

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° 243

TOME XVIII

SEPTEMBRE 1907

HENRI MOISSAN. — SON ŒUVRE. 1852-1907

De retour de Stockholm depuis deux mois à peine où l'attribution du prix Nobel l'avait appelé, Henri Moissan quitta un soir son laboratoire pour n'y plus revenir; le lendemain ses élèves s'inquiétèrent et ses intimes apprirent brusquement de quel mal l'illustre Maître était atteint; leur douleur fut grande lorsque brutalement, après quelques jours d'espoir, le décès leur fut annoncé (20 février 1907).

Que dire des qualités de l'homme vers lequel, aussitôt en sa présence, on se sentait attiré et charmé; sa figure toujours souriante, son accueil aimable, sa bienveillance bien connue surtout auprès des jeunes et des débutants, son exquise affabilité pour tous, ses vues larges, ses idées précises, son amour de la science, sa foi communicative firent de tous ceux qui l'approchèrent et des admirateurs et des amis. Il joignait à un esprit critique, juste, hardi, audacieux, inventif, à une activité prodigieuse, à une facilité d'assimilation très grande, une volonté et une ténacité extrême; pour la science il se dépensa sans compter.

C'est en 1880 que Henri Moissan débute dans la vie scientifique; les années écoulées de 1874, date de la présentation de son premier mémoire à l'Académie

des sciences, à cette époque il les consacre à conquérir ses grades universitaires. A ce moment la chimie organique semblait vouloir régner en maîtresse absolue; les progrès effectués dans cette branche étaient considérables et savants et industriels entraînés par ce courant où semblait être l'avenir délaissaient la chimie minérale à laquelle cependant quelques-uns devaient leur gloire ou leur fortune. Serait-ce seulement d'avoir montré combien l'étude de cette partie de la chimie est encore féconde et d'avoir fait renaître dans les jeunes générations ce mouvement de recherches permettant l'espoir de solutionner les problèmes de chimie minérale que l'œuvre de Henri Moissan serait considérable.

C'est à ce moment qu'il présente comme thèse de doctorat ès sciences physiques son premier travail important sur l'étude des oxydes métalliques de la famille du fer et si dans ce mémoire on y trouve déjà la netteté, la clarté et la précision qui sont ses caractéristiques, il ne donne pas l'impression que chaque étape de la vie scientifique de son auteur sera marqué par une géniale découverte; il en est de même des travaux qu'il publia peu après sur les sels de protoxyde de chrome.

Mais vers 1884, époque à laquelle il commence ses recherches tendant à l'isolement du fluor, apparaît sa personnalité avec ses qualités maîtresses.

« Je suis parti, dit-il, dans ces recherches d'une idée préconçue. Si l'on suppose pour un instant

« que le chlore n'ait pas encore été isolé, bien que nous sachions préparer les chlorures métalliques, l'acide chlorhydrique, les chlorures de phosphore et autres composés similaires, il semble que l'on augmentera les chances que l'on peut avoir d'isoler cet élément en s'adressant aux composés que le chlore peut former avec les métalloïdes. . . .

« Telles sont les considérations générales qui m'ont amené à reprendre d'abord d'une façon systématique que l'étude des combinaisons formées par le fluor avec les métalloïdes ». Il étudia donc d'abord les propriétés du fluorure de silicium, il constata la très grande stabilité de ce corps et fut ainsi conduit à trouver, *a priori*, un réactif du fluor : c'est que le fluor devait se combiner au silicium avec une grande énergie, avec incandescence, ce qu'il ne manqua pas d'essayer d'effectuer dans tous ses essais de préparation et plus tard il se servit de cette réaction comme indicateur du dégagement du gaz.

Moissan entreprend ensuite l'étude systématique des composés du fluor et du phosphore, il prépare le premier à l'état de pureté, le trifluorure, et s'ingénie par voie physique et par voie chimique à en opérer le dédoublement : sous l'action de l'étincelle d'induction il se forme partiellement du phosphore et du fluor, mais il se combine à l'excès de trifluorure pour donner le pentafluorure ; additionné de un demi-volume d'oxygène et sous l'action de l'étincelle électrique il n'obtient pas non plus de fluor, mais un composé nouveau, l'oxyfluorure ; il n'est pas plus heureux en faisant réagir sur ce trifluorure un certain nombre de métaux. Tous ces insuccès ne découragent pas Moissan, il reprend l'étude complète de l'action de l'étincelle sur le pentafluorure de phosphore. En même temps il prépare le trifluorure d'arsenic en suivant le procédé de Dumas et poursuit alors avec acharnement l'électrolyse de ce composé ; mais le trifluorure est mauvais conducteur, il faut avoir recours à des courants à voltages élevés, l'arsenic se dépose bien au pôle négatif et au pôle positif, des bulles gazeuses montent dans le liquide, mais il ne se dégage pas de fluor : le trifluorure se transforme en pentafluorure ; de plus la toxicité de ce composé est telle qu'à quatre reprises différentes Moissan est obligé d'interrompre ses expériences. Avec une ténacité de plus en plus grande il reprend alors l'étude de l'électrolyse de l'acide fluorhydrique déjà essayée par ses devanciers, Frémy et Gore ; les expériences de ces derniers et celles qu'il vient d'exécuter sont pour lui d'un enseignement précieux : il

imagine alors un petit appareil destiné à électrolyser l'acide fluorhydrique anhydre, à le garder sous cette forme à l'abri de l'humidité atmosphérique et à le maintenir à basse température (-50°). Ainsi disposé l'électrolyse de l'acide fluorhydrique donnait au pôle positif un gaz qui *enflammait le silicium cristallisé à froid*, qui décomposait l'eau avec production d'ozone qui déplaçait le chlore du chlorure de potassium . . . , c'était le fluor isolé pour la première fois le 26 juin 1886. Sa production était très irrégulière ; mais Moissan ne tarde pas à se rendre compte des causes de cette irrégularité et introduit dans l'acide fluorhydrique, pour le rendre conducteur, une petite quantité de fluorhydrate de fluorure de potassium qui quelquefois s'y trouvait comme impureté provenant de la préparation de l'acide anhydre ; désormais on obtient régulièrement le fluor.

La préparation de ce corps simple exécutée d'une façon aussi magistrale eut dans le monde savant un retentissement considérable. Moissan en entreprend ensuite une étude complète : propriétés physiques, propriétés chimiques ; il les a continuées jusqu'à sa mort, soit seul, soit avec son dévoué collaborateur et élève, M. P. Lebeau.

Nous sommes en 1887. Moissan est appelé à la chaire de toxicologie à l'Ecole Supérieure de Pharmacie ; la liste et l'importance de ses travaux vont prendre une proportion considérable ; dans le courant de l'année 1888 il est nommé membre de l'Académie de médecine et en 1891 il est élu membre de l'Académie des sciences. Cette date marque une étape de sa vie laborieuse et féconde ; depuis trois années il a un laboratoire, il est bien modeste il est vrai, mais autour de lui commencent à se grouper quelques élèves amenés par la renommée du jeune maître ; il les anime de sa foi ardente et entraînante ; une nouvelle série de travaux s'échafaude, une activité fiévreuse y règne bientôt et continue d'y régner jusqu'au départ du maître pour la Sorbonne.

Un métalloïde alors mal connu : le bore, de propriétés et d'aspects différents suivant le mode de préparation, attire son attention ; fidèle à sa méthode, il reprend les essais de ses devanciers et, après une critique sévère de leurs travaux, critique qui restera comme un modèle, il est amené à provoquer la réduction de l'anhydride borique par le magnésium ; cette préparation effectuée avec de certaines précautions lui donne du bore amorphe et pur.

Mais une pensée le hante : il veut soumettre la matière à sa volonté ; il veut obtenir le carbone cristallisé,

Après de nombreux essais infructueux il entreprend l'étude complète des différentes variétés de carbone : amorphe, graphitoïde, diamants que l'on trouve dans la nature, ainsi que l'examen approfondi des terrains dans lesquels on trouve du carbone cristallisé, principalement de la terre bleue du Cap et des sables diamantifères du Brésil.

Il examine avec une extrême minutie et une habileté consommée les résidus de ces terrains diamantifères, leur aspect extérieur, la température de combustion des différentes espèces de carbone cristallisé naturel, leur densité ; des cendres qu'ils laissent après leur combustion dans l'oxygène il en fait l'analyse, et y constate la présence constante du fer ; mais toutes les expériences qu'il essaye comme celle de ses devanciers ne lui donnent, suivant les circonstances, que du carbone amorphe ou du graphite ; il pense alors que la pression doit jouer aussi son rôle. Sur ces entrefaites, Friedel vient de trouver des fragments microscopiques de carbone cristallisé dans la météorite de Cañon Diablo ; Moissan en reprend l'étude et quelle n'est pas sa joie quand dans son laboratoire il trouve dans cette météorite, autour de deux grains microscopiques transparents, du carbone amorphe, mais « en lanières nettement comprimées à surface rugueuse et chagrinée ». « Là, dit-il, la nature semble être prise sur le fait. . . ». Mais il fallait réaliser au laboratoire et la solubilité du carbone dans le fer, solubilité qui augmente avec la température et la pression intérieure.

Les premières expériences furent faites avec le chalumeau oxyhydrique, mais la température n'était pas suffisamment élevée ; il réalise alors le four électrique. Primitivement composé d'un bloc de chaux, puis plus tard de calcaire, il était évidé en son centre de manière à former une cavité circulaire destinée à recevoir un creuset de charbon de cornue, dans des rainures pratiquées à sa surface supérieures deux électrodes étaient placées sur une même ligne horizontale ; leur extrémité correspond au dessus de la cavité et peuvent s'éloigner ou se rapprocher au moyen de glissières sur lesquelles sont montés leurs supports qui les mettent en communication avec les câbles qui amènent le courant ; un bloc de même substance, moins épais que celui qui forme le four proprement dit, constitue le couvercle destiné en même temps à agir comme le réverbère d'un four ; un autre dispositif permet de faire subir à un tube l'action calorifique du courant.

La méthode de reproduction du diamant consiste à chauffer au four électrique pendant quelques

minutes un mélange de fer et de charbon de sucre, puis à refroidir brusquement le creuset en le plongeant dans l'eau froide ; la croûte extérieure solidifiée empêche la dilation de la partie centrale, restée fluide pendant la fin du refroidissement opéré à l'air ; il en résulte à l'intérieur d'énormes pressions et une partie du carbone cristallise. Cette brillante expérience, cette belle découverte fut annoncée à l'Académie des sciences le 6 février 1893.

Ce four électrique si simple imaginé pour saturer de carbone à haute température une certaine quantité de fer devait servir entre les mains de Moissan à fonder une nouvelle chimie : celle des hautes températures.

La préparation des métaux réfractaires mal connus ou inconnus s'effectue alors facilement ; avec une activité de plus en plus grande Moissan les étudie ainsi que leurs combinaisons avec le carbone, le silicium, l'azote, le phosphore, le bore. Dès les premiers essais, en voulant réduire par le charbon les composés calciques (CO_3Ca), il s'aperçoit que le calcium est mis en liberté, qu'il se dégage bien en vapeurs du four, mais aussi qu'il reste après l'opération une substance fondue grisâtre qui décompose l'eau à froid avec une grande énergie en donnant de l'acétylène ; c'est le carbure de calcium. Il en fait une étude complète et approfondie ; c'est le premier terme de la série de carbures métalliques ; les autres ne vont pas tarder à être isolés ; successivement les carbures de baryum, de strontium, de lithium, d'aluminium, d'uranium, des métaux des terres rares, de molybdène, de tungstène, de titane, de fer sont préparés et étudiés ; ils jouissent vis-à-vis de l'eau de propriétés curieuses ; les uns la décomposent à froid pour donner de l'acétylène, d'autres à son contact dégagent du méthane, d'autres un mélange d'hydrogène et de méthane, d'autres un mélange de carbures semblables à ceux que l'on retire des pétroles, d'autres enfin ne sont pas attaqués.

Plus tard Moissan revient à la préparation du calcium et par un tour de mains d'une rare élégance il transforme le procédé classique de la préparation ; il ajoute un excès de sodium qui dissout le calcium ; il en est ensuite séparé par un traitement d'alcool absolu ; il obtient ainsi facilement pur et cristallisé ce métal alors rarissime ; il en décrit ses propriétés et toujours fidèle à ses habitudes méthodiques, il isole un certain nombre de composés nouveaux tels que : l'hydrure, l'azoture, l'amidure et le calcium-ammonium. Puis il reprend l'étude des hydrures alcalins,

et à cette occasion l'influence d'une trace d'eau dans les réactions chimiques n'échappe pas à sa sagacité; l'action du gaz carbonique sur ces composés en est un exemple frappant : il réalise ainsi d'une façon brillante, et suivant les conditions de l'expérience, la synthèse des formiates et des oxalates; l'action des gaz sulfureux sur ces hydrures l'amène à la formation des hydrosulfites.

