage et des savons solubles à base de suint ou en préparant des savons potassiques extraits de la partie insoluble du suint et qui seraient appliqués avec fruit aux opérations de foulonnage.

Après le dégraissage, la laine va au séchage qui peut être opéré à l'air libre et au soleil en été, au séchoir mécanique à air chaud en hiver : de là, elle est envoyée à la teinture. La manufacture de Ville-neuvette fabrique des étoffes de laine très variées : draps de troupes de diverses sortes (ordinaires pour harnachement et pour soldats, mi-fins pour sous-officiers, fins pour rengagés, très fins pour officiers), des draps pour lycées, collèges, pensionnats, établissements hospitaliers, congrégations, des draps pour ameublement et capitonnage (compagnies de chemin de fer, tramway, omnibus et navigation), flanelles et molletons, d'où nécessité de teintures différentes, en blanc, noir, rouge, brun et bleu.

La laine à décolorer et à blanchir ne peut pas être traitée par les procédés actifs qu'on emploie pour le blanchiment des fibres végétales. Le chlore et les chlorures métalliques, les permanganates, etc., sont absolument proscrits. Cl est remplacé par  $So^2$  qui, d'ailleurs, ne détruit pas les matières colorantes, mais se combine avec elles en donnant naissance à des composés solubles dans  $H_2O$  et dans les alcalis (travaux de Leuchs). Par l'action de  $So^2$ , on arrive à produire un blanc assez pur pour les besoins de la vente : elle ne doit, d'ailleurs, pas être prolongée outre mesure, sous peine de déterminer la formation d'une coloration fixe jaunâtre. L'opération est faite dans des chambres disposées de façon à pouvoir être hermétiquement fermées : leur partie supérieure est munie d'une ouverture destinée à laisser échapper l'air et l'Az, et leur partie inférieure d'une autre ouverture qui livrera passage au S destiné à produire  $So^2$  par sa combustion. Leur plafond est disposé en voûte demi-sphérique pour que les vapeurs condensées coulent le long de leur paroi et



ne viennent pas tomber sur la laine. Au début de l'opération, la laine est étalée sur des perches : une toile disposée en dessous d'elle tamisera les vapeurs sulfureuses dont le contact immédiat avec la fibre ne serait pas sans inconvénient. Le soufre est introduit par l'ouverture inférieure et allumé : puis les portes sont soigneusement fermées.

La teinture consiste, non en une application superficielle de couleur, mais en une imprégnation aussi complète et aussi profonde que possible de la matière colorante dans le corps de la fibre, imprégnation suivie de fixation opérée soit mécaniquement, soit par action chimique. On voit que, pour fixer une couleur, il faut tout d'abord l'amener à l'état de solution. Si elle est insoluble dans l'eau, il faut trouver un artifice pour la dissoudre (alcools, alcalis, acides, sels, etc.) ou encore, comme pour l'indigo, ramener par l'intervention de réducteurs le produit initial à l'état de substance hydrogénée incolore, soluble dans les alcalis. Il y a alors fixation par affinité capillaire (Chevreul) ; la fibre ayant pour le colorant une affinité spéciale supérieure à celle du dissolvant, attire à elle la matière colorante et la fixe, appauvrissant graduellement le bain de teinture, tout en laissant une très grande partie du liquide initial. Si l'on plonge la fibre laineuse dans un bain d'indigotate de chaux, celle-ci le décompose, attirant à elle l'indigo blanc qu'elle fixe dans ses pores et qui y reste retenu mécaniquement après son oxydation. Si, au contraire, la fibre a, pour le colorant, moins d'affinité que n'en a le dissolvant, il faut déplacer le composé insoluble par un artifice convenable. Ce déplacement une fois opéré, l'affinité capillaire de la fibre agit pour fixer sur soi la couleur et la retenir mécaniquement dans ses pores. Lorsque la matière colorante est soluble (acide sulfindigotique, divers coloris de l'aniline, acide picrique, éosine), la fibre de laine la précipite de ses dissolutions et la fixe énergiquement. La porosité n'est pas la seule cause du phénomène : il se produit entre la fibre et le colorant une combinaison chimique spéciale en raison de laquelle le pigment est attiré et fixé.

Ce qui vient d'être dit montre que la teinture des textiles d'origine animale et spécialement de la laine doit être ramenée à deux types principaux :

a) Pigment insoluble *per se* ; l'imprégnation en solution et le déplacement en présence de la fibre l'amène à pénétrer les pores, à y être retenu et à s'y incorporer intimement d'une manière stable.

b) Pigment soluble ; combinaison colorée plus ou moins fixe avec la fibre.

Dans le cas de pigment soluble à affinité faible pour la fibre, l'artifice de teinture le plus simple et le plus fréquemment employé consiste à imprégner d'abord la fibre d'une substance insoluble qui, faisant corps avec elle et capable de se combiner avec le pigment, fixera celui-ci de façon définitive. C'est l'opération du mordantage.

La manufacture de Villeneuve ne s'occupe que de la teinture des laines en flocons et jamais de celle des tissus. Son outillage est donc établi en prévision du travail qu'elle a à effectuer. Elle teint en bleu, en rouge et en noir, chacune de ces couleurs étant d'intensité diverse selon les tissus à livrer et leurs différents usages. Elle emploie comme matières colorantes principales l'indigo, la garance et le campêche, et accessoirement les substances tinctoriales courantes.

(A suivre).

## REVUE

### DES PÉRIODIQUES FRANÇAIS & ÉTRANGERS

**Etude sur le sabak de la Haute-Egypte**, par M. R. ROCHE (*Bulletin de l'Association des chimistes en sucrerie et distillerie*, mai 1907, p. 1533).

Le sabak est le résidu des anciennes habitations arabes. Il résulte de l'accumulation lente de tous les débris de la vie des hommes et des animaux. On le trouve en couches variant de couleurs.

On utilise le sabak comme engrais de couverture, mais l'auteur recommande de l'employer de préférence comme le fumier de ferme, au moment des labours.

Les analyses de 40 échantillons ont donné :

	Maximum	Minimum	Moyenne
Potasse K <sup>2</sup> O 0/0 . . .	1,98	0,80	1,06
Acide phosphorique P <sup>2</sup> O <sup>5</sup> 0/0 . . .	0,74	0,57	0,65
Azote total 0/0 . . .	0,95	0,31	0,44
Azote nitrique 0/0 . . .	0,33	"	0,18

Les caractères physiques sont analogues à ceux de la terre sèche :

Humidité . . . . .	3,70 0/0
Calcaire . . . . .	4,10 "
Sable . . . . .	82,50 "
Argile . . . . .	3,20 "
Humus . . . . .	3,25 "

L'analyse de la partie soluble dans l'acide nitrique a donné les résultats suivants :



CaO . . . . .	2,93 0/0
MgO . . . . .	1,75 »
Fe <sup>2</sup> O <sup>3</sup> . . . . .	4,88 »
Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup> . . . . .	2,70 »
SO <sup>3</sup> . . . . .	0,60 »
MnO . . . . .	0,75 »
Cl. . . . .	0,35 »

L'azote se répartit ainsi :

Azote organique . . . . .	0,390 0/0
Azote ammoniacal . . . . .	0,034 »
Azote nitrique . . . . .	0,180 »

L'humus séparé par la méthode de Schœsing :

Matière organique proprement dite . . . . .	85,5 0/0 d'humus
Matière minérale . . . . .	14,5 »

La partie du sabak soluble dans l'eau représente 3,6 0/0 et elle renferme :

Cl. . . . .	0,40
SO <sup>3</sup> . . . . .	0,35
K <sup>2</sup> O . . . . .	0,26
P <sup>2</sup> O <sup>5</sup> . . . . .	0,005
NO <sup>3</sup> Na . . . . .	1,34

En résumé, le sabak correspond à 2 0/0 de son poids en sulfate de potasse, 5,1 de superphosphate, 2,1 de sulfate d'ammoniaque et 1 à 2 de nitrate de soude.

C'est donc un engrais de valeur théorique certaine, d'autant mieux qu'il contient de l'humus tout formé en abondance.

Ch. C.

**Recherche du chrome à l'aide de l'eau oxygénée,**  
par M. DENIGÈS (*Annales de chimie analytique*, juin 1907, p. 2115).

On prend quelques cc. de la solution à essayer et on ajoute une goutte à 2 cc. d'eau oxygénée, selon son titre. Le mélange final est additionné de son volume d'acide acétique crist. La coloration bleue, plus ou moins intense, indique un chromate ou un bichromate.

Pour les sels de chrome, on opère de même, mais on ajoute ensuite quelques gouttes de lessive des savonniers ; le mélange prend une coloration orangée virant lentement au jaune clair. Si la nuance est jaune verdâtre, il faut ajouter encore de l'eau oxygénée et terminer à l'acide acétique comme plus haut.

Ch. C.

**Sur les dérivés cyanés bleus du fer et la cause de leur couleur,** par K. HOFFMANN et E. RESENSCHECK (*Bull. Soc. Chim.*, 4<sup>e</sup> s., t. II, 1907, p. 519).

En ajoutant une solution de sulfate ferreux (24 gr. dans 1.000 cc.) à une solution de ferrocyanure de potassium (42 gr. dans 1.500 cc.) et en oxydant par l'air ou l'eau oxygénée étendue et neutre, les auteurs ont obtenu un bleu soluble dans l'eau et insoluble dans l'acide oxalique.

La solution traitée par SO<sup>2</sup>H<sup>2</sup> étendu donne un bleu insoluble dans l'eau, de formule FeCy<sup>6</sup>FeK + H<sup>2</sup>O.

Le bleu soluble aurait pour formule FeCy(FeOH)KH.

La cause de la coloration des composés cyanés bleus, qui sont des ferrocyanures ferriques, serait due à la présence dans une même molécule des deux degrés d'oxydation du fer.

Ch. C.

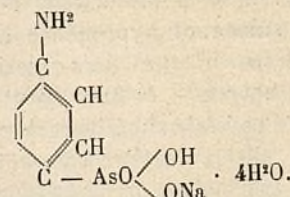
**Un cas intéressant d'électrolyse du sol avec formation d'un alliage liquide de sodium et de potassium,** par M. H. BASSETT (*Bull. Soc. Chim.*, 4<sup>e</sup> s., t. II, p. 655).

Par suite d'une perte de courant par un câble alimentant un moteur, les produits du sol électrolysés auraient donné lieu à la formation d'un alliage de sodium et de potassium.

Ch. C.

**Sur l'atoxyl,** par M. E. FOURNEAU (*Journal de pharmacie et de chimie*, juin 1907, p. 528).

L'atoxyl est un composé à noyau benzénique, avec fonction animée libre, l'arsenic étant fixé au noyau :



Il est identique à l'arsénanilide de Béchamp.

Poudre blanche, soluble dans 6 parties d'eau et dans l'alcool méthylique. Sa solution donne :

Avec le sulfate ferreux, un précipité vert olive insoluble dans excès réact. ;

Avec le bichlorure de mercure, un précipité blanc insoluble dans excès réact. ;

Avec la chlorure de cobalt, un précipité rose insoluble dans excès réact.

Dosage de l'arsenic :

Arsénanilide de Béchamp . . . . .	30,9 0/0	calculé 31,4 0/0
Atoxyl . . . . .	31,4 »	calculé 31,4 »

En ajoutant le dosage simultané de l'arsenic et de la soude et en faisant la combustion, l'auteur conclut :

« Voilà donc établie la véritable identité de l'atoxyl. C'est l'anilarsinate de soude découvert par Béchamp en 1863 et considéré à tort par lui comme l'arsénanilide sodé. »

Ch. C.

**Sur l'altérabilité de l'eau oxygénée,** par M. A. FISCHER (*Journal de pharmacie et de chimie*, juin 1907, p. 540).

Les solutions d'eau oxygénée de 13,5 à 27 0/0 en volume sont les plus altérables. Au-dessous ou au-dessus, la stabilité augmente. A partir de 33 volumes on constate une progression dans la stabilité et à 110 volumes les solutions bien conservées sont inaltérables.

C'est pourquoi l'auteur propose de préparer les solutions à différents titres en partant du *perhydrol*, eau oxygénée à



100 volumes que l'on trouve dans le commerce. Le perhydrol est contenu dans des bouteilles paraffinées à l'intérieur ; sa conservation est parfaite.

Ch. C.

**Détermination de l'acide carbonique dans la bière**, par M. O. REINKE et A. WIEBOLD (*Annales de la brasserie et de la distillerie*, p. 239, mai 1907).

La bière est recueillie dans une fiole conique puis chauffée à l'ébullition. Le gaz qui se dégage traverse un condenseur à air retenant la vapeur d'eau puis est recueilli dans une burette à gaz. On sature au préalable la bière par du sulfate d'ammoniaque pour éviter que le gaz ne soit absorbé pendant le refroidissement.

Méthode peu précise, mais rapide.