Moissan laisse inachevées un certain nombre de questions dont l'une, celle de l'ammonium, est d'une délicatesse extrême. Cet exposé rapide et incomplet montre cependant quelle a été l'œuvre de Henri Moissan; elle ne vaut pas seulement par les profits immédiats qu'en peut tirer l'industrie, mais aussi par la quantité considérable des composés qu'il a obtenus et également par les méthodes qu'il a léguées à ses élèves français ou étrangers qui auront à cœur de continuer son œuvre et d'étendre à nouveau l'influence bienfaitrice qu'il a eue sur la science.

Dans quelque branche que ce soit il a profondément marqué son passage et il en a laissé la trace.

Dans l'enseignement : les élèves affluaient à ses cours aussi bien à l'Ecole de Pharmacie qu'à la Sorbonne, il savait rendre faciles les sujets les plus abstraits; il les exposait d'une façon claire et précise, d'une voix chaude et vibrante; il possédait au plus haut point l'art de soutenir ou de reposer l'attention de l'élève par une anecdote amusante ou un aperçu original.

Le traité de chimie minérale, le plus beau monument chimique qui ait été fait jusqu'ici, en cinq grands volumes, publié en deux ans, montre assez quelle a été l'influence de sa direction. Au Laboratoire où il passait de longues heures au milieu de ses élèves, il savait encore stimuler l'originalité de leurs méthodes et la simplicité de leurs expériences. Dans les commissions, sa haute autorité, sa grande affabilité, sa bienveillance, son esprit conciliateur lui assuraient une place prépondérante et ses collègues le choisirent souvent comme leur représentant le plus autorisé.

Dans l'industrie un certain nombre de ses découvertes entrent dans l'application immédiate, comme la fabrication du carbure de calcium, la préparation d'un certain nombre de métaux et de leurs fontes tels que le chrome, le manganèse, le molybdène, le vanadium, le tungstène, le titane, etc...; il a rendu possible l'obtention d'un certain nombre d'aciers spéciaux ainsi que l'étude des alliages des métaux précédents entre eux ou avec les métaux usuels; chaque jour le four électrique devient indispensable dans cette

métallurgie nouvelle née des industries électro-chimiques.

Il fut l'un des plus chauds défenseurs de l'emploi industriel de l'aluminium; il sut montrer aux producteurs de ce métal, au moment de sa grande apparition sur le marché, quelles en étaient effectivement ses propriétés et la voie qu'il fallait suivre; bien peu savent quelle part revient à Moissan dans la vulgarisation de ce corps simple.

Que dire aussi des applications futures de certains corps qu'il a isolés, qui peut prédire, par exemple, quel sera le rôle industriel du fluor, ce corps simple le plus énergétique de tous.

Ceux qui ont eu l'honneur de compter parmi ses amis ne peuvent assez exprimer l'admiration qu'ils ressentaient pour lui, pour son œuvre, pour sa vie si bien remplie et si féconde; on trouve difficilement des mots pour glorifier l'existence d'un homme ayant une telle devise : « Mes amis, travaillez, travaillez, « jusqu'à ce que pour vous le travail devienne un « plaisir ».

ED. DEFACQZ,

Chef des travaux chimiques
à l'Ecole supérieure de pharmacie
de l'Université de Paris.

La céruse et ses succédanés

Par P. BECK.

(Die Chemische Industrie, 1907, n° 12, p. 271).

La véritable céruse possédant le plus grand pouvoir couvrant est un carbonate basique de plomb dont la composition se rapproche le plus de la formule $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ contenant 11,36 0/0 CO_2 , 2,33 0/0 H_2O et 86,31 0/0 PbO . Dans l'examen effectuée par l'auteur de plusieurs milliers d'échantillons de blanc de plomb des chambres (céruse proprement dite) les compositions trouvées se groupent autour des chiffres ci-dessus en même temps que les propriétés sont satisfaisantes dans ces limites. En général un blanc de plomb des chambres est bon quand il contient 1,8 à 2,8 0/0 d'eau et 10,5 à 12,5 d'acide carbonique.

Les blancs de plomb rentrant dans cette catégorie sont préparés par l'ancien procédé hollandais, celui des chambres, ou d'autres procédés dans lesquels l'action des éléments convenables (air, acide carbonique, acide acétique ou autres acides et vapeur d'eau) a lieu de façon lente sur le plomb métallique, tandis que les blancs de plomb obtenus

par précipitation se rapprochent beaucoup de la formule CO^2Pb contenant 16,48 0/0 CO^2 83,52 0/0 PbO .

Ces derniers s'obtiennent en précipitant des solutions de sels de plomb (en particulier l'acétate basique) par l'acide carbonique ou des carbonates solubles ou par la voie électrolytique. Il est évident que la composition du blanc de plomb précipité varie avec les conditions opératoires (concentration des liqueurs, durée du passage de l'acide carbonique, modifications de la pression, etc.) et qu'on peut même obtenir des carbonates basiques de plomb mais jusqu'à présent on n'en connaît pas répondant à la formule $2\text{PbCO}^3 \text{ Pb} (\text{OH})^2$, l'expérience a montré en comparant les divers produits que ceux qui couvrent le moins sont ceux le plus rapprochés de la formule PbCO^3 et que le pouvoir couvrant croît à mesure qu'on se rapproche de la formule du carbonate basique.

En général la qualité décroît quand le blanc de plomb a une texture *cristalline* ou *grenue*; on le constate d'ailleurs avec le sulfate de plomb (SO^4Pb) qui ne couvre pas du tout.

Se basant sur ces considérations J. FROELICH (Br. all. 178.983) opère la précipitation de solutions plombiques (le brevet s'applique également aux composés de zinc) en présence de matières colloïdales (colle, gélatine, gommés, etc.).

Selon R. SALVADORI (*Gazz. chim.* vol. 34, I, page 87), on peut obtenir le carbonate basique $2\text{PbCO}^3, \text{Pb} (\text{OH})^2$ en agitant le carbonate neutre avec de l'eau. Le procédé s'applique aux divers sels de plomb pouvant donner ce composé et on obtiendrait ainsi le plus stable des carbonates de plomb.

D'après K. PETERS (Br. all. 133.316) pour avoir par précipitation un produit couvrant bien on doit préparer d'abord l'hydroxyde de plomb en traitant une solution plombique par l'ammoniaque, après quoi on fait agir l'acide carbonique sur cet hydrate.

Depuis longtemps déjà G. W. WIGNER et R. H. HARLAND (*Chem. Ind.* 1878, p. 17) ont étudié la composition et la constitution de la céruse. Ils l'envisagent non comme un carbonate basique mais comme une union moléculaire en proportions diverses de carbonate et d'hydrate de plomb. La meilleure formule serait $3\text{PbCO}^3, 1\text{Pb} (\text{OH})^2$ tenant 12,67 0/0 CO^2 1,73 0/0 H^2O , 83,60 PbO et la qualité d'un produit, quelle qu'en ait été la méthode de préparation dépendrait surtout de la proportion relative entre le PbCO^3 et le $\text{Pb} (\text{OH})^2$. Ce dernier mélangé avec l'huile donne une couleur ou beaucoup mieux un

vernis dans lequel il y a combinaison chimique entre les deux constituants mais cette peinture est plutôt un vernis trouble et diaphane. Le carbonate au contraire donne avec l'huile une couleur opaque mais couvrant mal, ne séchant pas et peu solide.

Le blanc de plomb uni à l'huile forme par suite une véritable combinaison (oléo-hydrate) dans laquelle 75 0/0 du carbonate de plomb sont dissout.

Ainsi s'explique le peu de valeur comme couleurs de l'oxyde et du carbonate de zinc, de l'oxyde et du carbonate de magnésie ainsi que d'autres carbonates. Ces produits resteront *de beaucoup inférieurs* au blanc de plomb tant que l'on ne possèdera pas le moyen de les dissoudre d'une façon analogue dans un composé chimique.

A. ALTMANN indique (*Zeitsch. anorg. Chem.*, vol. 52, p. 219) le moyen d'obtenir le carbonate basique par précipitation des solutions aqueuses de sels de plomb au moyen d'acide carbonique. Il consiste à employer des solutions extrêmement diluées et à précipiter à haute température (près du point d'ébullition). Le prix de revient trop élevé a empêché l'application de cette méthode.

Enfin R. W. ATKINSON a décrit dans la *Chem. ind.* 1886, p. 255, la fabrication du blanc de plomb au Japon.

On sait qu'il est nécessaire de choisir pour cette fabrication un plomb très pur débarrassé des traces de cuivre, fer et argent. Les chiffres ci-après montrent la pureté des variétés de plomb utilisées. Les analyses 8 à 12 ont été faites par l'auteur sur des plombs mous de différentes provenances. De 1 à 7 les chiffres proviennent des firmes elles-mêmes et de 13 à 15, ils sont donnés dans le travail de O. HERTING (*Chem. Zeit.*, 1903, p. 923), il y a lieu de citer également les résultats d'analyses de F. KRUG et HAMPE (*Lunge-Bäckmann*, 1900, tome II, p. 264). (Voir tableau page 228).

Alors que le cuivre, l'argent et le fer sont des impuretés dont la présence dans le plomb est considérée comme nuisible sur la qualité de la céruse qu'il sert à préparer, H. ENDEMANN (*Wagners Jahrb.*, vol. 23, p. 422) indique le bismuth comme exerçant une action favorable. La teneur d'un plomb examiné était 0,8 0/0 bismuth. O. HERTING (*Chemischer Zeitung*, 1903, p. 923) pense de même. Par contre le même auteur estime que la présence du bismuth dans le plomb est nuisible dans la fabrication du minium, le produit obtenu étant sans éclat et de nuance mate.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
	Brom- bach	Stoll- berg	Stoll- berg	Call	Me- cher- nich	Hobo- ken	Hobo- ken	Bel- gique du Mont	Broken Hill	Mexico	Esch- weiler	Etch- weiler	Américains		
Pb . . .	99,9858	—	99,98711	99,9938	—	99,9929 99,9947	99,9919	99,98294	99,977844	99,990052	99,999848	—	—	—	—
Sb . . .	0,0056	0,00558	0,00680	0,0030	0,00200 0,00320	0,0030 0,0042	0,0053	0,00123	0,008380	0,002198	0,000091	0,005899	0,00124	0,000963	0,00095
As . . .	0,0003	—	0,00012	—	—	—	—	—	0,000167	0,000494	0,000011	—	—	—	—
Sn . . .	—	—	—	—	—	Traces	—	—	0,002488	Traces	0,000013	0,000634	—	—	—
Ag . . .	0,0007	—	0,00080	0,0006	0,0005	0,0004 0,0006	0,006	—	Traces	—	—	—	0,00015	—	—
Bi . . .	—	0,00520	0,00075	—	—	0,0014 0,0018	0,0008	0,00281	0,004115	0,001604	—	0,001363	0,10746	0,077160	0,0562
Cu . . .	0,0004	Traces	0,00050	—	—	—	0,007	0,00375	0,005736	0,000551	0,000028	0,002071	0,00092	0,00088	0,00208
Cd . . .	—	0,00139	0,00175	—	—	—	—	0,00118	—	0,002250	—	—	—	—	—
Fe . . .	0,0016	0,00089	0,00136	0,0014	0,00068 0,00072	0,0007 0,0009	0,0007	0,00266	0,003337	0,002267	0,000609	0,002470	0,00114	0,001484	0,03050
CoNi . .	—	—	—	—	—	—	—	—	0,00092	0,000198	Traces	—	0,00173	0,000252	—
Zn . . .	0,0009	0,00429	0,00081	0,0012	Traces	Traces	Traces	0,00413	0,000740	Traces	—	—	0,00088	0,00050	0,00128

On trouve également dans *Lunge-Bochmann*, 1900, II, p. 264, les résultats d'analyse de *F. Krug et Hampe*.