Ch. C.

**Le caoutchouc et la gutta dans la fabrication des vernis** (*Farben Zeitung*, 12<sup>e</sup> année, n° 16).

Comme le caoutchouc et la gutta employés avec des dissolvants appropriés permettent d'obtenir des vernis très élastiques et résistant à l'eau, on a utilisé ces deux substances et fait choix comme dissolvants de sulfure de carbone, benzol, chloroforme et de l'huile de caoutchouc.

Les vernis qu'on obtient ainsi trouvent un débouché facile comme agents d'imprégnation pour recouvrir certains objets en papier et des tissus, pour les tableaux, cartes géographiques et cartes à jouer. Pour les emplois mentionnés plus haut on préfère les vernis uniquement composés de caoutchouc et de dissolvant, mais il en existe d'autres qui renferment des résines à côté du caoutchouc. On se sert aussi de la solution de caoutchouc pour ajouter à d'autres vernis et les rendre plus élastiques.

Pour sa préparation on met le caoutchouc bien sec et en fragments très petits en contact avec le dissolvant (1 partie de caoutchouc avec 10 de sulfure de carbone) et on abandonne quelques jours dans un endroit chaud en ayant soin dans les derniers temps de remuer fréquemment et de laisser ensuite reposer. Enfin on sépare la solution du dépôt car le caoutchouc ne se dissout jamais complètement et laisse un résidu gommeux. Il existe également d'autres agents qui peuvent remplacer dans une certaine limite le sulfure de carbone. Une bonne substance est le benzol (provenant de la houille), soit seul, soit en mélange avec le sulfure de carbone ou l'huile de houille. Il faut faire attention à ce que le caoutchouc contient une certaine humidité difficile à lui enlever et il est indispensable de bien le sécher, car le caoutchouc sec se dissout beaucoup plus facilement que lorsqu'il est humide.

L. P.

#### La suie à Paris.

D'après une étude de M. H. VIAL publiée dans le *Bulletin mensuel de l'Association des établissements classés de France* (mai 1907, p. 114) il tombe sur Paris 150.000 kg. de suie par année.

L. P.

#### Les vernis à base de savons métalliques (*Farben Zeitung*, 12<sup>e</sup> année, n° 17).

Les combinaisons des acides gras de l'huile de lin ou de bois avec les sels de zinc, fer et cuivre sont maintenant d'un emploi courant, dissoutes en proportions convenables dans la térébenthine, le benzol, la benzine elles donnent des solutions limpides, brun foncé sur le fer, pas gélatineuses, donnant après dessiccation une couche solide mais élastique. Les solutions de cette nature sont très résistantes à l'action de l'humidité et aptes à servir pour les tissus et matières imperméables.

Les combinaisons à base de fer possèdent à un très haut degré cette qualité, tandis que les combinaisons de cuivre ont un remarquable pouvoir adhésif sur le fer et conviennent particulièrement pour les peintures à mettre sur ce métal. À côté des combinaisons métalliques des acides gras se placent celles avec les acides résiniques qui donnent des produits analogues et dont les solutions servent comme substituts ou agents de coupage des vernis à l'huile de lin.

La préparation des savons métalliques peut avoir lieu de deux manières. Ou bien on prend un savon artificiel qui doit fournir une solution limpide dans l'eau de pluie chauffée, ou bien on saponifie l'huile de lin ou l'huile de bois par un alcali, on précipite le savon au moyen du sel, puis on le dissout dans la quantité d'eau convenable. La liqueur est précipitée ensuite par la solution du métal correspondant (pour le fer, sulfate de fer ; pour le cuivre, sulfate de cuivre ; pour le zinc, un sel de zinc soluble dans l'eau). L'addition a lieu jusqu'à ce que le sel métallique ne précipite plus le filtrat séparé du précipité.

Le précipité est lavé à l'eau pure et séché d'une façon complète à l'air ou sous l'action de la chaleur ; ce point est important car la présence d'eau rendrait la dissolution dans les véhicules ultérieurs difficile et incomplète.

Pour l'obtention de résinates métalliques on introduit la colophane finement pulvérisée dans une solution bouillante de carbonates ou alcalis caustiques jusqu'à ce qu'il ne s'en dissolve plus, on précipite par le sel métallique convenable, on presse le précipité et on le sèche.

La cire de carnauba peut également servir : 1° on la saponifie par une solution de carbonate alcalin mélangé d'un peu d'alcali caustique ; 2° ce savon est décomposé par un sel métallique (alun, sulfate de cuivre, chlorure de manganèse, etc.) ; 3° le précipité est dissout dans la benzine, la térébenthine, le pétrole, etc.

Chacun des savons métalliques a des propriétés spéciales dépendant de l'acide gras et du métal et une solubilité variable dans les divers agents. En général les savons de fer et zinc se dissolvent facilement dans la térébenthine, le benzol ; par contre, toutes les combinaisons sont peu solubles dans l'alcool. On utilise naturellement les dissolvants convenables et les savons métalliques selon le but à réaliser.

L. P.



**La consommation des boissons alcooliques dans les divers pays** (*Journal of the Society of arts*, n° 2843, p. 711).

Voici quelques statistiques extraites du *Board of Trade* au sujet des boissons alcooliques :

**Vin.** — La consommation de vin en Angleterre est relativement faible et a décliné considérablement depuis 1859. En 1905 elle était légèrement supérieure à 1/4 de gallon (0,27) par tête (le gallon vaut 4 litres 543).

Au contraire, elle tend à augmenter dans la plupart des autres pays.

En France elle est passée de 23 gallons dans la période 1891-1895 à 30,8 dans celle de 1900-1905.

Dans les mêmes périodes elle monte en Italie de 20,6 à 25,1 et en Allemagne de 1,10 à 1,45.

**Bière.** — En Angleterre la consommation par tête a également diminué, de 32,6 gallons par tête en 1899 elle est ramenée à 27,7 en 1905 ; une tendance analogue s'observe en Australie et Nouvelle-Zélande, la seule colonie anglaise où l'inverse ait lieu est le Canada.

En Allemagne la consommation qui était en 1891 de 23,2 gallons atteignait en 1899 27,5 et redescendit en 1905 à 26,3. Dans ce pays elle varie selon les endroits dans de grandes proportions : à Bade elle est de 34,3, dans le Wurtemberg elle passe à 38,1 gallons et atteint 51,7 en Bavière.

Dans les autres pays du continent, excepté en Belgique où le chiffre de 39,2 gallons en 1891 atteint 48,8 en 1905, les résultats statistiques montrent une décroissance.

Aux Etats-Unis il y a eu augmentation, de 14,6 on est monté à 16,8.

**Alcool.** — En Angleterre l'alcool suit sensiblement le même mouvement que la bière. Après avoir été de 0,97 gallons en 1894, il y a eu augmentation (1,09 en 1899 et 1,11 en 1900), puis décroissance chaque année ; en 1905 ce chiffre était 0,9.

En Australie il en est de même, mais au Canada l'inverse a lieu (de 0,76 on passe à 0,94).

Dans beaucoup d'Etats du continent on enregistre une diminution, en Belgique elle est même considérable (de 1,89 à 1,40), mais c'est dû aux augmentations de droits portés de 100 francs en 1903 à 150 francs par hectolitre.

**Impôts sur les liquides alcooliques.** — En Angleterre et aux Etats Unis la quote-part du revenu total des impôts fournie par la taxe sur les produits alcooliques est de 28 0/0.

Viennent ensuite la Hollande et le Canada avec 18 0/0, la Belgique, la Russie et la Suède avec 17 0/0 et la France 15 0/0. En Italie, Espagne et Serbie la proportion tombe à 2 0/0 ou au-dessous.

L. P.

**La classification des noirs** (Extrait d'un rapport inséré dans le *Bulletin mensuel de la Chambre syndicale des produits chimiques*, mai 1907, p. 217).

Les noirs ont trois origines : les animaux (A) ; les végétaux (B) ; les minéraux (C).

A. — Le noir animal (noir d'os) et le noir d'ivoire appartiennent à la première catégorie.

B. — Le noir d'imprimeur (mélange de noir d'os et de lie de vin) ; le noir de fumée (suie de résine) ; le noir d'Espagne (noir de liège) ; le noir de pêche ; le noir de fusain ; le noir de vigne (l'Allemagne fabrique de faux noirs de vigne avec de la tourbe fibreuse) ; le noir de Francfort (lie de vin calcinée) ; le noir de hêtre ; le noir de lampe (combustion des graisses et huiles minérales) appartiennent à la deuxième catégorie.

C. — Noirs minéraux. Dans les tarifs de douane français on ne prévoit que le noir minéral naturel. Les notes du tarif des douanes le définissent « noir minéral naturel », ou « noir de Grant », ou « noir d'Angleterre », sorte d'argile très fine et très noire.

En fait il y a actuellement deux noirs minéraux :  
1° Le noir minéral *naturel*, qui est de la houille broyée ;

2° Le noir minéral *fabriqué*, qui s'obtient par calcination en vase clos des lignites, des tourbes et principalement des schistes.

Les noirs minéraux allemands sont des sous-produits de la fabrication des huiles de schistes qui, très riches en carbone, donnent comme sous-produit un noir d'un prix de revient presque nul après distillation des schistes en vue d'obtenir les huiles minérales.

Les schistes français distillés dans le même but sont généralement pauvres en carbone. Quelques-uns, moins pauvres, conviennent à la fabrication du noir mais donnent peu d'huile, condition défectueuse au point de vue du prix de revient.

Les intéressés demandent donc la création d'une catégorie spéciale dite *noir minéral fabriqué* taxée à l'entrée en France d'un droit minimum de 1 fr. 20 les 100 kg. et pour éviter la fraude (mélange ou fausses déclarations) ils demandent à ranger dans la même catégorie les noirs végétaux.

CARACTÈRES DISTINCTIFS DU NOIR MINÉRAL NATUREL  
ET DU NOIR MINÉRAL FABRIQUÉ

Le noir minéral naturel est broyé moins finement que le noir minéral fabriqué, il ne sert qu'en fonderie et sa valeur varie de 4 à 6 francs les 100 kg. alors que la valeur des noirs minéraux fabriqués et noirs végétaux varie de 13 à 60 francs.

Le noir minéral naturel sous un rayon lumineux présente des points brillants comme les menus de la houille ou l'anthracite, tandis que le noir minéral fabriqué ne présente que de rares éclats métalliques qui, le plus souvent, sont des paillettes très fines dues au broyage.

IMPORTATIONS	1903	1904	1905
Noir d'Espagne et de fumée . . .	1.221.000	1.182.400	1.316.000
dont 657.000 d'Allemagne			
Noir minéral . . .	304.000	256.800	239.200
dont 228.000 d'Allemagne			

L. P.



## DEUXIÈME PARTIE

BREVETS D'INVENTION DE L'INDUSTRIE CHIMIQUE <sup>(1)</sup>373.799. — Four électrique de fusion,  
AKTIEBOLAGET ELEKTROMETALL

La présente invention concerne des perfectionnements apportés aux fours de fusion dits à transformateur; elle consiste entre autres à donner une forme particulière à la cuve ou rigole qui constitue le four proprement dit et dans laquelle le métal destiné à être chauffé ou fondu et constituant le conducteur secondaire est placé. L'invention consiste en outre à combiner deux rigoles ensemble et à disposer plusieurs transformateurs pour chaque four.

Dans les fours électriques dits à transformateur des systèmes connus jusqu'à présent, on a constaté l'inconvénient suivant: il se produit un décalage important des phases qui devient d'autant plus grand que la surface embrassée par la rigole constituant le four est plus grande et que la tension employée est plus faible.

On évite cet inconvénient, suivant l'invention, en donnant à la rigole qui entoure l'un des bras du transformateur la forme d'une longue boucle qui est partiellement recourbée concentriquement au noyau du transformateur et se termine d'autre part par une partie allongée qui est constituée par deux canaux parallèles disposés l'un près de l'autre et reliés ensemble de façon à former avec la partie susmentionnée, voisine du noyau du transformateur, une rigole ou chenal sans fin. On arrive avec ce dispositif à ce que la cuve annulaire constituant le four présente un volume relativement grand tout en entourant une surface relativement minime et on peut aussi employer une tension beaucoup plus élevée dans le bain de fusion et d'autant plus élevée que la boucle ou prolongement est plus longue. Le décalage des phases est ainsi considérablement

réduit et l'installation électrique nécessaire pour la manœuvre du four est moins coûteuse que dans les dispositifs connus jusqu'à présent.

On peut relier avec avantage un four électrique de ce genre à un haut fourneau ou fourneau analogue de manière que la rigole du four mentionnée et qui présente la forme d'une boucle allongée traverse ou pénètre dans la zone de fusion d'un haut fourneau ou fourneau analogue, qui se trouve ainsi constituer une partie du bain électrique. Le métal fondu ou chauffé dans le haut fourneau peut, par suite, tomber directement dans le bain de fusion du four électrique et y être soumis, par voie électrique, à un chauffage ou à une fusion complémentaires.