E. V. GARDNER (Br. all. 36.319) utilise pour la fabrication de la céruse dans les chambres un appareil avec injecteur formé d'un tuyau de vapeur entouré d'un second tuyau dans lequel l'acide carbonique, l'air et l'acide acétique (ou nitrique) sont aspirés et envoyés dans la chambre mélangés à la vapeur.

W. THOMPSON (Br. angl. 4056/1880, Br. all. 18.431) établit de façon spéciale sa chambre à céruse. Le plomb à l'état de plaques perforées est amené sur un chariot, au fond de la chambre, se trouvent des auges alimentées avec de l'acide acétique dilué par l'intermédiaire d'un récipient. La chambre est chauffée de 27 à 50° au moyen de tuyaux de vapeur ; d'en haut on peut au moyen d'un système de tubes perforés, disposés sur les côtés de la chambre, introduire d'abord l'air, plus tard l'air et l'acide carbonique. La chambre a un toit en verre contre lequel les vapeurs acétiques se condensent et coulent au dehors sans goutter sur le blanc de plomb formé.

La chambre à céruse de J. V. WALTON (Br. all. 80.389) se rattache partiellement au procédé hollandais, elle renferme des rangées de supports horizontaux disposés en étages et servant d'appuis pour le tréteau sur lequel se trouvent les pots contenant le plomb. Au-dessus des pots sont placées des tablettes portant les couches de tannée. Le tréteau est amené dans la chambre ou enlevé au moyen de wagons reliés avec le reste de l'installation de façon à ce que le tréteau puisse être directement déposé sur les supports ou enlevé. L'aménagement du système formé

une canalisation en zig-zags et détermine une circulation de l'air provenant de conduits disposés dans la paroi.

J. HERMANN (Br. all. 74.719) a effectué certaines modifications dans les lattes servant de support aux dalles dans la chambre de plomb.

H. KIRBERG (Br. all. 27.398) a pour principe de débarrasser les plaques de plomb, du blanc de plomb formé en les agitant, de manière à avoir toujours des surfaces métalliques fraîches. Pour éviter la formation de poussières nuisibles au moment de la vidange, de la chambre, ainsi que pour laver la céruse formée sur les plaques il projette une pluie d'eau.

Afin d'accélérer la transformation du plomb en céruse, E. V. GARDNER (Br. all. 34.616 et br. addition 25.239), introduit dans la chambre une substance électro-négative par rapport au plomb, telle que l'étain, le graphite, le coke, reliée avec le plomb à attaquer de manière à former des éléments galvaniques,

L'Union Lead et Oil Company de New-York (Br. all. 169.376) cherche à obtenir une attaque régulière de toutes les parties du plomb. Elle l'emploie sous forme d'un ruban sans fin formé de filaments, comme ceux obtenus en pressant du plomb fondu à travers de fines ouvertures, que l'on introduit dans la chambre et que l'on fait mouvoir avec une vitesse uniforme sur des supports.

A. MUNSCHÉ (Br. all. 151.514) dans le but d'utiliser les vapeurs résultant de fermentations diverses

(alcool, etc.), les mélange à de l'air et les envoie dans un acétificateur qui oxyde les composés alcooliques, puis les dirige dans un système de chambres de plomb à céruse.

A. J. SMITH (Br. all. 80.903) prépare un lait de plomb basique par addition d'acide acétique étendu à de la céruse. Il y plonge le plomb à attaquer et après séchage en fait des piles établies de manière à ce qu'il y ait des espaces vides permettant aux vapeurs acides de passer. Chaque jour on envoie dans la chambre de plomb qui les contient de l'air, de l'eau et des vapeurs acides suivies d'une aspersion du plomb avec le lait indiqué plus haut.

Blancs de plomb obtenus par précipitation

L. BRUMLEN (Br. all. 1.074) emplit des récipients avec du plomb en fils ou lames minces et y verse de l'acide acétique qu'il n'y laisse séjourner que peu de temps. Quand la couche métallique superficielle est oxydée on remet de l'acide acétique de façon à obtenir après un certain nombre d'opérations analogues une solution neutre ou basique de plomb. Cette dernière est placée avec du plomb dans une caisse qui peut être balancée, on chauffe avec un courant de vapeur et on introduit de l'acide carbonique. Grâce au mouvement, les différents constituants viennent en contact et il se forme du blanc de plomb qui se trouve en suspension dans la solution plombique. Celle-ci à nouveau rendue basique sert pour une nouvelle opération, le procédé est donc continu.

Un *modus operandi* analogue est utilisé par E. VANDEN HOFF (Br. all. 81.590) avec un récipient horizontal mobile dans lequel du plomb en copeaux et plaques minces est mis en contact avec de l'acide acétique et une solution alcoolique. Sous l'action de l'oxygène de l'air il se forme de l'acétate qui, avec le CO^2 provenant de la transformation du liquide alcoolique, donne le blanc de plomb.

L'appareil créé par H. G. BLYTH (Br. all. 33.012) comporte deux récipients. Celui du dessus contient la matière première (à base d'oxyde de plomb) qui est traitée par une solution d'acétate de plomb. La liqueur obtenue coule constamment dans le second récipient où a lieu la précipitation par CO^2 . La solution débarrassée du précipité rentre en fabrication, tandis que ce dernier est enlevé dès que la partie inférieure du récipient est emplie. L'inventeur (Br. angl. 10.375/1884) utilise l'oxyde de plomb provenant de coupellation.

J. A. DE LA FONTAINE (Br. all. 117.038) effectue l'action de l'acide acétique, vapeur d'eau et CO^2 sur les lames de plomb dans un trommel contenant des boules en biscuit ou matière analogue.

Dans le procédé TH. C. SANDERSON (Br. all. 97.107), l'acétate basique de plomb après précipitation par CO^2 est séparé du blanc de plomb que l'on rajoute à une solution fraîche d'acétate basique, puis on traite l'ensemble à nouveau par CO^2 .

L'opération est répétée plusieurs fois jusqu'à ce que la consistance soit convenable.

Z. PESKA (Br. all. 158.309) soumet la solution d'acétate ou de nitrate de plomb tenant l'oxyde en suspension à un courant de CO^2 jusqu'à ce que la réaction alcaline soit très faible.

D'après W.-H. ROWLEY et J.-H. MONTGOMERY (Br. américain n° 785.023) le plomb est fondu, granulé et oxydé. Les particules d'oxyde enlevées sous l'action d'un jet d'eau sont pulvérisées et traitées par CO^2 et l'air.

H. BUSSING (Br. all. 4.507) a établi un récipient dans lequel la solution plombique est précipitée par CO^2 et comportant des tuyaux de chauffage et d'introduction de gaz mais caractérisé par l'enlèvement mécanique du blanc de plomb au moyen d'une vis d'Archimède.

Un appareil continu est préconisé par les FRÈRES HEYL ET Co et A. WULTZE (Br. all. 173.105). Au moyen d'un injecteur on introduit l'acide carbonique sous pression dans un tuyau par lequel coule la solution plombique. Le mélange de cette dernière avec le précipité formé et l'excès de CO^2 est amené dans un filtre presse, qui permet de séparer le solide du liquide; un dispositif convenable permet la réutilisation de CO^2 . Les mêmes auteurs ont (br. all. 181.399) cherché à éviter la texture cristalline du précipité en envoyant dans la solution d'acétate le CO^2 sous forte pression et dans le temps le plus court possible. D'après M. Beck ce procédé n'a pas réussi.

L. LABOIS (Br. all. 69.079) amène la solution d'acétate basique dans une turbine et y dirige le CO^2 .

R. MATTHEWS et J. NOAD (Br. all. 76.236) additionnent de glycérine l'acide acétique servant à dissoudre l'oxyde de plomb et lors de la précipitation évitent un excès de CO^2 . Selon les inventeurs le produit obtenu serait remarquablement blanc et homogène. J. O. HANDY (*Journal Ch. Soc.* vol. 18, p. 232) prétend qu'il couvre 15 0/0 plus que la céruse obtenue par procédé hollandais.

Ces procédés et d'autres également par précipitation sont énumérés dans un article de R. HITCHCOCK (*Eng. and. Min. Journ.* 1900, p. 668. *Chem. Zeit.* 1901, *Rép.* page 25).

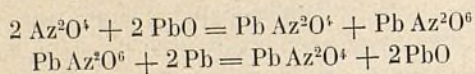
E. WALLER (Br. all. 74.132) produit le blanc de plomb avec les matières contenant du carbonate de plomb en chauffant avec l'acétate d'ammoniaque et précipitant la solution par les vapeurs de carbonate d'ammoniaque dégagée dans l'opération.

Certains inventeurs ont essayé de remplacer l'acide acétique comme dissolvant du plomb par d'autres agents et si possible ce récupérer ces derniers.

C'est ainsi que F. J. CORBETT (Br. all. 36.764) utilise une solution d'acétate de magnésium tenant 10 à 20 0/0 $[Mg (C^2H^3O^2)_2 + 4H^2O]$ qui hydrate l'oxyde de plomb et doit en dissoudre la majeure partie après quoi on traite par CO^2 et la solution débarrassée du plomb rentre en service.

O. EYCKENS (Br. all. 39.755) choisit une solution de nitrite de plomb dans laquelle il place le plomb et y dirige de l'air et de l'acide carbonique. La première réaction serait une oxydation du Pb due à l'air.

$Pb Az^2O^4 + H^2O + Pb = Pb (OH)^2 + PbO + 2 AzO$
ce bioxyde d'azote réagissant sur l'oxyde de plomb donne du nitrite et du nitrate de plomb qui est à son tour réduit par l'excès de plomb



Le nitrite de plomb basique étant précipité par CO^2 donne du carbonate basique pendant que le nitrite reste en solution et doit recommencer le même cycle s'il n'y a pas de pertes en oxyde d'azote.

J. S. MC. ARTHUR (Br. all. 83.626) prend comme agent dissolvant une solution de tartrate alcalin (14 pour 1000 d'eau) faiblement alcalinisée par une base et opère à l'ébullition. La précipitation se fait au moyen de CO^2 et la liqueur restant ainsi que les eaux de lavage éventuellement concentrées sont remises en œuvre.

E. R. BLUNDSTONE dissout le plomb dans l'acide lactique jusqu'à ce que la réaction de la liqueur devienne fortement alcaline. Celle-ci soumise à l'action de CO^2 précipite le blanc de plomb et laisse en solution du lactate neutre qui peut être utilisé à nouveau.

E. LAMPÉ et L. PREUSS (Br. all. 140.489) cherchent à produire directement le carbonate basique. Ils traitent les sels solubles ou insolubles de plomb à haute température (par introduction de vapeur) par un mélange de magnésie et de carbonate de magné-

sie en présence d'eau, dans des récipients en matière non attaquées par la magnésie.

En mélangeant de l'acétate de plomb sec en poudre avec de l'oxyde de plomb H. J. B. CONDY (Br. angl. 1905/1881) par contact suffisamment prolongé dit obtenir un acétate tribasique dont la solution est précipitée ensuite par la soude.

E. W. DAHL (Br. all. 64.183) fait agir sur le plomb l'acide acétique et l'air chauffé. Avec l'acide acétique à 5 ou 10 0/0 il obtient un mélange d'acétate neutre et d'acétate basique de plomb qu'il décompose ultérieurement par un carbonate alcalin.

Selon J. LÖWE (Br. all. 42.307 et 45.239) le blanc de plomb obtenu par précipitation a un pouvoir couvrant défectueux par suite de la présence de carbonate neutre à côté du carbonate basique et il y remédie en traitant ce produit par l'acétate basique de plomb. Il emploie par la précipitation le bicarbonate de soude seul ou mélangé à du carbonate.

Dans le procédé R. HAACK (Br. all. 133.425) l'oxyde de plomb est chauffé avec une solution d'acétate d'ammoniaque. Le liquide renfermant les acétates neutre et basique de plomb est traité par le carbonate d'ammoniaque. L'ammoniaque produit dans la première phase est régénérée.

J. W. H. JAMES (Br. américain 750.541) soumet la matière contenant l'oxyde de plomb à l'action d'eau acidulée et traite l'ensemble à 93°C. par l'acide acétique et l'acide carbonique. Il fait enfin réagir l'oxygène sur le carbonate obtenu.

F. M. LYTE (Br. angl. 4.491/1877) substitue aux plaques ordinairement employées, du plomb spongieux plus facilement attaquant, préparé en précipitant par le zinc le chlorure ou le sulfate de plomb dans une solution bouillante de sel marin ou d'acide chlorhydrique.

Le procédé de A. H. EYLES, H. S. RAPELYE et A. APPLGATE (Br. all. 127.640) amène le plomb à un état convenable pour l'oxydation et détermine sa transformation en blanc de plomb par pulvérisation du plomb fondu dans un jet d'eau et projection dans l'eau acidulée.

Blancs de plomb obtenus par électrolyse et action de l'acide carbonique

Cette méthode est très séduisante en théorie, non seulement par sa continuité, mais parce qu'elle éviterait les poussières néfastes de plomb ou blanc de plomb, malheureusement jusqu'à présent les résul-

tats n'ont pas répondu à l'attente et le produit ne vaut pas celui des anciennes méthodes.

Les premiers essais sont dus à C. LUCKOW.

Le br. all. 84.362 de J. Z. DE FERRANTI et J. H. HOAD procède par électrolyse de l'acétate d'ammonium au moyen d'électrodes en plomb. La liqueur plombique est ensuite additionnée d'ammoniaque saturée d'acide carbonique puis, une fois séparée du blanc de plomb, réemployée.

C. P. TOWNSEND emplit le compartiment anodique d'une solution saline (Br. all. 172.939) qui, par électrolyse, permet la dissolution de l'électrode en plomb et avec une solution de carbonate. La cathode renferme la même solution saline ou simplement de l'eau.

Dans le procédé OETTLI (Br. fr. 328.490) on électrolyse au moyen d'anodes en plomb une solution bouillante de sel à 1 0/0 et là, ou ensuite, on forme le carbonate de plomb qui se dépose au fond du bain après quoi on fait agir une seconde fois l'acide carbonique dans un autre récipient.

E. D. CHAPLIN et H. C. HALLORAN (Br. américain 675.555) dissolvent électrolytiquement une anode en plomb dans une solution de nitrate de soude en présence de sel. Le chlorure de plomb formé est oxydé à l'état d'oxychlorure et sous l'action de carbonate alcalin en solution donne du carbonate basique de plomb.

Dans le br. all. 54 542 de J. BLECKER TIBBIT on opère avec une liqueur de nitrate de soude et carbonate d'ammoniaque ou nitrate d'ammoniaque et le plomb comme électrode. Dans la masse qui est formé d'hydrate de plomb précipité on dirige un courant de CO^2 .

W. HARTMANN (Br. all. 139.068) ayant constaté que l'emploi d'électrodes en plomb présente l'inconvénient de souiller l'hydrate de plomb par du plomb spongieux produit à la cathode, remplace ce métal à la cathode par un oxyde métallique (par exemple de l'oxyde de cuivre). Le traitement habituel par CO^2 forme le blanc de plomb.

Le même auteur cherche (Br. all. 141.883) à modifier le poids spécifique du blanc de plomb obtenu d'une façon quelconque en le soumettant à l'action de cylindres d'acier pressés hydrauliquement l'un contre l'autre.

La pratique a du reste montré que le blanc de plomb absorbe d'autant plus d'huile qu'il est plus léger.

Blancs de plomb préparés par voie sèche

Diverses tentatives ont également eu lieu pour préparer le blanc de plomb par voie sèche directement en partant du plomb.

G. T. LEWIS (Br. all. 10.061) veut oxyder par l'air chaud les fumées de plomb provenant de fours à fusion de ce métal mais la description ne montre pas comment on peut récolter un carbonate.

Un br. angl. 532/1899 de A. C. J. CHARLIER prétend former à 440°C . du blanc de plomb, le volatiliser et le recueillir dans des condensateurs alors qu'on sait que le blanc de plomb perd déjà de l'eau et de l'acide carbonique au-dessous de cette température et reforme de l'oxyde de plomb.

E. BAILEY, W. TH. HEY et G. R. COX (Br. all. 103.688) disposent un pôle positif de plomb fondu dans une chambre de fusion et une cathode en charbon perforé par les orifices de laquelle on introduit dans cette chambre un mélange de vapeur, d'acide acétique et d'acide carbonique.

C. LUCKOW (Br. all. 179 305) volatilise le plomb dans le vide et dirige les vapeurs dans l'eau ou dans des solutions aqueuses de matières appropriées.

Blancs de plomb obtenus par l'intermédiaire de sous-oxyde de plomb

J. C. MARTIN (Br. all. 3.550) prépare l'oxyde Pb^2O par oxydation de plomb granulé dans une caisse percée de petits trous et animée d'un mouvement de rotation; le sous-oxyde formé coule en même temps qu'un jet d'eau circulant dans l'intérieur de l'axe de la caisse. Ce sous-oxyde contient 1 0/0 de blanc de plomb résultant de l'action de CO^2 renfermé dans l'air.

G. BISCHOFF produit le sous-oxyde par l'intermédiaire du gaz d'eau sur la litharge et par addition de 9 0/0 d'eau il se forme $\text{Pb}(\text{OH})^2$ qui est soumis en présence d'eau, de sucre et d'acide acétique (ou de sucre de plomb) à l'action de CO^2 . Ce procédé a été remis à l'ordre du jour par W. RAMSAY au congrès international de Rome en 1906.

D'après M. P. BECK une fabrique à Brimsdown près de Londres travaille selon cette méthode mais il ne trouve pas que le produit obtenu possède une qualité et une composition favorables (12,27 0/0 CO^2 , 2,31 0/0 H^2O , 84,52 0/0 PbO).

Procédés divers

G. V. ROCKENTHIEN (Br. all. 171.460) met du sulfate de plomb en suspension dans l'eau avec de la

baryte hydratée et fait barboter CO_2 dans le mélange.

B. BRONNER (Br. all. 52.562) transforme le sulfate de plomb en sulfate basique par la soude à 70°. Ce dernier est décomposé par la soude à chaux en carbonate basique de plomb. En pratique, les deux phases sont réunies en une seule, le traitement du sulfate de plomb se fait directement par la soude caustique ou la soude.

Un procédé analogue (Br. all. 61.237) est indiqué par J. N. ZEITLER qui chauffe le sulfate de plomb avec une solution de soude, le carbonate de plomb séparé du sulfate de soude est soumis à l'action de la soude caustique qui forme un carbonate basique.

E. D. CHAPLIN (Br. américain 836.177) prennent, d'une part, un hydrate alcalin, et d'autre part, de l'oxychlorure de plomb préparés électrolytiquement.

Une partie de l'hydrate alcalin sert à décomposer l'oxychlorure en hydrate de plomb. Une autre partie est transformée en bicarbonate par CO_2 et l'hydrate de plomb est également carbonaté. Le reste de l'alcali sert à former le blanc de plomb.

Appareils divers

Lors de la préparation du mélange de blanc de plomb et d'huile, suivant le procédé ancien mais déjà bien délaissé, si on fait usage de blanc de plomb humide il y a séparation d'un peu d'eau. T. C. SANDERSON (Br. all. 111.820) élimine cette eau et l'excès d'huile en soumettant le mélange à une pression mécanique ou à l'action d'une turbine.

Le brevet américain 766.433 se rapporte au traitement des résidus de la fabrication du blanc de plomb.

Un appareil destiné à granuler le plomb en vue de la fabrication sus-mentionnée et au séchage du blanc de plomb est décrit dans le brevet allemand 28.322. L'opération du séchage fait également l'objet des patentes anglaises 2958/1878 et 864/1883.

Une séparation du blanc de plomb d'avec le plomb non attaqué au moyen d'un laveur spécial se trouve dans les brevets allemands 19.401 et 28.528.

Conclusion

De tous les procédés indiqués ci-dessus aucun n'a réussi à présenter les avantages de l'ancien procédé des chambres ni à se développer sur une échelle très importante. M. Beck signale à l'appui de cette opinion que dans une époque rapprochée l'ancienne fabrique si connue de blanc de plomb par précipitation, GEBRUD. RAOPHUS a Burgbrohl va transformer

une notable partie de son installation en procédé des chambres.
L. P.

LES PRODUITS CHIMIQUES

EMPLOYÉS

contre les maladies cryptogamiques de la vigne

M. Moreau-Bérillon, professeur d'agriculture, a résumé tout dernièrement dans un article très documenté sur ce sujet (*La culture illustrée*, mai 1907), les méthodes employées dans la lutte contre les maladies cryptogamiques de la vigne et nous y puisons les renseignements ci-dessous.

Bouillies bordelaises. — Bouillie basique. —

On fait dissoudre dans un baquet ou cuvier en bois 2 kg. de sulfate de cuivre (98 à 99 0/0) dans 50 litres d'eau. A cet effet on suspend un panier en osier contenant les cristaux à la partie supérieure du liquide, la dissolution se fait beaucoup plus rapidement que s'ils étaient déposés au fond du récipient. Dans un second baquet on fait fuser de la chaux grasse blutée et tamisée et on la délaie dans l'eau. On met environ 1 kg. de chaux vive pour 2 de sulfate de cuivre. En employant 15 litres d'eau le lait de chaux est épais, on le verse dans la dissolution de sulfate de cuivre en remuant constamment puis on complète à 100 litres; parfois quand on veut préparer une bouillie plus légère on prépare le lait de chaux en mettant 50 litres au lieu de 15.

Bouillie neutre. — Pour sa préparation on emploie le lait de chaux très étendu et on cesse de l'ajouter quand un papier de tournesol trempé dans le liquide passe du rouge au bleu ou quand le papier de phénol phtaléine passe du blanc au rouge. A défaut de ces réactifs on se base sur la teinte du liquide qui, vu par transparence sur un fond blanc, ne doit présenter qu'une teinte verdâtre ou bleuâtre très faible.

Bouillie acide. — Quand l'invasion de mildiou est intense on emploie cette dernière qui se prépare en ajoutant 200 à 250 gr. de sulfate de cuivre par hectolitre de bouillie neutre.

Bouillie Bourguignonne. — Elle se prépare exactement comme la bouillie bordelaise mais en remplaçant le lait de chaux par une solution de carbonate de soude Solvay. L'addition a lieu jusqu'à ce que le papier de tournesol vire au bleu.

De même que la bouillie bordelaise on ne peut la

préparer à l'avance sans quoi elle subit des modifications qui diminuent son efficacité.

La bouillie basique ne peut être employée, elle devient trop lourde et se répartit inégalement. La bouillie acide se prépare en ajoutant un léger excès de sulfate de cuivre.

Bouillie sucrée. — Elle adhère mieux que les précédentes, on l'obtient en ajoutant dans le lait de chaux 200 à 250 gr. de mélasse. On verse dans le sulfate de cuivre dissout et on complète à 100 litres.

Bouillies ammoniacales. — L'ammoniure de cuivre de M. Bellot des Minières et l'eau céleste de M. Audouy sont également très actifs et ont la composition suivante : 1 kg. sulfate de cuivre et 1 litre 1/2 d'ammoniaque à 22 pour 100 litres d'eau, toutefois une partie du sel de cuivre reste en solution et peut occasionner des brûlures.

Bouillies diverses. — La solution de sulfate de cuivre à raison de 250 à 300 grammes par hectolitre d'eau préconisée en 1898 n'a pas pris d'extension malgré l'économie qui en résulterait.

Bouillies bordelaises à l'huile de lin, à la gélatine, à la térébenthine. — Elles sont, paraît-il, plus adhérentes que la bouillie simple mais leur inconvénient est de coûter plus cher.

Bouillie au cadmium. — Selon M. Ravay la solution de sulfate de cadmium serait très adhérente et très efficace.

Bouillie bordelaise à la colophane. — On fait fondre à chaud 25 kg. de carbonate de soude dans 100 litres d'eau et on jette par petites portions 25 kg. de colophane en poudre. On agite et laisse refroidir. Cinq cents grammes de la solution délayés dans 8 à 10 litres d'eau sont ajoutés à la dissolution de sulfate de cuivre nécessaire pour obtenir un hectolitre de bouillie.

Bouillie bordelaise au sublimé. — 50 à 100 grammes de ce dernier produit sont additionnés à 1 hectolitre de bouillie. La proportion de mercure étant insignifiante ne constituerait pas un danger pour la santé publique, mais l'efficacité paraît surtout être due au sulfate de cuivre.

Bouillie bordelaise au permanganate. — On la prépare avec 100 à 125 grammes de permanganate de potasse pour 1 hectolitre de bouillie.

Bouillie cuprique lysolée. — C'est une bouillie au chlorure de cuivre avec 1 0/0 de lysol.

Bouillie au savon. — La bouillie Laverne se compose de 2 kg. sulfate de cuivre, 2 kg. savon en

poudre, 100 litres d'eau. La solution du savon est versée dans la première. L'adhérence en est excellente mais dans les eaux calcaires il se forme des grumeaux engorgeant les pulvérisateurs; l'emploi doit en être immédiat.