Les dessins annexés représentent, à titre d'exemple, quelques formes d'exécution de l'invention:

Fig. 1 est une coupe verticale longitudinale d'un four à transformateur conforme à l'invention;

Fig. 2 en est une vue par en dessus;

Fig. 3 est une coupe verticale suivant A-B, fig. 4, montrant un four à refondre conforme à l'invention, combiné à un haut fourneau;

Fig. 4 montre ce même four vu par en dessus avec coupe partielle suivant C-D, fig. 3;

Fig. 5 est une coupe verticale suivant E-F, fig. 4;

Fig. 6 est une coupe verticale d'une autre forme d'exécution de l'invention;

Fig. 7 en est une vue par en dessus;

Fig. 8, 9 et 10 représentent respectivement en coupe verticale, vue par côté et vue par en dessus, une forme d'exécution de l'invention, dans laquelle l'enroulement primaire est disposé d'une façon particulière.

Dans les fig. 1 et 2: 1 désigne la rigole, ou chenal, destinée à recevoir la matière à fondre et disposée dans un massif en maçonnerie 2 autour d'un bras du noyau 3 du transformateur, 4 désigne l'enroulement primaire. La rigole 1 présente, en général, dans sa partie entourant le noyau, une forme circulaire, mais elle se continue en un endroit par un prolongement 5 relativement long qui est constitué

(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.



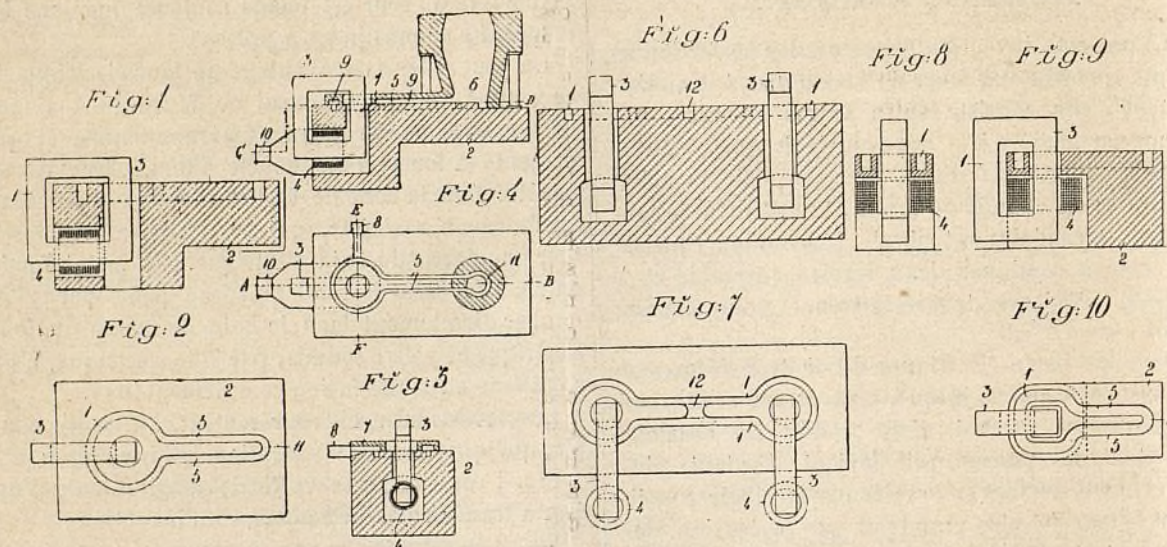
par deux canaux parallèles, disposés l'un près de l'autre et reliés ensemble à leur extrémité 11.

Avec des fours à transformateur pour courant bi- ou polyphasé, on peut également employer des prolongements de ce genre dont les extrémités 11 peuvent être reliées à un point neutre.

Avec ce dispositif de four, on obtient, comme on l'a dit plus haut, ce grand avantage qu'on peut faire passer une partie de la rigole dans ou au travers le creuset d'un haut fourneau ou autre fourneau analogue.

Les fig. 3, 4 et 5 représentent un dispositif de ce genre. Dans ces figures : 5 désigne les canaux constituant le prolongement, ou boucle, qui pénètrent par leurs extrémités extérieures dans le creuset 6 d'un haut fourneau ou autre fourneau analogue, ces extrémités étant reliées ensemble comme on l'a représenté fig. 4.

Le métal chauffé et réduit dans le haut fourneau ou autre peut ainsi, dans ce cas, tomber directement dans le four électrique ou s'écouler à l'état fondu. Le courant électrique traverse, dans ce cas, le creuset



du haut fourneau de sorte qu'une quantité de chaleur se trouve développée qui est suffisante pour remplacer totalement ou partiellement le charbon ou autre combustible qui, autrement, serait consommé pour fondre le minerai dans le haut fourneau.

La rigole est préférablement recouverte par un ciel 7 en matière réfractaire de façon à former des canaux ou conduites couverts 9. Il convient également de ramener au haut fourneau les gaz qui s'en dégagent ou une partie d'entre eux par un tube 8 et les canaux 9 susmentionnés, de façon à faire parcourir aux gaz un cycle sans fin. Outre l'avantage consistant en ce que l'amenée de ces gaz est effectuée grâce au dispositif, d'une façon excessivement simple et pratique, on obtient aussi cet avantage que les gaz, en passant dans les canaux mentionnés, reçoivent de la chaleur émise par la couche de scories existant sur le fer en fusion, qui se trouve dans la conduite, de sorte que cette chaleur se trouve également utilisée dans le haut fourneau. On a aussi prévu des canaux ou conduites 10 pour amener de l'air au transformateur afin de le refroidir.

Fig. 6 et 7 représentent une autre forme d'exécution de l'invention dans laquelle le bain de fusion entoure deux noyaux de transformateurs. La rigole 1 est, de plus, disposée, dans cette forme d'exécution, de façon que ses parties situées entre les bras des transformateurs qu'elle entoure soient voisines l'une de l'autre (fig. 7); elles peuvent être droites ou courbes.

Dans cette forme d'exécution, le bain de fusion peut être constitué par une seule rigole refermée sur elle-même (fig. 7, lignes pointillées) ou bien on peut prévoir un point neutre 12 (fig. 7, traits continus). Cette dernière disposition peut être avantageuse dans certains cas, par exemple quand on veut disposer un collecteur pour la masse fondue, à une température un peu inférieure.

En employant deux transformateurs pour chaque cuve de four ou rigole 1, on obtient aussi cet avantage que, dans le cas où l'un des transformateurs serait détérioré, on peut le mettre hors service pour les réparations, le bain du four étant maintenu chaud pendant ce temps par l'autre transformateur.



Dans les fours électriques du genre décrit, il est d'une grande importance que l'enroulement primaire soit placé aussi près que possible du bain de fusion de façon que l'espace par lequel les lignes de force se rejoignent soit aussi petit que possible. Cet enroulement doit, d'autre part, être disposé de façon à ne pas empêcher le bain de fusion de s'approcher du noyau du transformateur. Ziani de Ferranti a fait connaître dans son brevet anglais n° 700, du 13 janvier 1887, un dispositif pour placer l'enroulement primaire dans le four à transformateur qu'il a inventé qui, si on le combine à la disposition de la rigole conforme à l'invention, remplit ces deux conditions d'une façon particulièrement satisfaisante. Cette combinaison est représentée aux fig. 8 à 10 dans lesquelles les mêmes chiffres désignent les mêmes organes que dans les fig. 1 et 2. Comme on le voit sur les fig. 8 à 10, l'enroulement primaire 4 est disposé autour du bras du noyau du transformateur entouré par le bain de fusion au-dessous de ce dernier. On voit immédiatement quels avantages importants on retire de la combinaison représentée aux fig. 8 à 10. Le bain de fusion peut être disposé autour du bras en question du noyau, aussi près qu'il est possible de le faire au point de vue de la construction, eu égard à la chaleur, pour que l'isolant de l'enroulement primaire, sensible à la chaleur, ne soit pas détérioré par celle-ci, ce qui se produirait nécessairement si l'enroulement primaire était placé à l'intérieur du bain de fusion. De plus, comme l'enroulement primaire et la partie du bain de fusion qui est recourbée autour du noyau ont des diamètres à peu près égaux, l'espace au travers duquel les lignes de force peuvent se fermer peut être aussi réduit que possible. Un four à transformateur, dans lequel la rigole présente la forme indiquée plus haut et dans lequel l'enroulement primaire est disposé de la manière indiquée aux fig. 8-10 est par conséquent plus avantageux au point de vue électrique que les fours du même genre connus jusqu'à présent et ne nécessite pas de mesures spéciales pour réduire le décalage de phases. On voit que ces avantages ne peuvent être obtenus qu'avec la combinaison sus-décrite.

**372.854. — Procédé d'extraction du chlorure de sodium des eaux salées,**  
MARCHEVILLE-DAGUIN et C<sup>ie</sup>.

L'invention a pour objet un procédé d'extraction du chlorure de sodium contenu dans les eaux salées. Ce procédé est basé sur les deux faits suivants :

1° Le sel (chlorure de sodium) est sensiblement plus soluble à froid qu'à chaud, bien que la variation de solubilité avec la température ne soit pas aussi manifeste qu'avec la plupart des autres sels solubles dans l'eau ;

2° D'autre part, le gypse (sulfate de chaux) est au contraire moins soluble à chaud qu'à froid ; une solution de gypse faite à froid précipite partiellement par échauffement.

Ce qui précède est encore exact si les deux sels coexistent dans une solution aqueuse, ce qui est le cas des eaux de sondages.

Il résulte des solubilités diverses susmentionnées qu'une solution aqueuse saturée à froid et renfermant à la fois du sel et du sulfate de chaux ne sera plus saturée de chlorure de sodium si on la chauffe et qu'en outre, cet échauffement lui fera perdre du sulfate de chaux qui se déposera soit sous forme de précipité, soit, dans la pratique, s'il s'agit des eaux salées de sondages, sous l'aspect de croûtes cristallines appliquées contre les parois du récipient qui contient la solution.

Cette solution non saturée de sel pourra donc, à chaud, perdre par évaporation une certaine proportion d'eau sans pour cela qu'il se produise de cristallisation du chlorure de sodium dissous ; ce départ d'eau étant naturellement accompagné d'un nouveau dépôt de gypse.

La solution obtenue par cette concentration à chaud, amenée ensuite dans des cristallisoirs à l'air libre, donne alors par refroidissement et par l'évaporation subséquente un dépôt de sel pur non accompagné de dépôt de gypse puisque ce dernier corps est plus soluble à froid qu'à chaud.

La solution refroidie, ayant déposé du sel, est susceptible de perdre à nouveau de l'eau par concentration à chaud sans qu'il s'effectue de dépôt de sel, mais en abandonnant au contraire une nouvelle proportion de gypse. Un nouveau retour de la solution au cristallisoir permettra ensuite d'augmenter la proportion de sel pur déposé primitivement et ainsi de suite.

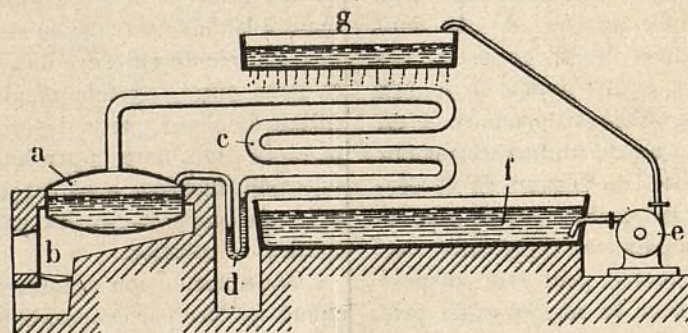
La séparation du sel et du gypse, en apparence discontinue, peut être rendue continue en adoptant la disposition générale suivante, décrite simplement à titre d'exemple et dont le dessin ci-joint représente le diagramme.

Une chaudière *a* renferme de l'eau chauffée par un foyer *b*, la vapeur d'eau circule dans un serpentin *c*. La vapeur condensée retourne à la chaudière *a* par un siphon *d*. Dans le dessin, la vapeur est supposée



entrer par le sommet du serpentín; elle pourrait tout aussi bien pénétrer par le bas, l'eau condensée étant séparée par des siphons à chaque élément du serpentín.

L'eau salée d'où on veut extraire le sel coule d'une façon continue sur le serpentín *c* et s'y concentre sans qu'il se produise de dépôt de sel; le gypse, au contraire, et, d'après ce qui a été dit plus haut, se dépose contre le serpentín. L'eau concentrée partiellement dégypsée tombe dans un cristalliseur *f* où elle se refroidit et donne un dépôt de sel pur. La solution refroidie, reprise par une pompe *e* ou un élévateur quelconque, est remontée au distributeur *g*



réaliser complètement et qui laisse dans le sel raffiné des produits durs, non comestibles et, en tous cas, impropres aux diverses applications du sel raffiné.