Verdets. — Le verdet gris se délaie simplement dans l'eau (1 à 2 kg. dans 20 litres d'eau) et on amène au degré convenable de dilution au moment de l'emploi. Les verdets étant plus riches que le sulfate de cuivre les doses peuvent être moins grandes (1 kg. 500 de verdet) gris ou 1 kg. 200 de verdet neutre suffisent pour 100 litres d'eau).

Le verdet neutre étant soluble dans l'eau se prépare juste au dernier moment. La solution de verdet marque toutefois peu sur les organes de la vigne, il faut donc une surveillance attentive du travail du personnel.

Mélanges divers. — On effectue des mélanges plus complexes quand on veut lutter contre plusieurs maladies cryptogamiques.

Contre l'oïdium et le mildiou on a proposé : les bouillies soufrées et les bouillies aux polysulfures.

Bouillies soufrées. — On malaxe à la truelle ou à la main une pâte de chaux grasse éteinte avec du soufre sublimé. Une fois la pâte homogène on ajoute de l'eau, on délaie, et on verse dans la dissolution de sulfate de cuivre. 2 à 3 kg. de soufre mélangés à 2 kg. de chaux conviennent pour 1 hectolitre de bouillie.

Bouillies aux polysulfures. — Elles ont été préconisées par Marès, Hugonnencq, Hoc, en voici quelques formules :

1^o Sulfate de cuivre, 800 à 1.200 grammes; polysulfure alcalin, 1.200 grammes; eau, 100 litres;

2^o Verdet neutre, 250 grammes; polysulfure, 500 grammes; eau, 100 litres;

3^o Sulfate de cuivre, 1 kg. 500; carbonate de soude Solvay, 500 grammes; polysulfure, 1 kg. 200.

Alors que sur les bouillies soufrées les avis sont partagés, les dernières semblent fort avantageuses par leur adhérence et leur persistance.

Bouillies arsénicales. — On a voulu également ajouter des préparations arsénicales aux bouillies cupriques pour détruire le mildiou et divers parasites.

Applications. — Elles doivent se faire en trois fois.

La première avant la floraison quand les pousses ont 30 à 40 cm. de longueur, la seconde quelques

jours après quand les raisins sont bien apparents, la troisième un peu après la véraison quand les sarments ont acquis leur complet développement.

Enfin pour compléter l'action de ces traitements d'été il serait utile de badigeonner les souches en hiver avec du sulfate de fer à 10 0/0, de l'acide nitrique dilué, etc., afin de détruire les germes des champignons qui passent l'hiver sous les vieilles écorces et dans les mousses.

L. P.

REVUE

DES PÉRIODIQUES FRANÇAIS & ÉTRANGERS

Production mondiale du sulfate d'ammoniaque

(*L'Engrais*, 9 août 1907, p. 736).

M. Maizières l'évalue actuellement ainsi :

Angleterre	283.500 tonnes
Allemagne	270.000 »
France	49.000 »
Belgique et Hollande	40.500 »
Autriche-Russie-Japon	45.000 »
Espagne	10.000 »
Italie	5.000 »
Etats-Unis	70.000 »
Divers	15.000 »
	788.000 »

La production de l'Allemagne a suivi une marche ascendante remarquable depuis 1896 où elle était de 53.000 tonnes pour arriver à 240.000 tonnes à 1906.

Ch. C.

Sur une falsification du chlorhydrate de pilocarpine, par M. A. LAUGRAND (*Journal de Pharmacie et de Chimie*, août 1907, p. 97).

L'auteur a eu en mains un chlorhydrate de pilocarpine incomplètement soluble dans l'eau et laissant sur trois prélèvements de 1 gr. :

le 1 ^{er} un résidu de	0 gr. 25
le 2 ^e »	0 gr. 24
le 3 ^e »	0 gr. 25

Le fabricant consulté répondit que, par erreur, le chlorhydrate de pilocarpine incriminé avait été mélangé à de la terpine.

Mais à l'analyse M. Legrand constata qu'il n'en était rien et que le produit ajouté était du sulfonal.

Comme les sels de pilocarpine sont employés en injections hypodermiques, l'auteur fait remarquer tout ce que cette adjonction a de grave.

Ch. C.

Recherche de l'invertine et du saccharose dans les divers organes de la vigne (*Revue de Viticulture*, juillet 1907, p. 52).

D'après M. Martinaud, dans des raisins cueillis en juillet

et août 0 cm³ 6 de moût à 0 cm³ 4 intervertissaient 0 gr. 20 de sucre. Le moût de raisins obtenu par pression légère ne contenait pas de saccharose. Au pressoir 1.000 cc. de moût en renfermaient 1 gr. 2 à 1 gr. 5.

Selon les époques 100 gr. de pulpe ont donné 0 gr. 2, 0 gr. 22, 0 gr. 90 de saccharose ; sur les feuilles de 0,8 à 1 0/0 ; dans la partie ligneuse de la grappe, néant, mais 100 gr. intervertissent 3 gr. 10 de sucre. Dans les racines, il y a 0,36 0/0 de saccharose et 100 gr. intervertissent 8 gr. 50 de sucre.

Ch. C.

Détermination des poids atomiques des terres rares (*Revue d'Electrochimie et d'Electrometallurgie*, juin 1907).

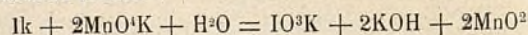
Un poids déterminé d'oxyde est mis en dissolution dans un léger excès d'acide sulfurique et titré à la soude au méthylorange.

Lanthane (moyenne de 6 expériences)	La = 139.09
Proséodyme (" 3 ")	Pr = 140.54
Néodyme (" 4 ")	Nd = 144.52
Samarium (" 4 ")	Sa = 150.47
Europium (" 3 ")	Eu = 152.57
Gadolinium (" 2 ")	Gd = 157.38
Ytterbium (" 4 ")	Yb = 173.52
Yttrium (" 2 ")	Y = 89.35

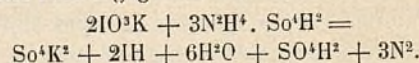
Ch. C.

Nouvelle méthode de dosage des iodures en présence des bromures et des chlorures, par M. E. RIEGLER (*Journal de Pharmacie et de Chimie*, août 1907, p. 126).

Une solution alcaline de permanganate transforme les iodures en iodates :



Mais en présence du sulfate d'hydrazine il y a réduction des iodates avec dégagement d'azote :



Le poids d'iode se déduit de la mesure de l'azote dégagé.

L'oxydation se fait à chaud ; elle n'a pas lieu sur les chlorures et bromures. L'auteur recommande des prises d'essais ne contenant pas plus de 0 gr. 150 d'iode et déclare la méthode simple, rapide et exacte.

Ch. C.

Nouvelle méthode spéciale pour la séparation et le dosage de l'oxyde de zinc dans tous les cas où se trouve ce produit : 1^o blanc de zinc du commerce ; 2^o gris de zinc ; 3^o peintures en général — peintures sous-marines ; 4^o lithopones, par M. J. TAMBON, (*Bull. Soc. Chim.*, I, 1907, p. 823).

L'insolubilité de l'oxyde de zinc calciné dans l'ammoniaque, alors que le produit fraîchement précipité est soluble, a conduit l'auteur à employer, pour dissoudre l'oxyde de zinc

calciné, une liqueur qu'il appelle « triammoniacale » et qui contient :

1° De l'ammoniaque pure à 22° B.

2° Une solution de carbonate d'ammoniaque dans l'eau à 20 0/0.

3° Une solution de chlorhydrate d'ammoniaque dans l'eau à 20 0/0.

Pour dissoudre 5 gr. d'oxyde de zinc il faut 50 cc. de chacune des solutions + 50 cc. d'ammoniaque. Le mélange est préparé au moment de l'emploi.

L'auteur donne ensuite la marche à suivre dans les différents cas énumérés mais ne fournit aucun résultat.

CH. C.

Acide salicylique dans le vin et les conserves, par M. D. VITALI (*Annales de Chimie analytique*, août 1907, p. 331).

Il est préférable d'employer le toluol plutôt que l'éther. On décèle ainsi l'acide salicylique dans 10 cc. de vin n'en contenant que 0 gr.00003. La réaction sensible est la suivante : ajouter 1 goutte d'une solution de sulfate de cuivre assez étendue pour être incolore à la solution salicylique. Evaporer à sec et traiter le résidu par le chlorure ferrique. On constate une coloration verte, puis violette.

CH. C.

L'utilisation des résidus de caoutchouc, par M. W. F. REID (*Bull. Soc. Chim.* t. II, p. 919, 1907).

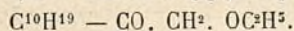
Le soufre du caoutchouc vulcanisé se transforme lentement en acide sulfurique qui rend le caoutchouc cassant. Dans ce cas on ne peut pas le régénérer.

Le caoutchouc détérioré par des causes physiques est parfois mélangé au caoutchouc neuf après pulvérisation. Le procédé le plus récent de régénération pour séparer les sels minéraux est celui de M. Tixier (Buvet 370.619, octobre 1906). On opère en vase clos, à 100-150° ; 1 partie en poids de caoutchouc réduit en pulpe demande 2 parties de terpinéol. La solution obtenue est additionnée de 4 volumes de benzine qui précipite les impuretés. On sépare la benzine par distillation, après avoir décanté le liquide clair. Dans la solution, on précipite le caoutchouc par l'alcool ou l'acétone.

CH. C.

Coryfine, par F. ZERNIK (*Apoth. Zeitung*, 22. 494).

Ce produit, lancé par les Farbenfabriken d'Elberfeld est l'éther mentholique de l'acide éthyglycolique :



Au contact de la peau et des muqueuses, ce produit doit se décomposer avec mise en liberté de menthol, ce qui permet de l'employer contre les maux de tête, maux de gorge, etc.

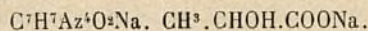
J. D.

Théolactine, par F. ZERNICK (*Apoth. Zeitung*, 22. 532).

Ce produit que l'on trouve abondamment dans le commerce est un sel double de théobromine, une combinaison de théobromine avec le lactate de sodium.

C'est une poudre blanche, hygroscopique sans odeur d'une saveur saline amère :

Sa constitution est la suivante :



J. D.

Oxydation des hydrocarbures aromatiques, par LAW et PERKIN (*Chem. Soc. Proc.*, 1907, p. 11).

Les auteurs ont employé comme oxydants : les peroxydes de plomb et de manganèse en solution acide, le chlorure de chromyle les persulfates en solution acide et les ont fait agir sur le toluène, les trois xylènes, le mésitylène, le cumène et le cymène. Dans le cas du toluène ils ont obtenu :

24 0/0 de benzaldéhyde avec PbO ²	
5 0/0 — avec MnO ²	
44 0/0 — avec CrO ² Cl ²	
78 8/0 — avec les persulfates.	

Avec les autres hydrocarbures il en est de même, la valeur des agents oxydants pour l'oxydation en aldéhyde est dans l'ordre suivant : persulfates, chlorure de chromyle, bioxyde de plomb et bioxyde de manganèse.

J. D.

La production et la consommation mondiale du caoutchouc

Le professeur O. Warburg a publié dans le *Tropenpflanzer* une étude dont les renseignements ci-dessous sont extraits.

	Production totale	Consommation totale
	Tonnes	Tonnes
1899-1900 . .	53.348	48.352
1900-1901 . .	52.864	51.136
1901-1902 . .	53.887	51.110
1902-1903 . .	53.603	55.276
1903-1904 . .	61.759	59.666
1904-1905 . .	68.879	65.083
1905-1906 . .	67.999	62.574

Sur ces 68.000 tonnes, 42.800 provenaient d'Amérique, environ 23.400 d'Afrique y compris les îles orientales tandis que les 1.800 tonnes restantes étaient originaire d'Asie et de Polynésie.

L. P.

Liquide savonneux au Pétrole

La formule suivante est donnée par la *Culture intensive illustrée* (1907, p. 63) pour préparer une solution destinée à la destruction des pucerons et parasites divers.

Savon noir . .	1 partie en poids
Pétrole . . .	2 parties
Eau	100 parties.

On fait dissoudre dans quelques litres d'eau bouillante 1 kg. de savon, puis on ajoute petit à petit le pétrole dans le liquide tiède en agitant le mélange avec une baguette, on forme ainsi une crème à laquelle on ajoute l'eau pour faire un volume de 100 litres.

Cette émulsion s'emploie de suite au moyen de pulvérisateur.

Pour les insectes situés sur les feuilles et pouvant échapper à l'action du liquide on conseille un traitement complémentaire par :

Chaux en poudre . . .	98 parties
Poudre de pyrèthre . . .	3 —

L. P.

La production mondiale de la Fonte

La statistique publiée à ce sujet montre que les Etats-Unis produisent 42 0/0 de la fonte totale, l'Allemagne 20 0/0, l'Angleterre 17 0/0 et aucun autre pays n'a dépassé 5 1/2 0/0.

	1905	1906
	Tonnes métriques	
Etats-Unis.	23.340	25.703
Allemagne.	10.988	12.598
Angleterre.	9.746	10.160
France.	3.077	3.430
Russie.	2.125	3.048
Autriche-Hongrie. . .	1.312	2.845
Belgique.	1.310	1.422
Suède.	531	544
Espagne.	383	406
Italie.	31	142
Autres pays.	655	838
Total.	54.055	60.858

L. P.

Sur l'antimoine, par J. OXLEY (*J. Soc. Dyers and Colon*, 1906, p. 369).

L'antimoine est constituée par du lactate d'antimoine ; c'est le meilleur succédané de l'émétique et des autres sels d'antimoine.

Une partie d'antimoine à 15 0/0 correspond à une partie d'émétique.

Son emploi en teinture s'effectue comme les autres sels d'antimoine en prenant simplement la précaution d'ajouter 2 litres d'acide acétique par 1.000 litres d'eau.

L'antimoine est très facilement soluble dans l'eau froide ou chaude ; on peut en préparer une solution concentrée que l'on dilue pour l'usage.

L'émétique renferme 43 0/0 d'oxyde d'antimoine dont on ne peut fixer que 28 0/0 sur la fibre, ce qui correspond à 12 parties fixées pour 100 d'émétique.

L'antimoine contient 15 0/0 d'oxyde d'antimoine qui se fixent entièrement sur la fibre. J. D.

Prix de la soie artificielle (*Zeits. angew. Chemie*, 1906, p. 2074) d'après *Revue Générale Mat Col.*

Une convention s'est établie entre les fabricants pour le relèvement des prix de la soie artificielle.

Le prix a été élevé de 3 fr. 75 par kilogr. pour la soie de nitro-cellulose ; y ont adhéré : la fabrique hongroise de Sarvar, les Vereinigte Runstseifenfabriken de Francfort, les sociétés pour la fabrication de la soie artificielle de Besançon et de Tubize (Belgique).

Les fabricants travaillant d'après le procédé Pauly ont augmenté le prix du kilogramme de 2 fr. 50, ce sont : les Vereinigte Glanzstoffabriken d'Elberfeld, la OEsterreich Glanzstoffabrik de Saint-Polten, les sociétés réunies de la soie artificielle à Givet et la fabrique de soie artificielle d'Izieux. J. D.

Verre bon conducteur de l'Electricité

D'après l'*Electrotechnischer Anzeiger* un verre composé de 4 parties silicate de soude et 1 p. borax calciné serait 500 fois plus conducteur de l'électricité que le verre ordinaire.

Il est plus fusible mais plus dur que ce dernier ; sous l'action des rayons cathodiques il ne présente pas de fluorescence, est imperméable aux rayons ultra violets et réduit en poudre fine peut s'unir intimement au cuivre pur. . .

L. P.

La production du Platine

Les 90 centièmes du platine produit dans le monde proviennent des monts Ourals, le reste vient du Canada, de Bornéo, de la Nouvelle Galles du Sud et surtout des Etats-Unis et de la Colombie. Les prix de ce métal ont subi de nombreuses variations mais il est probable que nous ne reverrons jamais ceux d'il y a une trentaine d'années, que nous donnons ci-après :

Années	Prix du kg.	Années	Prix du kg.
—	—	—	—
1875.	800 fr.	1899.	2.600 fr.
1880.	1.400	1900.	2.900
1885.	1.400	1901.	3.100
1890.	2.500	1902.	2.900
1895.	1.700	1903.	3.000
1896.	1.800	1904.	3.000
1897.	2.000	1905.	4.500
1898.	2.300	1906.	5.500

Cette année les fluctuations ont été fort importantes.

1907	Prix du kg.
—	—
Janvier.	6.000 fr.
Février.	5.500
Mars	5.300
Avril	5.000
Mai	4.000
Juin	3.500

La tendance s'est ensuite orientée vers la hausse. L. P.

DEUXIÈME PARTIE

BREVETS D'INVENTION DE L'INDUSTRIE CHIMIQUE ⁽¹⁾375.897. — **Procédé pour la préparation du camphène,**

FABRIQUE DE PRODUITS CHIMIQUES ci-devant SANDOZ.

Cette invention a pour objet un procédé de préparation du camphène, dont la particularité consiste dans le fait que la soude qui, sous les différentes formes de soude caustique, carbonate, acétate, phénolate, etc., constitue la base de la plupart des procédés de préparation du camphène à partir du chlorhydrate de pinène, est remplacée par la chaux et ses analogues, la strontiane, la baryte ou un autre oxyde métallique capable de se dissoudre dans une solution de sucre.

Le chlorhydrate de pinène n'est décomposé qu'incomplètement par la soude caustique aqueuse ou par un lait de chaux, même aux températures élevées obtenues dans l'autoclave, tandis qu'il est au contraire quantitativement débarrassé de son acide chlorhydrique quand l'alcali est dissous dans un corps auxiliaire qui dissout également, ne fût-ce que partiellement le chlorhydrate de pinène. Ces auxiliaires, qui peuvent être des corps neutres comme l'alcool ou des acides faibles tels que le phénol, le naphтол, les acides acétique, stéarique, etc., permettent même l'action de bases notablement plus faibles que la soude, telles que les oxydes de zinc, de cuivre et de plomb. Il était à prévoir que la chaux pourrait également décomposer le chlorhydrate de pinène si on utilisait la propriété que possèdent les alcools supérieurs et les saccharides de former des sels de calcium solubles, à réaction fortement alcaline et dont les solutions concentrées sont visqueuses. L'expérience a montré, en effet, qu'un lait de chaux, auquel on incorpore des quantités variables de glycérine, mannite, dextrine, de sucre de canne et de glucose sous forme pure ou à l'état de leurs mélasses, chauffé en autoclave à 160°-170° avec du chlorhydrate de

pinène le transforme quantitativement en camphène.

Un avantage de cette méthode consiste dans le fait que les alcools et sucres sont complètement détruits et transformés en un mélange de sels de calcium dont le principal est le sel de l'acide lactique. Cet acide qui peut facilement être isolé à l'état libre ou à l'état de ses sels constitue un produit accessoire d'une grande valeur.

Par suite de la formation de ces acides qui consomment une grande partie de la chaux mise en œuvre, il est nécessaire d'employer un excès de chaux suffisant pour assurer un mélange, une réaction alcaline, à la fin de l'opération.

Les demandeurs ont constaté en outre que les sucres peuvent être remplacés avantageusement par des polysaccharides comme l'amidon qui agissent aussi bien que les mono- et diasaccharides, bien que la proportion d'acides formés soit moins considérable qu'avec les sucres.

Les exemples suivants feront clairement comprendre l'objet de l'invention :

Exemple I. — 170 parties de chaux vive sont éteintes et transformées en lait de chaux avec 430 parties d'eau. On broie avec 345 parties de sucre de betterave et on incorpore à cette bouillie 345 parties de chlorhydrate de pinène. Le mélange est chauffé à 170° dans un autoclave muni d'un agitateur jusqu'à ce que le camphène soit exempt de chlore. L'opération dure environ 12 heures.

La masse épaisse qui se trouve dans l'autoclave est diluée avec de l'eau, l'excès de chaux est neutralisé par de l'acide sulfurique et le camphène enlevé par un courant de vapeur d'eau.

Dans la solution restante, on précipite tout le calcium par de l'acide sulfurique, on sature la solution acide filtrée par du carbonate de zinc et on abandonne à la cristallisation la solution concentrée de lactate de zinc.

Exemple II. — On broie 600 parties d'un lait de chaux préparé avec 170 parties de chaux vive avec

(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.

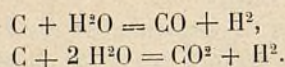
345 parties d'amidon de pommes de terre ou de riz et on ajoute à cette masse à demi-solide 345 parties de chlorhydrate de pinène. Le reste de l'opération se passe comme dans l'exemple suivant.

On peut du reste varier dans des limites assez étendues les quantités d'eau à employer, remplacer la chaux par la baryte, la strontiane et l'amidon ordinaire par les différentes variétés de l'amidon soluble.

375.991. — Procédé de séparation de l'hydrogène et de l'acide carbonique.

L'AIR LIQUIDE (Société anonyme pour l'Étude et l'Exploitation des Procédés Georges CLAUDE).

On sait que suivant les conditions dans lesquelles on opère, l'action de la vapeur d'eau sur le charbon incandescent peut donner lieu à l'une des réactions suivantes :



La première réaction qui donne des produits gazeux exclusivement combustibles, est réalisée de préférence dans les gazogènes à gaz d'eau. La seconde, qui fournit en partie un produit impropre à la combustion, est en général laissée de côté. S'il s'agit cependant de la production d'un mélange destiné, par une séparation d'ordre physique ou chimique, à la fabrication de l'hydrogène, cette seconde réaction présente sur la première des avantages incontestables. Elle se fait à température moins élevée, procure à égalité de poids de carbone deux fois plus d'hydrogène, et, en outre, le gaz acide carbonique qu'elle fournit est plus aisément séparable et peut présenter une valeur industrielle capable de compenser une partie des frais de fabrication.

L'objet du présent brevet est précisément d'indiquer un procédé de séparation de ces mélanges d'acide carbonique et d'hydrogène susceptible d'amener tout ou partie de l'acide carbonique sous une forme particulièrement apte à être utilisée.

Le mélange à traiter, préalablement épuré par les moyens connus des poussières et de l'humidité, est envoyé dans des compresseurs qui l'amènent à une pression suffisante, aussi isothermiquement que possible, disons par exemple 30 atmosphères. Le mélange sous pression sort donc de ces compresseurs ou est ramené à la température ambiante et pénètre dans des échangeurs de température en sens inverse des gaz froids, comme il va être dit.

Dans ces échangeurs, sa température s'abaisse

donc progressivement ; il arrive un moment où la tension de l'acide carbonique dans le mélange dépasse la tension de saturation ; à partir de ce moment, l'acide carbonique se liquéfie progressivement, de manière à égaler à chaque moment sa tension résiduelle et sa tension maxima à la température considérée.

La proportion d'acide carbonique restante dans le mélange pourra donc devenir très faible si la pression employée est assez élevée et la température assez basse.

Il est toutefois préférable de limiter la température à la valeur où l'acide carbonique se solidifie (soit -50° environ) car le recouvrement des parois des échangeurs par l'acide carbonique solide pourrait présenter des inconvénients.

Le contre-courant des gaz froids dans l'échangeur pourra être suivant le cas constitué :

a) Par la partie non liquéfiée et non détendue du mélange traité ; mais alors comme la liquéfaction de l'acide carbonique entraîne un déchet dans le bilan frigorifique, cet acide carbonique devant être soustrait à basse température, et comme en outre il faut compenser les pertes par rayonnement et l'imperfection des échangeurs, on devra soumettre le bout froid de l'échangeur à l'action d'une source frigorifique externe (machine à ammoniaque, machine à acide carbonique, ou machine à air froid par exemple) fournissant les frigories à la basse température considérée.

b) Par la partie non liquéfiée du mélange gazeux préalablement détendue en tout ou en partie, avec travail extérieur dans un moteur approprié, cette détente fournissant alors les frigories nécessaires pour équilibrer le bilan calorifique, comme il vient d'être expliqué.

En tout état de cause, l'acide carbonique liquéfié sera soutiré à la pression atmosphérique. Une partie se volatiliserait, son froid pouvant d'ailleurs être récupéré dans les échangeurs. Le reste passera à l'état solide et pourra sous cette forme être utilisé industriellement comme agent frigorifique, ou comme source de force motrice, ou autrement.