Au contraire, le procédé décrit plus haut présente cet avantage particulier que la précipitation du gypse se faisant un point de chauffage, c'est-à-dire contre les serpentins (qui sont entièrement distincts du milieu de cristallisation) le gypse ne peut se mélanger au sel et on obtient ainsi du sel pur et dépourvu de schlot.

En outre, un simple écaillage permet d'enlever les dépôts formés sur le serpentín et d'éloigner entièrement ceux-ci du produit raffiné, ce qui n'est pas le cas dans les poêles où le schlottage n'est jamais complet.

Il est bien entendu d'ailleurs que les dispositions de l'appareil décrit en référence au dessin, peuvent varier beaucoup sans changer en rien la nature du procédé mis en œuvre. Par exemple, le serpentín peut être remplacé par tout système quelconque d'appareil échangeur de température et le chauffage, au lieu d'être effectué par la vapeur d'eau, comme dans l'exemple choisi, pourrait être opéré par toute source de chaleur convenable : échappement de machine à vapeur, gaz, chaleurs perdues, circulation de fluides chauds quelconques, etc.

qui répartit à nouveau l'eau salée sur le serpentín et ainsi de suite. L'évaporation de l'eau et le dépôt de sel sont compensés par une addition d'eau salée vierge amenée par exemple à l'aspiration de la pompe ou dans le distributeur.

Dans les salines ignigènes actuelles, les précipitations et cristallisations ci-dessus décrites sont simultanées, le dépôt de gypse (appelé schlot) se déposant, comme ci-dessus, à l'endroit chauffé, c'est-à-dire contre les tôles formant le fond des poêles d'évaporation.

Il résulte du dépôt de gypse au milieu même du sel, une séparation difficile qu'il est impossible de

### 373.724. — Procédé pour l'extraction de la cellulose de la paille, des déchets de chanvre, etc., et pour la préparation de la liqueur de cuisson employée dans ce procédé,

Par M. Emil NÉMETHY.

Jusqu'ici, pour extraire la cellulose de la paille, des déchets de chanvre, etc., on faisait cuire ces matières végétales dans des lessives à base de soude, telles que des solutions de soude caustique, de sulfure de sodium, de bisulfite ou de monosulfite de sodium, etc.

Mais le prix élevé de ces produits chimiques, c'est-à-dire de la soude nécessaire à leur fabrication, ainsi que les installations coûteuses et compliquées auxquelles entraîne la récupération de la soude, élèvent le prix de la fabrication dans une telle proportion que la cellulose ainsi préparée ne peut pas lutter avec la cellulose ordinaire produite par sulfitation dont le prix de revient est de beaucoup inférieur, et que, malgré ses qualités remarquables, elle se trouve toujours de plus en plus supplantée dans l'industrie de la fabrication du papier. On a bien essayé déjà à plusieurs reprises d'extraire la cellulose de la paille, des déchets de chanvre, etc., en employant à cet effet



le procédé de sulfitation connu, c'est-à-dire en opérant la cuisson dans une solution de bisulfite de calcium, mais toutes ces tentatives ont échoué, par la raison que l'acide silicique contenu dans les végétaux susindiqués est insoluble dans une solution de bisulfite de calcium, et que par suite ces matières végétales restent dures et ne peuvent être blanchies.

L'invention porte sur un procédé qui permet d'obtenir une cellulose de bonne qualité, facile à blanchir, au moyen de paille, de déchets de chanvre, etc., en prenant comme base le procédé de sulfitation, mais en employant pour la cuisson, non plus une lessive de bisulfite de calcium, mais des solutions de bisulfite et de monosulfite de magnésium.

Pour obtenir une liqueur de cuisson qui convienne remarquablement bien pour le but qu'on se propose, on emploie dans le présent procédé de la magnésie que l'on calcine jusqu'à ce qu'elle donne une masse caustique très friable. La magnésie ainsi calcinée jusqu'à la causticité offre l'avantage d'être facilement soluble dans les acides faibles, mais elle est, d'une part, trop molle et trop friable pour pouvoir être employée seule dans les tours de sulfitation comme pourrait l'être la chaux et, d'autre part, elle est trop dure pour servir à la préparation d'une lessive de bisulfite, comme l'on prépare le lait de chaux en partant de la chaux calcinée.

Dans le procédé de traitement dans les tours réalisées d'après l'invention, pour produire rationnellement une liqueur de cuisson au moyen de cette magnésie, et cela sans aucune perte des fragments friables, on n'introduit dans les tours de sulfitation A (fig. 1) que les fragments durs, tandis que la magnésie caustique effritée est placée à l'intérieur d'une cuve B, dans une corbeille C, faite en osier, en jonc, en bambou, en lattes de bois, en toile métallique ou en tôle perforée. La cuve B est disposée sur le trajet de la conduite de circulation de la liqueur, de cuisson de façon à être constamment traversée par celle-ci; il s'ensuit que cette liqueur circule à travers la corbeille remplie de magnésite caustique qu'elle maintient ainsi constamment en solution.

Afin de pouvoir traiter cette magnésite dans des appareils du genre de ceux qui sont employés dans le procédé de préparation du lait de chaux, on peut aussi, pour la préparation de la lessive de sulfitation, loger dans un récipient d'absorption D (fig. 2), tout à fait comme cela a été indiqué plus haut, une corbeille C, que l'on remplit de magnésite. La magnésite calcinée ou non peut encore être broyée à l'état

de poudre fine dans un broyeur E (fig. 3 et 4) qui la déverse dans un récipient d'absorption F, compor-

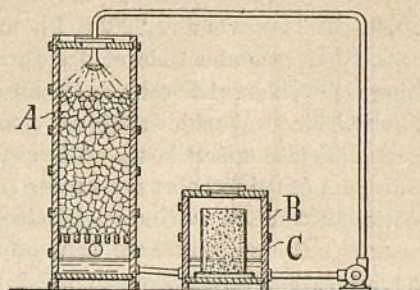


Fig. 2.

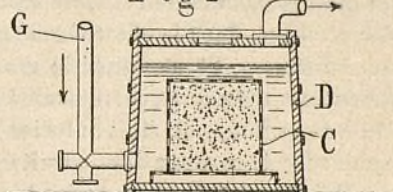


Fig. 3.

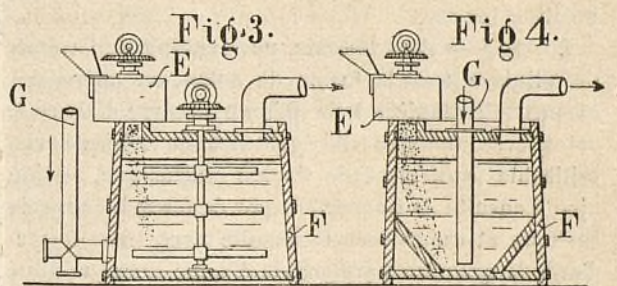


Fig. 4.

tant un malaxeur (fig. 3) ou un fond à parois inclinées (fig. 1); elle peut enfin être jetée directement dans la cuve d'absorption, après avoir subi un pétrissage préalable avec de l'eau dans un récipient malaxeur indépendant. Le tuyau G sert à amener l'acide sulfureux.

### 374.370. — Procédé pour l'obtention d'éthers cellulés ayant la forme primitive de la cellulose employée,

Par M. Leonhard LEDERER.

En procédant à l'éthérification de la cellulose à l'aide de chlorures ou d'anhydrides d'acides organiques, on obtient en général des mélanges de réaction liquides dont il faut extraire les éthers cellulés.

On peut éviter cet inconvénient et obtenir de suite les éthers sous une forme solide, en opérant l'acidulation en présence d'une substance qui ne dissout pas la cellulose acidulée. Il a été trouvé que le tétra-



chlorure de carbone convient particulièrement à cet emploi, car non seulement son prix est peu élevé et il offre sur les autres agents de dilution, utilisés à des emplois semblables (voir le brevet français n° 347.906, du 14 novembre 1904), les avantages importants d'être incombustible et d'avoir un point d'ébullition assez différent de ceux de l'acide acétique et de l'anhydride de l'acide acétique, pour qu'on puisse sans difficulté opérer la séparation et la récupération, à part des différentes substances liquides ; il offre donc, au point de vue industriel, des avantages qu'aucune autre substance ne peut offrir. Mais on ne pouvait s'attendre, de prime abord, à la possibilité de l'emploi du chlorure de carbone. Il est en effet connu que les acétates de cellulose se dissolvent dans l'acide acétique, dans le chloroforme et dans le tétrachlorure d'éthane. Etant donné le grand degré de parenté entre ces deux dernières substances et le tétrachlorure de carbone, on était autorisé à supposer que le chlorure de carbone dissoudrait également la cellulose. Mais la réalité est contraire à cette supposition fondée.

*Exemple.* — Pour obtenir, par exemple de l'acétate de cellulose sous la forme de coton, on opère par exemple de manière telle qu'on hydrolyse d'abord le coton avec une quantité égale d'acide acétique cristallisable contenant de l'acide sulfurique, qu'on ajoute ensuite la quantité triple de tétrachlorure de carbone et qu'on acétyle ensuite avec trois fois et demie la quantité d'anhydride d'acide acétique dilué par une quantité égale de chlorure de carbone. La réaction terminée, la cellulose acétylée qui présente la structure de la matière première employée est débarrassée de la masse liquide par la compression ou par le traitement dans la turbine centrifuge et elle est désacidée de la manière connue.

il devient aussi possible d'aciduler de la même manière des fils, des tissus, etc., soit en cellulose pure, soit en cellulose mélangée avec d'autres matières fibreuses.

### 374.237. — Procédé pour fabriquer l'acide azotique pur à l'état concentré du commerce.

SALPETERSÄURE INDUSTRIE-GESELLSCHAFT

Cette invention a pour objet un procédé permettant d'obtenir de l'acide azotique pur, à l'état concentré du commerce, avec des vapeurs nitreuses comme celles qu'on obtient en traitant l'air atmosphérique par des décharges électriques.

Dans le nouveau procédé, il s'agit de mélanger intimement, aux vapeurs nitreuses, chauffées à une température minima d'environ 200° C., de la vapeur d'eau ou de l'eau et de refroidir le mélange jusqu'à ce que l'acide azotique pur se sépare.

Il est important, pour l'objet de l'invention, que la quantité d'eau, ou de vapeur d'eau, ajoutée aux vapeurs nitreuses chauffées, soit mesurée exactement, de manière que les vapeurs d'acide azotique qui se dégagent restent encore surchauffées en moyenne à une température d'environ 100° C., et commencent à se condenser seulement quand la température s'abaisse jusqu'à ce point.

Les avantages et les effets techniques nouveaux, présentés par l'objet de l'invention, se réalisent à différents points de vue.

On sait que lorsqu'on traite de l'air ou un autre mélange d'oxygène et d'azote par des décharges électriques, il se forme divers oxydes puis du peroxyde d'azote. Pour opérer la transformation de ces gaz, on amenait le mélange de réaction, avec de l'eau, dans des tours dites à ruissellement. Or, on ne peut jamais obtenir, de cette manière, de l'acide azotique pur ; on n'obtient toujours qu'un mélange d'acide azotique et d'acide azoteux.

De plus, ces tours à ruissellement sont assez compliquées, très coûteuses à installer et nécessitent une circulation ininterrompue du liquide ruisselant qui se charge de plus en plus des deux acides précités et ne peut, par conséquent, être enlevé qu'avec des pompes de construction spéciale, supportant l'action de l'acide. Mais, de plus, la concentration des acides ne s'élève jamais assez haut pour que ceux-ci puissent être utilisés industriellement, sans parler de l'inconvénient déjà signalé qui consiste dans la teneur relativement haute d'acide azoteux, excluant également tout usage industriel.

La présente invention écarte complètement ces inconvénients et offre, de plus, ce grand avantage que l'installation est excessivement simple, peu coûteuse et d'un fonctionnement certain.

Avec le présent procédé il est préférable de traiter de l'air ne contenant pas plus de 0,5 p. 100 de son volume d'azote car les gaz azoteux ainsi obtenus, qui sont particulièrement dilués, peuvent être fabriqués, comme on le sait, avec un bien meilleur rendement que les gaz à haute concentration ; mais, cependant, comme à cause de la faible teneur du mélange en gaz de réaction, l'acide qui se condense quand on continue le refroidissement, ne dissout pas le peroxyde d'azote contenu dans les gaz de réaction,



ceux-ci sont convertis, par le nouveau procédé, en acide azotique pur.

Un autre avantage de l'invention consiste en ce que les gaz de réaction chauds, provenant des décharges électriques, peuvent être refroidi jusqu'à ce que la condensation des vapeurs nitreuses commence, c'est-à-dire jusqu'à environ 100° C., dans des tuyaux métalliques ou des appareils refroidisseurs métallisés, peu coûteux dont l'action est très efficace. On réduit ainsi d'une façon très importante les frais occasionnés par les appareils de condensation.