Au cas ci-dessus indiqué où le refroidissement sera obtenu par une source auxiliaire, si le gaz riche en hydrogène doit être utilisé sans pression, on pourra à sa sortie de l'échangeur le détendre dans un moteur approprié, dont l'énergie servira par exemple à la compression d'une nouvelle quantité du mélange à traiter. Pour augmenter l'énergie récupérée, on pourra même, avant cette détente, le chauffer aussi

fortement que possible avec ou sans vapeur d'eau, comme il est d'usage de le faire pour augmenter le rendement des moteurs à air comprimé.

Au cas où la source de froid sera la détente à basse température de la partie non liquéfiée du mélange, on pourra également utiliser l'énergie récupérée par la compression de nouvelles quantités du mélange.

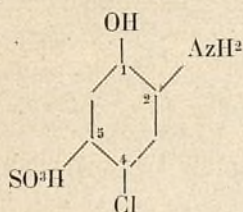
Enfin, au lieu de comprimer préalablement le mélange d'hydrogène et d'acide carbonique, il pourra être préférable d'obtenir directement ce mélange sous pression dans les gazogènes disposés à cet effet.

Le présent procédé est d'ailleurs applicable à la séparation d'autres mélanges renfermant de l'acide carbonique.

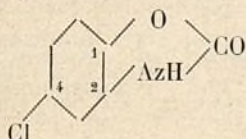
376.135. — Production d'un nouvel acide chloroaminophénol sulfonique,

FARBENFABRIKEN vorm FRIEDR. BAYER et C^o.

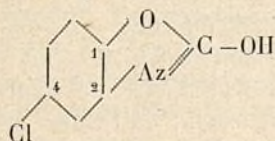
La présente invention concerne la production d'un nouvel acide chloroaminophénol sulfonique ayant pour formule :



qui est d'une grande valeur technique pour la fabrication de matières colorantes. Le procédé pour la production de cet acide chloroaminophénol sulfonique consiste à sulfoner le 4-chloro-cétodihydrobenzoxazol (4-chloro-4^l-oxy-benzoxazol ou carbonyl-4-chloro 2-amino-phénol) de la constitution



ou formule tautomérique :



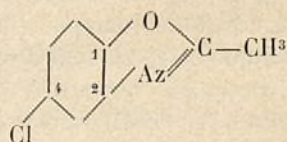
(voir *American Chemical Journal* 32 [1904], p. 26) et à traiter l'acide 5-sulfonique résultant par des agents de saponification.

Exemple 1. — On chauffe à 80° et pendant dix heures un mélange de 20 parties en poids de 4-chloro-4^l-

oxybenzoxazol ayant la formule citée et de 80 parties en poids d'acide sulfurique contenant 10 parties de SO³ libre. On dilue la fonte par addition d'eau, on fait précipiter l'excès d'acide sulfurique à l'aide de chaux, on recueille sur filtre le sulfate de calcium précipité, on ajoute de NaOH au filtrate qu'on concentre par évaporation. Le nouvel acide se précipite par acidulation, sous forme d'une poudre cristalline.

Il est difficilement soluble dans l'eau, son dérivé diazoïque est d'une couleur jaune pur, facilement soluble. Il se précipite en aiguilles jaune clair brillantes par addition de sel ou d'acide chlorhydrique.

Or il fut trouvé que le groupe -SO³H entre de même dans la position 5, si l'on sulfone le 4-chloro-4^l-méthyl-benzoxazol (éthényl-4-chloro-2-aminophénol) ayant pour formule :



(*American Chemical Journal* 32 [1904], p. 42).

L'acide sulfonique résultant donne, par saponification, le même acide chloroaminophénol sulfonique :

(OH : AzH² : Cl : SO³H = 1 : 2 : 4 : 5).

Exemple 2. — On chauffe à 140-150° et pendant dix heures un mélange de 100 parties en poids de 4-chloro-4^l-méthylbenzoxazol distillé et de 475 parties en poids d'acide sulfurique contenant 100 parties de SO³ libre. On traite alors la fonte, ou comme il est décrit sous 1, ou par d'autres agents de saponification.

376.248. Procédé pour l'imprégnation des bois

Par MM. Johann DADA et Gustav FUCHS

L'objet de l'invention présente est un procédé par lequel les bois de différentes espèces qui, jusqu'à présent ne se prêtaient pas, ou très peu, à l'usage comme bois de charpente ou meuble, etc., tel que le bois de hêtre, changent tellement de qualité qu'ils deviennent spécialement propres à cet usage.

L'essentiel du procédé est l'imprégnation des bois d'une solution aqueuse d'acide chromique phosphorique et d'alun chromique. Les sels d'oxide chromique comme par exemple l'alun chromique ont déjà été proposés pour l'imprégnation des bois, voir brevet allemand n° 111.323, mais jamais avant l'invention présente, on ne s'était servi pour atteindre

l'effet susdit d'oxyde chromique phosphorique ou d'une combinaison de ce dernier avec l'alun chromique. L'imprégnation des bois selon le procédé ci-après décrit l'emporte en outre sur les autres méthodes connues par les avantages techniques suivants :

1° Le liquide destiné à imprégner le bois pénètre plus facilement et plus rapidement que dans les autres procédés connus ;

2° L'imprégnation s'accomplit par une simple cuisson, tandis que les procédés connus nécessitent soit un rinçage et une évaporation préliminaires, soit un séchage ; outre cela, la solution reste toujours claire, aussi son surplus peut-il encore servir à une nouvelle imprégnation.

On procède en imprégnant le bois à traiter d'une solution aqueuse d'alun chromique et d'oxyde chromique phosphorique en employant de préférence 70 parties d'alun chromique, 50 parties d'oxyde chromique phosphorique et 1.500 à 15.000 parties d'eau. L'oxyde chromique phosphorique destiné à ce but est préparé en employant de préférence les proportions suivantes :

Solution d'oxyde chromique frais et encore humide 1.500 grammes ; acide phosphorique à 60° B, 750 grammes ; eau 10 à 13 litres. La solution ainsi obtenue est parfaitement neutre, trouble et d'une teinte gris verdâtre. L'imprégnation a lieu dans un des appareils connus.

376.262. — Procédé de fabrication du formiate de cellulose.

J. P. BEMBERG AKTIEN-GESELLSCHAFT

L'invention consiste dans la fabrication du formiate de cellulose par l'action de l'acide formique sur la cellulose en présence d'acides déshydratants.

On peut employer comme acide déshydratant l'acide sulfurique, mais l'acide chlorhydrique gazeux est préférable parce que le phénomène est alors plus régulier, qu'il ne forme pas de sous-produits et que la cellulose ne se sépare pas après peu de temps comme cela se produit avec l'acide sulfurique, séparation qui rend la solution visqueuse et difficile à travailler et diminue fortement le rendement en formiate de cellulose.

La mise en pratique de l'invention est exposée ci-après dans quelques exemples ;

1. On mélange 100 parties d'acide formique à

98 0/0 environ avec 2 à 10 parties d'acide sulfurique à 66° Baumé et on y ajoute 15 à 20 parties de coton sec. Après un certain temps, même à température ordinaire, mais plus rapidement par l'action de la chaleur, le coton devient translucide et se rétrécit. Après plusieurs heures, il se forme une solution incolore, sirupeuse, épaisse, de formiate dans l'acide formique.

L'eau précipite le formiate de cette solution ; ce précipité séché forme une masse blanche, soluble dans l'acide formique, dans une solution de chlorure de zinc, dans une solution aqueuse diluée d'acide acétique, dans l'acide sulfurique, dans l'acide chlorhydrique, etc.

2. On peut aussi, comme pour l'acétylisation de la cellulose, opérer en milieu inerte, par exemple, en saturant le coton d'acide formique concentré, puis en le comprimant jusqu'à perte de 100 0/0 de son poids, puis en le plaçant dans le benzol contenant 3 à 10 0/0 d'acide sulfurique. De cette façon également, à la température ordinaire le coton devient en peu de temps transparent comme le verre et se transforme, en gardant sa forme extérieure, en formiate qui est lavé à l'eau.

3. On introduit dans 100 parties d'acide formique, à 98 à 100 0/0, 2 à 4 parties d'acide chlorhydrique gazeux sec à la température ordinaire (la quantité d'acide chlorhydrique influe sur la rapidité de la réaction), on ajoute ensuite au mélange 20 à 30 parties de cellulose. Après quelques heures la masse est déjà très facile à pétrir, et après quelques heures de plus elle devient épaisse et dure. En agitant fréquemment, à une température de 15 à 18°, la cellulose se dissout complètement en 24 heures. A basse température (10° au moins) la réaction est beaucoup plus lente.

Comme cellulose on peut employer aussi bien la simple cellulose, que l'hydrocellulose, la cellulose hydratée, la cellulose mercerisée, etc.

Le formiate de cellulose sert à préparer des pellicules, des fils, des masses celluloïdiques pour revêtir des fils textiles, imprimer des tissus, etc.

Les solutions de formiate de cellulose peuvent être réunies sous fortes pressions à des matériaux fibreux, par exemple du coton, du carton, de la soie artificielle, etc., avec ou sans addition de colorants. Le produit est une masse homogène transparente très ferme et dure qui peut remplacer la fibre vulcanisée, peut se raboter, se limer, se polir, et se tourner.

376.340. — Procédé pour la préparation d'explosifs

Par M. Otto Freiherr von SCHROETTER.

On a, pendant plusieurs années, livré au commerce comme matière colorante, sous le nom d'«Aurantia», l'hexanitrodiphénylamine également nommée diparapicrylamine), sous forme de sel ammoniacal. Cette matière servait à la teinture de la laine, du cuir, etc., et donnait une couleur orange assez réussie. Peu à peu cette matière colorante fut supplantée par les couleurs azoïques bien plus belles, et elle ne trouve plus aujourd'hui qu'un emploi très restreint.

Dans les recherches faites sur l'utilisation des dérivés polynitrés de la série aromatique pour la fabrication de substances explosives, il a été découvert que cette hexanitrodiphénylamine (diparapicrylamine) peut servir très avantageusement comme matière brisante, surtout à l'état comprimé. Sa détonation peut être obtenue à l'aide d'une capsule de fulminate de mercure, tout comme pour l'acide picrique et autres matières brisantes.

L'hexanitrodiphénylamine possède sur l'acide picrique l'avantage d'une plus grande teneur en azote, et ses effets dépassent notablement ceux du trinitrophénol ou du trinitrotoluol.

L'hexanitrodiphénylamine est absolument stable, et ne présente aucun danger dans ses manipulations ni dans son traitement ainsi que cela a d'ailleurs été démontré par son emploi de plus de dix ans dans l'industrie des matières colorantes. Elle ne présente non plus aucun danger résultant des chocs et des secousses. Elle est en toutes circonstances aussi inoffensive que les autres matières brisantes de la série aromatique. On peut abaisser son point de fusion, et régler sa sensibilité ainsi que ses effets explosifs en l'aditionnant, à la manière connue, de certains ingrédients, tels que les carbures nitrés à basse fusion.

376.476. — Procédé d'épuration et de désodorisation des huiles de pétrole, essences, éthers, benzine, huiles de schistes, de résines et produits similaires,

Par MM. Albin HALLER, Paul SABATIER
et Jean-Baptiste SENDERENS.

La présente invention a pour objet un procédé permettant d'épurer et d'enlever leur odeur désagréable aux produits de distillation des pétroles bruts (huiles lampantes, essence de pétrole, éther de

pétrole, etc.) des huiles de schistes, de résines, des benzines, etc.

Le procédé consiste essentiellement à faire passer les vapeurs provenant de ces liquides avec un courant d'hydrogène sur des métaux divisés, tels que le nickel, le cuivre, le cobalt, le fer, le platine, etc., obtenus soit par réduction de leurs oxydes, soit par division mécanique, ou de toute autre manière, à l'état de poudre, de limaille, de fils ou de copeaux, ces métaux étant chauffés à des températures comprises entre 100 et 350° selon la volatilité des liquides soumis à ce traitement.

L'hydrogène pourra être employé soit seul, soit à l'état de mélanges contenant des proportions importantes d'hydrogène, tels par exemple que le gaz à l'eau, le gaz d'éclairage, etc.

L'hydrogène et les mélanges qui le renferment seront convenablement purifiés, de manière à ne pas altérer les métaux divisés.

Par un effet catalytique des métaux divisés, il se produit dans les vapeurs ainsi chauffées une hydrogénation qui se traduit dans le liquide recueilli par une atténuation considérable de l'odeur primitive pour les huiles lampantes, et par la substitution d'une odeur agréable pour les essences et les éthers.