Le principal avantage du nouveau procédé consiste d'ailleurs en ce que le refroidissement du mélange de réaction peut être opéré jusqu'à ce qu'on obtienne une certaine température à laquelle les appareils en terre très délicats, dans lesquels la condensation de l'acide doit être finalement effectuée, ne se détériorent plus.

### 373.986. — Procédé de fabrication de sulfocyanure de calcium et d'autres sulfocyanures.

FABRIQUES DE PRODUITS CHIMIQUES DE THANN  
ET DE MULHOUSE

On sait qu'on peut obtenir du sulfocyanure de calcium en faisant passer le gaz d'éclairage brut, refroidi et séparé du goudron, à travers un mélange de chaux et de soufre. L'application pratique de ce procédé offre de grands inconvénients; le gaz brut, refroidi et séparé du goudron, contient encore la majeure partie de l'ammoniaque, dont la présence altère complètement les résultats. A côté du sel de calcium il se produit beaucoup de sel d'ammonium, soit par l'union directe de l'acide cyanhydrique du gaz avec le polysulfure d'ammonium, ou bien par double décomposition entre le sel de calcium formé d'abord et le carbone d'ammonium. On perd ainsi beaucoup de chaux.

On réussit au contraire à rendre la production du sulfocyanure de calcium parfaitement satisfaisante, en ne traitant le gaz brut qu'après l'avoir débarrassé de l'ammoniaque qu'il renferme. L'excès de chaux à employer pour l'utilisation complète du soufre n'est pas aussi considérable comme on pourrait le croire d'après les volumes relatifs des acides cyanhydrique et carbonique (approximativement 1:8) dans ce stage de la purification du gaz. Il suffit d'employer un excès de chaux de moins de deux tiers en sus de la quantité équivalente au soufre, parce que dans ces conditions l'acide carbonique

demande pour son absorption un contact étendu, tandis que l'acide cyanhydrique est absorbé pour ainsi dire instantanément. Il importe ainsi, en vue du succès pratique du procédé, de ne point employer d'excès de chaux plus considérable que celui qui est juste nécessaire pour l'utilisation complète du soufre; on s'exposerait autrement à obtenir une solution chargée de sulfhydrate de calcium, dont la décomposition par l'acide carbonique demanderait un passage prolongé du gaz, sans qu'il reste du soufre pour rendre possible une nouvelle absorption d'acide cyanhydrique.

Pour l'exécution pratique de ce procédé, qui est dû à M. Tcherniac, on fait passer systématiquement le gaz brut, débarrassé de l'ammoniaque, mais contenant encore du sulfure d'hydrogène, à travers les appareils munis d'agitateurs, contenant un mélange aqueux de soufre en poudre et de chaux. Selon la consistance de cette dernière on emploie 1/2 à 2/3 de plus que ne demande la proportion  $\text{CaO} : 2 \text{S}$ . On continue le passage du gaz jusqu'à la disparition du soufre libre ou dissous à l'état de polysulfure, ce qu'on reconnaît au changement de coloration de la masse qui, de vert noir devient gris jaune, par la transformation du sulfure de fer des matériaux en ferrocyanure. Lorsqu'on observe les proportions exactes, le mélange fini ne contient que très peu de sulfhydrate, et peut être aussitôt filtré.

On peut produire directement par ce procédé d'autres sulfocyanures que celui de calcium, en ajoutant dès le début au mélange de chaux et de soufre, en quantité suffisante, un sel susceptible de double décomposition avec le sulfocyanure calcique, par exemple le sulfate ou le bisulfate de soude. Si l'on emploie ce dernier, il faut augmenter en proportion la quantité de la chaux.

D'après ce procédé on peut obtenir directement des solutions très concentrées contenant 30 0/0 SCN et au-dessus. On arrive à ce résultat pour le sulfocyanure de calcium par la juste proportion des quantités d'eau qu'on prend pour éteindre la chaux et pour préparer les mélanges; pour le sulfocyanure de sodium par exemple en employant la solution concentrée pour éteindre la chaux; dans les deux cas on se sert des eaux de lavage pour la dilution des mélanges.

Au lieu d'un mélange de soufre et de chaux, on peut aussi employer un mélange de polysulfure et de chaux, dans les mêmes proportions que ci-dessus.



### 373 951.—Fabrication des superphosphates de chaux nitrés

SAVIGNY

Pour fabriquer actuellement les superphosphates de chaux, on prend des phosphates tri-calciques que l'on traite par l'acide sulfurique plus ou moins concentré. On obtient ainsi des phosphates bi ou mieux mono-calciques dans lesquels l'acide phosphorique est soluble dans l'eau ou les citrates.

Le but de la présente invention est de remplacer l'acide sulfurique par l'acide nitrique dans la fabrication des superphosphates de chaux. A cet effet, on opère de la même façon qu'avec l'acide sulfurique, en ayant soin de prendre des proportions d'acide nitrique basées sur la teneur des matières premières mises en œuvre en acide phosphorique et en acide nitrique mono-hydraté.

On obtient enfin un produit solide contenant à la fois des superphosphates de chaux solubles dans l'eau ou les citrates, et en plus, des nitrates de chaux, ces deux corps étant éminemment propres à être assimilés dans leur emploi en agriculture.

Ce remplacement de l'acide sulfurique par l'acide nitrique offre les avantages principaux suivants :

1<sup>o</sup> Il permet de solidifier, pour ainsi dire, l'acide nitrique, en le transformant en un nitrate de chaux assimilable et utile en agriculture.

2<sup>o</sup> Les frais de fabrication et d'ensachage, de transport et de manutention ne sont pas plus élevés que si l'on emploie de l'acide sulfurique. Or, le produit final, le superphosphate nitré a plus de valeur commerciale que le superphosphate de chaux ordinaire obtenu avec l'acide sulfurique.

3<sup>o</sup> On offre ainsi à l'agriculteur un engrais presque complet dont l'épandage sur le sol est moins coûteux qu'avec la double opération à faire avec le nitrate de soude ou le nitrate de chaux sulfurique.

4<sup>o</sup> Enfin, ce procédé permettant de faire à la fois des superphosphates de chaux et du nitrate de chaux, donne finalement un nitrate de chaux moins coûteux que si l'on avait traité l'acide nitrique par du carbonate de chaux ou de la chaux.

### 374.656. — Perfectionnements dans les explosifs.

Par M. Manuel HIMALAYA.

Cette invention est relative à la préparation d'explosifs contenant du chlorate de potasse et de l'amidon, l'objet étant d'obtenir un explosif sûr et pratique ayant pour base le chlorate de potasse, dont l'emploi

a été jusqu'ici dangereux, et pratiquement irréalisable.

Or, la présente invention consiste en un nouveau procédé dans lequel le chlorate de potasse en poudre impalpable est incorporé aux grains d'amidon sans gélatiniser ni détruire les grains structuraux de l'amidon ainsi qu'il sera décrit plus complètement ci-après.

Dans la réalisation de cette invention, on combine intimement, dans les proportions et conditions décrites ci-dessous, les trois composés suivants : *a* le chlorate de potasse réduit en poudre impalpable ; *b* l'amidon ou autre matière amylacée ou autres composés organiques du même genre possédant la propriété de gonfler ou de foisonner au contact de l'eau chaude ; et *c* une huile siccative, telle que l'huile d'œillette, l'huile de noix, ou autre huile similaire extraite des noix de carya ou hickory, de faïnes du hêtre, des noix ou pommes de pin, de la graine de lin, ou de n'importe quelle graine, branche, écorce, sève ou bois de plantes conifères, juglandées ou autres plantes.

Le procédé pour mélanger intimement entre eux ces trois composés — chlorate de potasse, amidon et huile siccative — est le suivant :

Le chlorate de potasse, réduit en poudre impalpable est versé dans un volume relativement faible d'eau de préférence chaude, suffisant pour former une pâte épaisse, c'est-à-dire environ trois parties en poids du sel pour une partie, ou moins, d'eau.

On met alors la pâte dans une chaudière double, ou dans une chaudière chauffée à la vapeur ou par toute autre source de chaleur modérée. Le chlorate de potasse est suffisamment en excès pour que seule une très faible partie de ce dernier soit en solution, la majeure partie étant une masse plastique semi-solide.

En même temps, on mélange l'amidon avec une quantité appropriée d'eau chaude, c'est-à-dire un peu inférieure à son poids, et la température ne doit pas atteindre 70° C. On obtient ainsi une pâte semblable à la crème.

Les deux composés, chlorate de potasse et amidon, sont alors mélangés intimement, et la température de ce mélange est portée rapidement à environ 80° C. On agite continuellement ce mélange afin d'amener le chlorate de potasse et l'amidon en contact intime et d'éviter la cristallisation de la poudre impalpable de chlorate.

Quand la température du mélange atteint de 70° à 80° C., plus ou moins, les grains d'amidon commen-



cent à gonfler ou à foisonner, absorbant une grande partie de l'eau en présence et obligeant le hile ou cavité centrale du grain d'amidon à s'élargir mais sans gélatiniser ni détruire le genre de structure du grain.

Dès que le chlorate de potasse et l'amidon ont ainsi été incorporés, l'huile siccative, de préférence de l'huile de lin, bouillie avec de la litharge ou avec des sels de manganèse, afin d'augmenter ses propriétés siccatives, est versée sur la pâte formée par le chlorate de potasse et l'amidon, et est intimement mélangée avec ces substances. Ce mélange produit une sorte de masse pâteuse épaisse, de composition uniforme et de consistance appropriée. Cette pâte est immédiatement éloignée de la source de chaleur et est, de préférence, étendue sur une surface unie en vue de produire une première oxydation partielle de l'huile siccative au contact de l'air.

Cette pâte est brassée et mélangée sans arrêt afin d'éviter la formation de cristaux tant soit peu volumineux de chlorate de potasse et pour provoquer la première oxydation partielle de l'huile siccative ainsi que de faire sécher et durcir partiellement la pâte formée de chlorate de potasse, d'amidon et d'huile siccative. L'opération est conduite très rapidement et, pour l'activer, on pourrait avantageusement employer un courant d'air chaud et sec.

La pâte est alors introduite immédiatement dans une presse appropriée et refoulée dans des perforations plus ou moins fines soit au moyen de l'air comprimé, soit d'un piston ou de tout autre dispositif approprié ou bien on peut lui donner toute forme voulue.

Les baguettes, ayant la forme du vermicelle, ainsi obtenues sortent par saccades sans discontinuité et sont distribuées en une couche mince sur des plateaux appropriés. Ces derniers sont exposés aux rayons du soleil, ou simplement placés dans un endroit plus ou moins chaud et ventilé de toute façon appropriée. Après un délai soit de quelques heures, soit de quelques jours, suivant le degré de température ou l'efficacité de la ventilation, les baguettes susdites sont alors complètement sèches; l'huile siccative est suffisamment oxydée pour consolider le produit et le rendre imperméable à l'eau, et l'explosif est prêt pour l'emploi.

Les proportions relatives de chlorate de potasse, d'amidon et d'huile siccative peuvent varier dans les limites voulues et suivant les applications.

Si l'on désire obtenir un explosif sans fumée, la quantité de chlorate de potasse variera de 75 p. 0/0;

environ, à 85 p. 0/0, environ, et la proportion d'amidon, ou autre matière amylacée, variera alors de 19 p. 0/0 à 8 p. 0/0; et la proportion d'huile siccative sera de préférence de 6 p. 0/0, mais pourra varier d'une fraction de 1 p. 0/0 à 10 p. 0/0 environ.

Si c'est une poudre semi sans fumée que l'on veut obtenir, telle qu'elle convient dans les opérations de guerre pour faire éclater les obus, afin de voir l'endroit où ils tombent et de pouvoir rectifier le tir des canons, ou bien si un explosif impur suffit pour des raisons économiques ou autres, la quantité de chlorate de potasse peut être de 75 p. 0/0 en s'abaissant à moins de 50 p. 0/0, et la proportion relative de la base d'amidon peut être élevée de 19 p. 0/0 à plus de 45 p. 0/0, et le pourcentage d'huile siccative peut varier de moins de 1 p. 0/0 à plus de 10 p. 0/0.

Lorsque la quantité d'huile siccative est moindre, l'explosif devient moins sûr et moins imperméable; mais, dans certains cas, l'huile siccative peut être entièrement supprimée.

La raison pour laquelle il est fait emploi d'une huile siccative, de préférence suivant cette invention, c'est que cette huile forme une pellicule autour des particules de chlorate de potasse et d'amidon gonflé. On n'atteindrait pas ce but en se servant d'huiles non siccatives; mais, néanmoins, dans des cas spéciaux où on voudrait employer un degré inférieur d'explosif, on pourrait se servir d'huile non siccative telle que l'huile d'olive, l'huile de poisson ou même certaines huiles solides ou solidifiées ou des produits similaires tels que la stéarine, le spermaceti, la cire et leur équivalent. Des hydrocarbures tels que la vaseline et la paraffine ainsi que les huiles hydrocarbonées ne sont pas aptes à enrober les particules de chlorate de potasse.

Dans la réalisation de ce procédé, l'invention n'est nullement limitée à l'ordre précis des phases, proportions ou éléments décrits, attendu qu'un grand nombre de modifications peuvent y être apportées tout en restant dans le cadre de cette invention telle qu'elle est spécifiée. Ainsi, par exemple, le chlorate de potasse et l'amidon peuvent être mélangés ensemble dans un seul récipient avec la quantité d'eau voulue. De même, l'huile siccative peut être appliquée à l'un quelconque des éléments ou à tous ces derniers simultanément. Dans tous les cas, cependant, les grains d'amidon seront traités par la chaleur et l'humidité pour provoquer la dilatation du grain d'amidon et l'agrandissement de la cavité centrale avec absorption d'eau et imprégnation intime



tant de l'intérieur que de l'extérieur des grains d'amidon avec les particules de chlorate de potasse, l'intégrité structurale du grain d'amidon n'étant pas détruite.

On peut aussi, pour augmenter la force d'expansion de la poudre, ajouter à la composition décrite un ou plusieurs autres éléments actifs, tels que le bioxyde de manganèse (qui forme une poudre noire), ou du protoxyde de cuivre, ou du bioxyde de barium, ceux-ci étant incorporés à la pâte dans le cours du procédé de fabrication. La proportion de ces éléments actifs doit être très faible, c'est-à-dire de un cinq millième à un vingtième du poids total de la pâte. De même, dans un but analogue, on peut ajouter dans des proportions variables, suivant qu'on le jugera utile, une certaine quantité de nitro-glycérine, de xyloïdine ou de pyroxyline, de coton-poudre à canon, et de composés de picrate.

En outre, au lieu de chlorate de potasse, on peut faire usage de chlorate de soude, ou même de nitrate de potasse ou de nitrate de soude, ou autre véhicule de l'oxygène ou même une combinaison de ces derniers.

### 373.904. — Préparation des émulsions stables pour le broyage des couleurs,

Par M. Gabriel PARROT.

L'invention porte sur un procédé de préparation et d'emploi des huiles propres à former des émulsions stables dans le broyage des couleurs pour la peinture.

Les émulsions ayant une fluidité beaucoup moins grande que l'huile pure, leur emploi dans le broyage permet d'obtenir une pâte dans laquelle le liquide (l'huile) ne tend pas à se séparer du solide (le pigment coloré). Les émulsions peuvent être préparées à l'avance et employées ensuite au broyage, ou bien elles peuvent être produites pendant le broyage lui-même en introduisant dans la poudre les quantités respectives d'eau et d'huile susceptibles de produire l'émulsion.

Mais, dans les deux cas, la réussite de l'opération dépend de la préparation préalable de l'huile, car, suivant l'état chimique dans lequel celle-ci se trouve, l'émulsion produite est stable ou instable et, tandis que dans le premier cas le produit du broyage est de bonne qualité, dans le second cas il est de mauvaise qualité.

Dans le présent procédé, on prend de l'huile de lin ou toute autre analogue employée en peinture, mais obtenue par pression ; ce point est essentiel,

car les huiles obtenues par diffusion ne peuvent donner que de mauvais résultats, à cause des matières dissoutes au cours de la diffusion et qui, lors de l'évaporation du dissolvant, sont demeurées dans l'huile.

Cette huile claire est alors soufflée, exactement comme lorsqu'on veut préparer des huiles siccatives, mais avec cette différence que la température de l'huile, qui est élevée dans le cas des huiles siccatives à 120° et même 150°, ne doit pas dépasser 80° environ. Cette température est suffisante pour coaguler et séparer toutes traces de matières albuminoïdes contenues dans l'huile, tout en évitant de colorer celle-ci. De plus, il est utile que l'air passe, avant son introduction dans l'huile, sur un appareil ozonateur qui lui donne une certaine puissance de décoloration.

La durée du soufflage ne doit pas être de moins de 60 heures environ et peut être portée à 100 heures si l'intensité du courant d'air n'est pas très grande.

L'huile ainsi obtenue est devenue légèrement siccatrice, peu colorée, et elle a surtout acquis la propriété recherchée de se mélanger à l'eau de manière à former une émulsion d'une stabilité remarquable.

La composition des huiles végétales étant éminemment variable, les proportions d'huile et d'eau qui forment l'émulsion stable varient, quoique dans de faibles proportions, mais d'ailleurs, quand il y a un excès d'eau dans l'émulsion, il s'élimine de lui-même au broyage et la pâte ne conserve que la quantité correspondant à l'état de l'huile employée.

On peut également stabiliser les émulsions faites avec des huiles ordinaires ou siccatives en y ajoutant une certaine quantité (de 2 à 4 p. 100) d'ammoniaque liquide, mais ce procédé ne donne pas d'aussi bons résultats, et comme les huiles qu'il permet d'employer sont généralement assez colorées, il n'est guère applicable que pour la préparation des couleurs foncées.

### 373.884. — Procédé industriel de fabrication du métasilicate de soude et de ses hydrates amorphes et cristallisés,

Par M. Henri VERRIER.

Les silicates de soude, actuellement en usage, sont fabriqués industriellement de plusieurs manières : par la combinaison d'un excès de silice anhydre, vers 1.500° C., avec de l'hydrate de soude,



ou du carbonate de soude, ou du sulfate de soude, ou du bisulfate de soude, ou du nitrate de soude, ou encore avec l'oxyde de sodium provenant de la dissociation du chlorure de sodium en présence de vapeur d'eau à cette température élevée. Tous ces silicates solides et en masses vitreuses, ne se ramollissant et ne fondant qu'au rouge, très difficilement solubles à la température et à la pression atmosphériques, donnent, par dissolution aqueuse, des silicates liquides plus ou moins visqueux à la température ordinaire et suivant leur degré d'hydratation, mais avec séparation de silice libre.

Les uns et les autres renferment une proportion de silice supérieure à celle qui doit exister dans le métasilicate de soude et ne cristallisent pas. Leurs formules, non définies, varieraient entre  $\text{Na}_2\text{O} \ 2 \frac{1}{4} \text{SiO}_2$  et  $\text{Na}_2\text{O} \ 4 \frac{1}{4} \text{SiO}_2$  pour les silicates vitreux et entre  $\text{Na}_2\text{O} \ 2 \text{SiO}_2$ ,  $n\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Na}_2\text{O} \ 4 \text{SiO}_2$ ,  $n\text{H}_2\text{O}$  pour les silicates liquides plus ou moins visqueux. Le métasilicate de la formule  $\text{Na}_2\text{O} \ \text{SiO}_2$  et ses hydrates de celle  $\text{Na}_2\text{O} \ \text{SiO}_2$ ,  $n\text{H}_2\text{O}$ , cristallisés ou non, complètement solubles et stables à la dissolution, n'ont été fabriqués jusqu'ici que comme produits scientifiques et de laboratoire, généralement par la réaction de la silice gélatineuse sur l'hydrate de soude.

Le procédé industriel faisant l'objet de la présente invention, substituant à la silice gélatineuse celle non neutralisée contenue en excès dans les silicates vitreux et leurs dissolutions, fabriqués comme il a été indiqué plus haut, consiste à combiner à cette silice non neutralisée, la quantité d'oxyde de sodium nécessaire pour obtenir le métasilicate de la formule  $\text{Na}_2\text{O} \ \text{SiO}_2$  et ses hydrates amorphes ou cristallisés de la formule  $\text{Na}_2\text{O} \ \text{SiO}_2$ ,  $n\text{H}_2\text{O}$ ,  $n$  pouvant varier de 0 à  $\infty$ .

Cette combinaison est réalisée, soit en faisant fondre, en quantité nécessaire, les silicates vitreux dans de l'hydrate de soude en fusion à haute température pour préparer l'anhydre, ou en dissolution et à une température moins élevée, pour préparer l'hydraté, et *vice versa* ; soit en mélangeant intimement à froid les solutions de ces silicates vitreux avec de l'hydrate de soude solide ou dissous en quantité nécessaire. En ajoutant à ces combinaisons une proportion d'eau suffisante ou, au contraire, en évaporant celle en excès, on obtient depuis le produit  $\text{Na}_2\text{O} \ \text{SiO}_2$ ,  $n\text{H}_2\text{O}$ , jusqu'à celui  $\text{Na}_2\text{O} \ \text{SiO}_2$ , en passant par tous les degrés d'hydratation intermédiaires.

Les solutions du métasilicate préparé comme il vient d'être expliqué, peuvent cristalliser sous diffé-

rentes formes cristallines renfermant 5 ou 6 ou 7, etc., molécules d'eau, dépendant de la concentration des liqueurs, du milieu dans lequel la cristallisation s'effectue et de la température ambiante. Ainsi, en amenant la concentration de la liqueur  $\text{Na}_2\text{O} \ \text{SiO}_2$ ,  $n\text{H}_2\text{O}$  à différentes densités telles que  $n$  représente sensiblement 5 ou 6 ou 7, etc., agitant fortement pendant le refroidissement, on obtient des prises en masses constituées par des silicates cristallisés de formules  $\text{Na}_2\text{O} \ \text{SiO}_2$ ,  $5\text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{Na}_2\text{O} \ \text{SiO}_2$ ,  $6\text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{Na}_2\text{O} \ \text{SiO}_2$ ,  $7\text{H}_2\text{O}$ , etc., souvent par des mélanges de ces formes cristallines.

La liqueur concentrée à des densités moins élevées que ci-dessus, mais en présence d'un excès d'hydrate de soude, donne, par refroidissement et sans agitation, des masses cristallines et des petits cristaux séparés ayant les compositions indiquées en dernier lieu suivant le degré de concentration. On obtient également sans agitation des masses cristallines et des petits cristaux dans les solutions neutres, suffisamment étendues d'eau, par refroidissement ou par évaporation lente à la température ordinaire. Enfin, pour obtenir les silicates  $\text{Na}_2\text{O} \ \text{SiO}_2$ ,  $n\text{H}_2\text{O}$ , dans lesquels  $n$  représente moins de 5 jusques et y compris 0, il suffit de pousser plus avant l'évaporation des solutions en n'y laissant subsister que la quantité d'eau correspondant à  $n\text{H}_2\text{O}$ ,  $n$  représentant 0 et tous les nombres compris entre 5 et 0 ; on obtient ainsi, par refroidissement, des masses amorphes d'une consistance allant du pâteux au solide à la température ordinaire, et selon leur degré d'hydratation.

Les prises en masse s'effectuent plus facilement en solutions alcalines caustiques qu'en solutions neutres où la grande viscosité met obstacle à la propagation rapide de la cristallisation dans la masse.

Toutes ces formes du métasilicate  $\text{Na}_2\text{O} \ \text{SiO}_2$  et de ses hydrates amorphes et cristallisés sont entièrement solubles dans l'eau à chaud et même à la température ordinaire, sans séparation de silice.

Les hydrates cristallisés fondent au-dessous de  $50^\circ \text{C}$ . dans leur eau de cristallisation.

Les hydrates renfermant moins de  $5\text{H}_2\text{O}$ , chauffés à l'ébullition, d'abord liquides, deviennent, en se déshydratant, de plus en plus pâteux, pour arriver vers  $150^\circ \text{C}$ . à la déshydratation presque complète (celle-ci ne s'obtenant qu'à la calcination), et l'obtention d'une masse sèche et solide qui n'est plus fusible qu'à hautes températures.



373.854. — **Procédé pour la préparation de l'éther glycéro-salicylique (ester),**

Par M. Carl SORGER.

Le remplacement d'un reste d'alcool par un autre alcool équivalent, ceci dans l'éther en vue de la formation d'un nouvel éther (ester), est très peu étudié, ce remplacement se rapportant seulement à la catégorie des acides gras. On a remarqué que dans un ester, les éléments concentrés d'alcool sont remplacés par les éléments faibles d'alcool. Ceci n'est pas valable dans tous les cas.

Le changement des restes d'alcool aliphatique en éther acide aromatique n'est pas encore connu. Il a seulement été trouvé que l'éther méthyl- ou ather-salicylique chauffé avec la glycérine produit le précieux thérapeutique dit éther glycéro-salicylique.

La réaction s'effectue parce que les éléments faibles d'alcool sont mis en liberté dans l'ester et remplacés par les éléments plus concentrés. Le remplacement de l'alcool lors de la formation du glycéro-ester se comporte de la même manière, déjà observée avec l'éther-phénol si volatil obtenu par la réaction de l'acide phénique mélangé avec l'alcool ou bien par exemple dans l'éther phényl-salicylique (salol). Cette réaction n'est pas toujours possible et doit être étudiée suivant chaque cas.

En considérant les modes de préparation connus de l'éther glycéro-salicylique, le procédé qui fait le but de la présente invention marque un progrès sérieux dans ce domaine, puisque, d'un côté, la matière première est très bon marché (le prix de l'éther méthyl-salicylique dans le présent procédé en rapport de celui de l'acide salicylique est plus élevé par la plus grande quantité de glycérine qui est employée dans les procédés connus) et le produit est prêt à être employé sans aucune autre manipulation.

La nouvelle formation de l'éther glycéro-salicylique n'était pas du tout présumée car, la glycérine, comme il est connu, se décompose à une haute température et abandonne l'acide salicylique lorsqu'elle est chauffée plus haut que le point de fusion. Dans la présente réaction, le changement de l'alcool méthyl- ou ather-salicylique chauffé avec la glycérine s'effectue plus facilement que le changement de l'alcool ather-salicylique.

Une faible quantité d'hydrate de soude, de carbonate, d'acétate ou de salicylate accélère la réaction. Par l'addition de soude la formation de produits colorés est empêchée presque complètement.

La réaction peut trouver sans autre un emploi

comme produit pharmaceutique ou l'éther glycéro-salicylique peut être isolé suivant la méthode indiquée ci-après :

100 parties d'éther méthyl-salicylique et

120 parties de glycérine sont chauffées doucement avec 0,2 partie de soude à une température de 195° centigrades où, à cette température, un liquide laiteux se forme et des vapeurs formées d'eau et d'un peu d'éther s'échappent. A la température indiquée les liquides séparés se mêlent doucement en une masse homogène et l'alcool commence à distiller de sorte que très peu d'éther méthyl- ou ather-salicylique se trouve dans le mélange. Cet alcool méthyl- ou ather-salicylique peut, après rectification, de nouveau être employé à la préparation de l'éther méthyl-salicylique.

Au commencement que l'alcool commence à distiller l'on fait monter la température doucement et cela en un jour environ jusqu'à 215-220, jusqu'à ce que l'alcool ne distille plus. Le produit de réaction huileux est, dans le but d'isoler l'éther de glycérine, versé dans de l'eau chaude.

Lors d'un long repos de la solution dans un endroit froid, il semble que l'ester se cristallise tout à fait ; cet ester peut aussi être retiré par l'éther dans une solution d'eau. Dans l'éther incristallisable l'ester forme de minces et blanches aiguilles, lesquelles ont la propriété de ressembler beaucoup à l'éther glycéro-monosalicylique.

L'on peut procéder encore ainsi :

100 parties d'éther ather-salicylique et

120 parties de glycérine sont traitées comme dans l'exemple précédent, l'alcool ather-salicylique distille alors. Le tout se passe comme il est décrit ci-devant.

373.858. — Steimel. — Procédé et dispositif pour purifier l'huile de graissage et autres produits analogues.

373.975. — Malden. — Méthode pour traiter les goudrons et les poix pour les rendre plus aptes à divers emplois industriels.

373.951. — Savigny. — Fabrication de superphosphates de chaux nitrés.

373.953. — Jolicard. — Fabrication continue de l'oxyde et des sels de zinc de l'hydrogène de l'azote et de l'ammoniac à la cornue Bessemer.

373.986. — Produits chimiques de Thann. — Fabrication de sulfoeyanure de calcium et d'autres sulfoeyanures.

373.994. — Knoll. — Fabrication d'éthers d'acide avec de la cellulose ou avec des produits proches de transformation.



374.011. — Germe. — Préparation du sel d'uranyle et application de ce dernier, notamment à la production d'effets lumineux.

374.053. — Guérin. — Enduits pour les métaux.

373.998. — Flossel. — Appareils pour la purification des gaz des hauts fourneaux et autres gaz impurs.

370.040. — Antoni. — Appareil de décantation et récupération des eaux chargées et produits divers.

374.007. — Roach. — Procédé de tannage des cuirs et peaux.

373.992. — Boucherie. — Procédé et appareil d'injection des bois.

374.114. — Appleyard. — Procédé pour rendre certaines substances ou matières non conductrices d'électricité imperméables et à l'épreuve des acides.

## BREVETS ALLEMANDS

Analysés par M. J. DESALME

### 179.610. — Procédé de tannage rapide,

Par Sébastiano BOGCIARDO et C<sup>o</sup>, à Gesnes.

Ce procédé consiste à ajouter aux substances tannantes végétales des sels ne présentant pas de propriétés tannantes et susceptibles d'être éliminés par un lavage à l'eau.

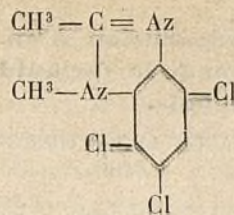
Aussi on obtient de bons résultats en employant un bain contenant 22,5 0/0 de chlorure de sodium, 3 0/0 de sulfate de soude et 1,5 0/0 d'acide chlorhydrique.

On peut avantageusement passer la peau dans un bain de substance tannante et du mélange salin ci-dessus, puis dans un second du même produit tannant additionné de NaCl, enfin dans un troisième de substance pure. La durée du tannage est de 2 à 3 jours pour du cuir épais.

### 180.126. — Préparation de produit semblable au celluloïd,

Par BADISCHE ANILINE U. SODA FABRIK, à Ludwigshafen a Rh.

Ce procédé préconise dans la préparation du celluloïd, le remplacement du camphre par les amidines dérivées des orthodiamines aromatiques. On peut employer la méthénilorthotoluyldiamine fusible à 113-115°. L'éthyléthényltrichlororthophénylènediamine fusible à 116-117° (obtenue par réduction de l'éthylacétorthonitrochloranilide) et la méthyléthényltrichloramidine :



fusible à 122-121° obtenue par méthylation du sel de soude de la trichloréthénylamidine.

### 182.691. — Procédé de préparation d'acide formique concentré au moyen de formiates,

Par NITRITFABRIK, AKT.-GES., à Köpenick près Berlin.

Addition à la patente 169.730 dans laquelle était revendiqué le procédé consistant à dissoudre un formiate dans de l'acide formique concentré, à décomposer cette solution par l'acide sulfurique concentré et distiller.

Les auteurs ont trouvé que l'on peut remplacer l'acide sulfurique par un sulfate acide et que l'on peut dissoudre le formiate dans de l'acide acétique, quand une petite quantité de ce dernier ne sera pas gênante dans l'acide formique distillé.

Ils ont constaté aussi qu'en ajoutant un sulfate neutre à la dissolution du formiate dans l'acide formique ou acétique on peut dissoudre une nouvelle proportion de formiate sans être obligé de mettre une nouvelle quantité du dissolvant.

### 183.856. — Procédé de préparation de formaldéhyde, de paraformaldéhyde et de formiate de méthyle,

Par Martin GOLDSCHMIDT, à Dresde.

L'auteur a trouvé que le formiate d'étain, chauffé aux environs de 180° se décompose en oxyde, oxydure, formaldéhyde et acide carbonique. Le formaldéhyde se produit pour une faible partie en formaldéhyde liquide, mais principalement sous la forme de paraformaldéhyde solide qu'il est facile d'isoler du produit de distillation. Si l'on refroidit très énergiquement on provoque la condensation d'une importante portion de formiate de méthyle. Au lieu d'employer du formiate d'étain, on peut faire passer des vapeurs d'acide formique sur de l'oxyde d'étain ou de l'oxydure d'étain chauffé. On peut utiliser en nature le formiate de méthyle ou bien le saponifier et le séparer ainsi en alcool méthylique et acide formique.



184.269. — **Préparation d'un produit de condensation de la formaldéhyde et du goudron de bois,**

Par CHEMISCHE FABRIK AUF AKTIEN (vorm E. Schering), à Berlin.

On fait agir sur le goudron de bois de la formaldéhyde ordinaire ou polymérisée, sans aucun agent de condensation.

Dans 1 cc. de goudron de bois on ajoute 200 gr. de formaldéhyde ; on chauffe en agitant à 130° et l'on maintient quelque temps à cette température.

Le produit est lavé à l'éther ; après pulvérisation il constitue une poudre brun grisâtre. Le lavage à l'éther a pour but de rendre le produit inodore. Ce composé est employé en dermatologie.

182.558. — **Préparation d'amidon soluble,**

Par Wm. WOTHERSPROON, à Pinsley, Schottland.

Ce procédé consiste à chauffer l'amidon sec avec un acide organique monocarboxylé, tel que l'acide acétique, par exemple, à la température de 80-100°.

Le produit obtenu ne se différencie pas à l'aspect de l'amidon ordinaire et se lave à l'eau froide, sans perte.

Il se dissout dans l'eau bouillante en donnant une solution claire ne se gélifiant pas et ne donnant lieu à aucune séparation de produit, même après un long abandon.

Par dessiccation, cette solution abandonne une pellicule transparente, élastique, qui peut servir de succédané à la gélatine, caséine, etc.

182.670. — **Liquide développateur pour papier à image apparente au chlorure d'argent,**

Par H. J. MALLABAR, à Liverpool.

L'auteur mélange un révélateur avec un cyanure ou mieux un sulfocyanure ou un iodure alcalin, de façon à ce que le sel d'argent formé par double décomposition soit soluble dans le bain afin que celui-ci reste clair.

L'auteur recommande l'emploi de deux tablettes, l'une de 0 gr. 25 d'acide pyrogallique, l'autre de 0 gr. 002 de bichromate de potasse, 0 gr. 017 de sulfocyanure de potassium et 0 gr. 07 d'acide citrique ; toutes ces substances sont mélangées à une substance indifférente, telle que le sucre de lait, dans la confection des tablettes.

Les deux tablettes sont dissoutes dans un volume d'environ 140 cc. d'eau.

Lorsque le papier est légèrement impressionné sous le négatif, on le porte dans le bain de développement, sans laver auparavant, et après développement on fixe dans un bain d'hyposulfite de soude jusqu'à ce que l'image possède le ton désiré, on lave et on sèche.

Le développement de l'image dure 1 minute 1/2 environ et l'image possède le même ton que si elle avait été virée à l'or.

183.022. — **Préparation d'acide oxalique par oxydation du sucre au moyen d'acide azotique,**

Par Dr NAUMANN, Dr L. MOESER, à Gressin, et Dr E. LINDENBAUM, à Frankfort.

Cette préparation est basée sur ce que les hydrates de carbone tels que le sucre sont oxydés à froid par les combinaisons de vanadium telles que le pentoxyde de vanadium qui est réduit en tétr oxyde ; ce dernier, sous l'action de l'acide azotique, prend de l'oxygène et s'oxyde en pentoxyde qui peut donner son oxygène au sucre, et ainsi de suite. Il suffit d'une faible quantité de pentoxyde : pour 1 gr. de sucre, 0,001 à 0,002 gr. de  $V_2O_5$ .

Par ce moyen le sucre se trouve transformé en acide oxalique indirectement par l'oxygène de l'acide nitrique.

La réaction se fait à la température ordinaire, elle est très rapide, ne donne lieu à aucun produit intermédiaire et le rendement est très élevé.

184.449. — **Tannage des peaux,**

Par Dr A. WEINSCHENK, à Mainz.

Dans ce procédé on soumet les peaux à l'action de l'aldéhyde formique et du naphthol  $\alpha$  ou  $\beta$ , soit en bain combiné, soit en bains séparés.

Par exemple, on plonge les peaux pendant quelque temps dans une solution de formaldéhyde à 1/4 ou 1/2 0/0. Le cuir formolé obtenu est débarrassé de son excès de formaldéhyde par un lavage à l'eau, puis il est plongé et maintenu en agitation dans une solution aqueuse d' $\alpha$  ou  $\beta$  naphthol contenant en suspension un excès de réactif.

Le directeur-gérant : Bernard TIGNOL

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



# COMPTE RENDU DES SOCIÉTÉS SAVANTES FRANÇAISES ET ÉTRANGÈRES

**Société chimique de France.** — *Séance du vendredi 24 mai 1907.* — Présidence de M. Bouveault, président.

Mme Moissan offre à la Société le portrait de M. Moissan.

M. Bouveault exprime la gratitude de la Société chimique pour ce précieux souvenir.

M. Rosenstiehl communique le résultat de ses recherches sur l'hydrolyse des sels et des éthers.

Il indique que, comme il y a des éthers à hydrolyse lente et à hydrolyse rapide, il y a des sels à hydrolyse lente et à hydrolyse rapide. Il signale comme éthers à hydrolyse rapide les dérivés du triphénylcarbinol, et à hydrolyse lente, ceux des éthers halogénés, par exemple, de l'alcool éthylique; comme sels à hydrolyse lente, les sulfates de chrome où l'acide sulfurique a été considéré comme dissimulé, et à hydrolyse rapide, en procédant par extension, les chlorures alcalins.

×

**Académie des sciences.** — *Séance du 6 mai 1907.* — Présidence de M. A. Chauveau.

*Sur une extension de la réaction Friedel et Crafts*, note de MM. A. Haller et Guyot.

Les auteurs ont observé que les amines aromatiques tertiaires, et même certaines amines aromatiques secondaires telles que la diphenylamine, sont susceptibles de se condenser avec un grand nombre de molécules organiques, en présence de chlorure d'aluminium, en vertu de réactions qui sortent du cadre ordinaire et bien connu des condensations Friedel et Crafts.

Le chlorure d'aluminium est dissout dans trois à quatre fois son poids d'amine préalablement diluée ou non dans un véhicule neutre : sulfure de carbone, éther anhydre, puis on ajoute le composé organique qu'on veut fixer sur l'amine; une élévation de température a lieu et l'on termine au bain-marie; on coule sur glace, on alcalinise à la soude caustique en excès pour dissoudre toute l'alumine, on décante l'huile surnageante et l'on termine par un entraînement à la vapeur d'eau.

Les auteurs ont condensé ainsi :

*L'indigotine et la diméthylaniline;*

*Le benzyle et la diméthylaniline;*

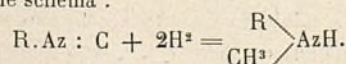
*L'orthodibenzoylbenzène et la diméthylaniline;*

*Le phénylglyoxolate d'éthyle et la diméthylaniline;*

*La benzophénone, l'isatine, les antraquinones*, sur la diméthyl ou diéthylaniline et en général les molécules comportant un carbonyle à caractère négatif assez prononcé.

*Hydrogénation directe des carbylamine forméniques*, note de MM. P. Sabatier et A. Mailhe.

En appliquant la méthode d'hydrogénation directe en présence de nickel réduit à une température de 160-180°, les auteurs ont pu hydrogéner ces composés et obtenir divers produits de réduction et des produits de polymérisation; la plus grande partie de la réaction se passe suivant le schéma :



*Sur l'acide dilactylique inactif*, note de MM. E. Jungfleisch et M. Godchot.

M. Haller présente une note de M. Henri Leroux sur la décahydronaphtylcétone  $\alpha$  et la décahydronaphtylamine  $\alpha$ .

Le premier de ces corps a été obtenu par oxydation du naphthol correspondant obtenu lui-même par hydrogénation catalytique au nickel.

L'amine de cette cétone réduit par le sodium et l'alcool absolu donne la décahydronaphtylamine correspondante.

*Séance du 13 mai 1907.* — Présidence de M. A. Chauveau.

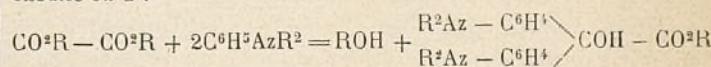
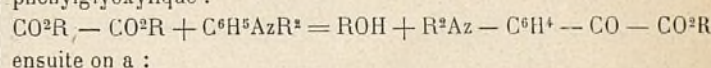
*Sur l'emploi du permanganate de potassium comme éliminateur de l'hyposulfite de sodium en photographie*, pli cacheté de M. Albert Granger, du 5 novembre 1906.

L'auteur préconise une solution de permanganate à 1/1000, à la dose de 10 cc. étendus à 250 cc. pour un 13 X 18; on réitère le traitement jusqu'à ce que le permanganate reste inaltéré et l'on passe le cliché en acide oxalique à 1 0/0 pour enlever la teinte brune; un lavage termine.

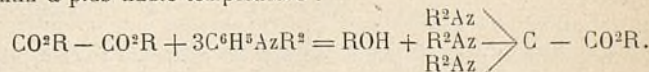
M. d'Arsonval présente une note de M. G. Claude sur les deux modes de détente employés dans la liquéfaction de l'air.

M. Haller présente une note de M. L. Bruninghaus sur la phosphorescence des composés calciques manganésifères, ainsi qu'une note de M. A. Guyot sur la condensation des éthers oxaliques avec les amines aromatiques tertiaires.

Les éthers oxaliques réagissent sur ces amines en présence de chlorure d'aluminium en donnant des produits variables avec les conditions; à basse température on obtient un éther dialcoylamidophénylglyoxylique :



enfin à plus haute température :



Traités par l'acide sulfurique concentré ces composés dégagent de l'oxyde de carbone et fournissent quantitativement les éthers glyoxyliques des acides dialcoylamidobenzoïques, les éthers glycoliques des tétracoyldiamidobenzophénones et les éthers acétiques des hexalcoyltriamidotriphénylcarbinols.

*Sur les silicates d'alumine et de chaux*, note de M. O. Bondouard présentée par M. Le Chatelier.

*Action du fluor sur le sélénium.* Tétrastuorure de sélénium, note de M. Paul Lebeau présentée par M. Ditte.

En opérant dans du cuivre, ce savant a obtenu à basse température par l'action directe du fluor sur le sélénium un composé de  $SeF^4$  saturé.

*Sur la constitution et les propriétés des aciers au bore*, note de M. Léon Guillet présentée par M. Le Chatelier.

Ces aciers sont très sensibles à la trempe et méritent d'attirer l'attention des industriels.

*Séance du 21 mai 1907.* — Présidence de M. A. Chauveau.

*Sur l'hydrogénation directe des dicétones forméniques*, note de MM. P. Sabatier et A. Mailhe.

La méthode d'hydrogénation au nickel vers 140-150, appliquée aux dicétones, fournit dans le cas de la butanedione,  $CH^3 - CO - CO - CH^3$ , les deux composés  $CH^3 - CHOH - CO - CH^3$  et  $CH^3 - CHOH - CH - OH - CH^3$ .

Les  $\beta$ -cétones sont en partie scindées.

Les  $\gamma$ -cétones ne le sont pas.

M. Lemoine présente une note de M. J.-B. Sendrens sur la déshydratation catalytique des alcools par le phosphore amorphe.



A chaud, les alcools sont décomposés en eau et carbure éthylénique.

Il en est de même lorsque l'on emploie le phosphate d'alumine pur  $(\text{PO}_4)\text{Al}_2$  préalablement calciné dans un creuset de platine ; dans ce dernier cas, la température doit être de 300-340°.

*Action de l'amalgame de magnésium sur les aldéhydes*, note de MM. André Kling et Paul Roy présentée par M. Troost.

Cet amalgame agit sur les aldéhydes grasses pour les aldoliser comme le feraient les alcalis caustiques, puis réduit l'aldol formé.

M. Ditte présente une note de M. Marcel Houdard *sur les combinaisons doubles du sesquisulfure d'aluminium avec les protosulfures de chrome, de nickel, de cobalt et de magnésium*, et une note de M. Edgard Derôme *sur la dissociation des silicates de lithium*.

M. Haller présente une note de M. A. Guyot *sur les produits de condensation de l'oxalate d'éthyle avec la diméthylaniline en présence de chlorure d'aluminium*, dans laquelle l'auteur décrit notamment le p. diméthylamidophénylglyoxylate d'éthyle, le tétraméthylamidodiphénylglycolate d'éthyle ainsi que l'hexaméthyltriamidotriphénylacétate d'éthyle.

Il présente également une note de M. G. Darzens *sur la synthèse glycidique de cétones hexahydroaromatiques* ainsi qu'une note de M. Marcel Delépine *sur les thiosulfocarbonates métalliques et la préparation des sulfocarbimides de la série grasse*.

Séance du 27 mai 1907. — Présidence de M. Henri Becquerel.

M. Mascart présente une note de M. Maurice de Broglie *sur une nouvelle propriété des gaz issus des flammes*.

L'auteur a reconnu la présence de centres électriquement neutres qui sont susceptibles de se charger sous l'influence des radiations du radium ou des rayons de Röntgen en se transformant en centres chargés analogues aux gros ions et sont arrêtés par un filtre de coton ordinaire et détruits par la chaleur ; ils disparaissent spontanément au bout de quelque temps.

*Sur quelques sulfites doubles d'acide hypovanadique*, note de M. Gustave Gain présentée par M. Ditte, dans laquelle l'auteur décrit les sulfites doubles avec le potassium, ammonium, rubidium, césium, thallium, sodium et lithium.

M. Gernez présente une note de M. Pelabon dans laquelle l'auteur étudie la fusibilité des divers mélanges du sélénure de plomb avec un excès de métal ou de métalloïde.

De M. Lespieau une note *sur les éthers méthyliques des allyl et propargylcarbinols*, présentée par M. Haller. L'auteur, en employant le dérivé magnésien du bromure d'allyle et le faisant agir sur l'éther chlorométhyle, a obtenu les éthers méthyliques de l'allylcarbinol et des bromo 1 ou 2 butenols 4 et du butine 1 — ol  $4\text{CH} \equiv \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OCH}_3$ .

M. Goris a constaté l'existence d'un nouveau principe cristallisé dans la kola fraîche, il a dénommé ce nouveau composé : kolatine.

Enfin M. Roux présente une note de M. A. Briot *sur la présure du figuier* (*Ficus carica*). On sait que le suc du figuier a la propriété de coaguler le lait ; l'auteur a constaté que la coagulation du lait frais est retardée ou empêchée par l'existence dans le lait d'une antiprésure. La chaleur détruisant cet antiferment, le lait bouilli se trouve de ce fait plus facilement coagulable que le lait frais.

×

**Chemical Society.** — Séance du 7 mars 1907. — Présidence de M. R. Meldola.

*Sur l'hydrolyse de l'amygdaline*, note de MM. R. J. Cadwell et St. L. Courtauld.

Les auteurs ont remarqué que la transformation de l'amygdaline en acide cyanhydrique, benzaldéhyde et deux molécules de glucose a lieu en deux étapes. Par hydrolyse avec une solution normale d'acide à 60°, ils ont obtenu le glycoside du nitrile phénylglycolique, obtenu par Fischer à partir du bioside au moyen de l'extrait de levure.

*Sur la réduction électrolytique*, par H. D. Law. Les produits de la réduction électrolytique des aldéhydes aromatiques sont des combinaisons du type hydrobenzoïne. Lorsqu'il y a un groupe méthyle substitué en ortho ou méta il se produit des corps résinoïdes.

Ainsi on obtient au moyen de la paratoluyaldéhyde une substance bien cristallisée, tandis que la méta et l'orthotoluyaldéhyde fournissent des résines. Cette action résinifiante peut être paralysée par l'introduction d'un autre groupe en position symétrique. C'est ainsi que la 3,5-diméthylbenzaldéhyde fournit un composé cristallin tandis qu'avec la 2,4-diméthylbenzaldéhyde on obtient 40 0/0 de résines.

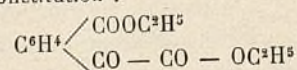
*Nouveaux sels de cérium*, par G. Th. Morgan et E. Cohen. Les auteurs ont constaté que les sels de cet élément, dérivés des acides sulfonés aromatiques, forment des corps bien cristallisés.

×

**Société chimique de Rome.** — Séance du 10 mars 1907. — Présidence de E. Paterno.

De C. Moselli, *Sur quelques nouveaux dérivés phtaloniques*.

En saturant à froid par HCl gazeux sec une solution d'acide phtalonique dans l'alcool absolu, lavant à l'eau et saturant au carbonate de soude, l'auteur a obtenu une huile incolore, sentant agréablement, avant la constitution :



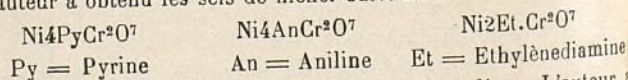
bouillant à 345° avec décomposition à la température ordinaire et à 219° sous une pression de 33 mm. de mercure.

*Bichromates doubles de métaux et de bases organiques*, par V. Parravano.

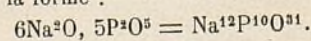
L'auteur a étudié les sels doubles de la pyridine, de l'aniline et de l'éthylènediamine obtenus par la réaction de quantités équimoléculaires de bichromate de potasse et de sels métalliques et de la quantité calculée ou d'un excès de base.

Dans quelques cas il se forme un précipité cristallin diversement coloré, dans d'autres la réaction est difficile.

L'auteur a obtenu les sels de nickel suivants :



De N. Parravano, *Sur les polyphosphates de sodium*. L'auteur a obtenu par fusion de 100 p. de pyrophosphate de Na anhydre et de 307,5 p. de métaphosphate vitreux de Graham (hexamétaphosphate) un sel cristallin de la forme :



De E. Paterno et M. Cingolani, *Un nouveau procédé de stérilisation de l'eau potable*.

Les auteurs emploient le fluorure d'argent à la dose de 2 milligrammes par litre d'eau et ont constaté l'efficacité du procédé sur le bactérium coli, choléra, typhus et le bacille de la diphtérie.

L'addition de si minimes quantités de fluorure d'argent ne modifie pas la nature chimique de l'eau. Quelques chiens en ont bu pendant plusieurs mois sans que l'autopsie ait révélé aucune lésion des organes.