Comme on le conçoit, le procédé peut être combiné avec l'opération de la distillation du pétrole brut, par exemple. Il suffit, dans ce cas, au lieu de fractionner et condenser directement les vapeurs provenant de la distillation, de diriger ces vapeurs, après leur fractionnement, et avant la condensation, avec un courant d'hydrogène, sur les métaux divisés dont il a été question plus haut, chauffés à des températures convenables, où ces vapeurs sont dépouillées de leurs mauvaises odeurs.

Les métaux divisés peuvent être disposés dans des tubes horizontaux, ou étalés sur des plateaux superposés dans un cylindre vertical.

Avant leur entrée dans ces appareils, où elles doivent subir l'épuration, les vapeurs traverseront une colonne de cuivre réduit ou en tournure, chauffé au-dessus de 350°. destiné à retenir les impuretés capables d'altérer les métaux divisés : nickel, cobalt, fer, etc. L'adjonction de ce tube de cuivre, qui est très utile pour l'épuration et la désodorisation des essences de pétrole, devient absolument nécessaire dans le cas des huiles lampantes, en raison des proportions assez fortes d'impuretés qu'elles renferment.

376.534. — Procédé d'extraction du soufre de l'acide sulfhydrique et des gaz contenant cet acide,

Par Gustaf-Henrik HELLSING,

Dans plusieurs procédés chimiques appliqués à l'industrie, comme par exemple dans la distillation sèche des houilles sulfurées, des schistes bitumineux et d'autres roches analogues, une quantité plus ou moins grande du soufre contenu dans les matières premières est toujours obtenue sous forme d'acide sulfhydrique.

Pour pouvoir être utilisés dans la pratique, les gaz provenant de la distillation doivent ordinairement être débarrassés de l'acide sulfhydrique qu'ils contiennent, et il est évidemment toujours une question d'importance principale de pouvoir extraire en même temps, aussi économiquement que possible, le soufre combiné avec l'acide en question.

On a déjà utilisé à cet effet plusieurs procédés dont l'un, par exemple, est basé sur la réaction qui se produit entre l'acide sulfhydrique et l'acide sulfureux, en présence de l'eau. Cette réaction donne toujours comme produit principal du soufre libre, mais il se forme encore de petites quantités d'acides thioniques et d'acide sulfurique, d'où perte de soufre. Avec la réaction en question, et notamment lorsqu'elle est obtenue au moyen d'une solution aqueuse d'acide sulfureux, on subit encore une perte par le fait qu'une plus ou moins grande partie du soufre n'est pas précipitée, mais reste dans la solution sous forme d'une masse gélatineuse.

La présente invention a pour but de faire disparaître, autant que possible, les sources des pertes de soufre subies dans le procédé. On atteint le but par la méthode ci dessous indiquée, supposé que l'exécution du procédé ait lieu de façon que les gaz traversent une solution d'acide sulfureux plus ou moins saturée, dans un appareil d'épuration ou autre appareil analogue ; les gaz sont débarrassés de l'acide sulfhydrique et il reste dans la solution du soufre en partie précipité, en partie colloïdal, ainsi que des acides thioniques.

Le même dissolvant de l'acide sulfureux est employé continuellement pendant tout le cours du procédé, sauf qu'il est nécessaire de réparer les pertes provenant d'évaporation et que l'on doit renouveler la solution dans le cas d'une concentration trop forte de sels d'ammonium qui se produit toujours graduellement lorsqu'on emploie des matières premières azotées.

On peut procéder de façon que la solution, après avoir traversé l'appareil d'absorption, arrive dans un récipient où le soufre précipité se dépose. La solution, débarrassée du soufre, est pompée dans un appareil d'absorption où elle est de nouveau saturée d'acide sulfureux ; puis on introduit encore la solution dans l'appareil d'absorption d'acide sulfhydrique, et la circulation continue ensuite, toujours de la même façon.

Un résultat du procédé ci-dessus décrit est que la solution d'acide sulfureux, introduit dans l'appareil d'absorption d'acide sulfhydrique, contient toujours des acides thioniques dans un état de concentration tel qu'une formation nouvelle de ces acides est impossible ; on évite par conséquent, de ce fait, des pertes de soufre. Un autre résultat du procédé est que la solution sera toujours saturée de soufre colloïdale ce qui empêchera des pertes d'avoir lieu sous cette forme, car dans ces conditions tout soufre nouvellement formé serait précipité directement.

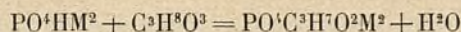
Pourtant, dans ce procédé où il s'agit d'extraire du soufre, il est toujours nuisible d'avoir à faire avec une solution colloïdale du soufre, quelle qu'elle soit. Pour l'éviter, la solution d'acide sulfureux que l'on emploie, doit au commencement contenir des coagulants tellement concentrés que tout le soufre soit précipité directement. Dans le cas où la solution, par suite de la nature des matières premières employées, ne contiendrait pas d'elle-même, au bout d'un temps suffisamment court, des substances coagulantes, assez concentrées pour la précipitation, il faudrait ajouter de ces substances. On peut à cet effet employer un acide, comme par exemple l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique, ou un sel, par exemple le sulfate ou le chlorure d'alcali ou d'ammonium, ou bien en général un composé facile à dissocier par électrolyse et indifférent aux réactions qui se produisent dans la solution et aux autres substances que contient cette dernière.

376.564. — Procédé de fabrication de glycérophosphates,

SOCIÉTÉ ANONYME DES ÉTABLISSEMENTS
POULENC FRÈRES

L'invention a pour objet un procédé de fabrication de glycérophosphates et en particulier du glycérophosphate de chaux.

Ce procédé consiste à éthérifier la glycérine au moyen d'un phosphate bibasique conformément à la réaction suivante :



en portant un mélange de glycérine et de phosphate bibasique à une température suffisamment élevée.

La fabrication du glycérophosphate de chaux a été réalisée conformément au procédé général indiqué ci-dessus en chauffant un mélange de phosphate bibasique, plus particulièrement de phosphate bipotassique PO^1HK^2 et de glycérine en excès à une température voisine de 220° , de préférence sous pression réduite, et en transformant le glycérophosphate de chaux par double décomposition avec un sel de calcium, avec régénération de l'excès de glycérine sous une forme utilisable dans une nouvelle opération, notamment par emploi d'alcool.

Voici un mode opératoire qui, pour la fabrication indiquée ci-dessus, donne des résultats satisfaisants.

Le phosphate bipotassique mélangé d'un excès notable de glycérine pure ou régénérée d'une opération précédente, est chauffé vers 215° sous pression réduite. La réaction qui commence aux environs de cette température est continuée et terminée en élevant progressivement celle-ci jusqu'au voisinage de 230° . Dans ces conditions, l'éthérification est rapide et presque complète. La masse cuite est reprise par l'eau, débarrassée de la petite quantité de phosphate non éthérifié qu'elle peut contenir, par une addition convenable d'alcali et de chlorure de calcium. Après filtration et neutralisation, la liqueur qui renferme le glycérophosphate de potasse mélangé à l'excès de glycérine est traitée par le chlorure de calcium en quantité convenable pour transformer le glycérophosphate potassique en glycérophosphate de chaux, dont la précipitation convenable est assurée par addition d'alcool. Par filtration, ce glycérophosphate de chaux est séparé de la liqueur qui renferme, avec l'excès de glycérine et l'alcool, le chlorure de potassium formé dans la réaction. Par distillation, l'alcool est régénéré et la liqueur, débarrassée de l'excès de chaux et concentrée à consistance sirupeuse, abandonne l'excès de chlorure de potassium. Par séparation de l'excès de ce dernier, par filtration, on obtient une glycérine saturée de chlorure de potassium qui est employée sans inconvénient dans une nouvelle opération.

Le mode opératoire qui vient d'être indiqué pour la fabrication du glycérophosphate de chaux est naturellement susceptible d'être utilisé pour la fabrication d'autres glycérophosphates du même genre.

376.785. — Procédé de récupération des vapeurs d'éther et d'alcool contenues dans l'air,

Par Mlle ANNE DE CHARDONNET.

Dans diverses industries telles que la fabrication de cellulose, poudre sans fumée, soies artificielles, etc., on a intérêt à récupérer des valeurs d'alcool et d'éther mélangées à de l'air plus ou moins humide. Dans les nombreuses tentatives faites pour arriver à ce but, on s'est généralement appuyée sur la séparation préalable ou simultanée de la vapeur d'eau. Le procédé faisant l'objet de la présente invention part d'un principe opposé.

Il repose sur la solubilité en toutes proportions de l'alcool et de ses vapeurs dans l'eau, et sur la solubilité en toutes proportions de l'éther dans l'eau alcoolisée (On pourrait aussi, à la rigueur, s'il s'agissait de vapeurs d'éther seulement, employer un grand excès d'eau, l'éther étant soluble dans 50 parties d'eau). mais la tension de l'éther dans ce mélange ternaire ayant une valeur importante dès que sa proportion y devient quelque peu élevée, il est nécessaire, ou du moins très utile, de fractionner méthodiquement l'absorption des vapeurs et d'obtenir dans les dernières quantités d'eau alcoolisée employées une solution des vapeurs extrêmement diluée.

On fera agir, à trois reprises par exemple, l'eau alcoolisée, en abondance, sur le mélange d'air, de vapeur d'eau, d'alcool et d'éther.

L'air que l'on se propose de traiter est poussé ou aspiré par des ventilateurs successivement à travers trois chambres, boyaux, tours ou cheminées de forme quelconque n^{os} 1, 2 et 3.

Dans la troisième chambre, celle que traverse le courant d'air avant de s'échapper dans l'atmosphère, on pulvérise un mélange d'eau et d'alcool contenant une quantité de ce dernier liquide telle que, d'une part, la tension de vapeur du mélange ne soit pas très supérieure à celle de l'eau, et, d'autre part, qu'il y ait pourtant assez d'alcool pour absorber énergiquement les dernières traces de vapeur d'éther. Dès que ce liquide est suffisamment chargé d'éther pour donner des vapeurs sensibles, on le recueille et on le remplace par une nouvelle quantité d'eau alcoolisée, soit qu'elle soit tout à fait neuve, soit qu'elle sorte de l'appareil distillatoire mentionné ci-dessous.

La pulvérisation de l'eau alcoolisée se fait sous pression au moyen de pompes hydrauliques et de pulvérisateurs à eau,

Le liquide extrait de la troisième chambre est

alors pulvérisé dans la deuxième chambre, où il absorbe les vapeurs échappées de la première et il circule dans cette deuxième chambre jusqu'à ce qu'il émette des vapeurs d'alcool et d'éther suffisamment abondantes pour risquer d'échapper à l'absorption de la troisième chambre. Ce liquide est alors recueilli pour la deuxième fois et pulvérisé dans la première chambre jusqu'à ce qu'il soit assez saturé d'alcool et d'éther pour ne plus en absorber suffisamment. Le liquide est alors recueilli une troisième fois et envoyé dans un appareil distillatoire de forme quelconque.

Dans cet alambic, chauffé de préférence par un serpentín de vapeur, on porte le mélange d'eau, d'alcool et d'éther à une température suffisante (60 ou 80° C.) pour volatiliser tout l'éther et une partie de l'alcool. On arrête la distillation au moment où le mélange éther alcool, résidu de cette distillation, présente les proportions convenables pour être employé dans la troisième chambre, comme il est dit ci-dessus. Le produit qui passe à la distillation ci-dessus mélangé d'eau, d'alcool et d'éther est concentré et rectifié dans des appareils à colonne ou autres, par les moyens connus. Il est à remarquer que la séparation entre l'alcool et l'éther n'a pas besoin d'être complète. Si ces deux liquides doivent être mélangés pour des opérations ultérieures.

La même quantité d'eau peut ainsi être employée indéfiniment dans le même cycle, quitte à remplacer l'eau entraînée à l'état liquide ou de vapeur, tant dans la troisième chambre ci-dessus que pendant la distillation.

La même eau repassant ainsi constamment dans l'appareil peut contenir en dissolution des substances favorisant l'absorption de l'éther ou de l'alcool et diminuant leur tension de vapeur. Ainsi l'on peut employer le chlorure de calcium pour fixer l'alcool.

La température de l'eau alcoolisée que l'on pulvérise ou que l'on fait tomber en pluie dans chacune des trois chambres ci-dessus indiquées a une grande influence sur la puissance d'absorption. En conséquence, on devra employer partout, surtout dans la troisième chambre, de l'eau aussi froide qu'on pourra se la procurer.

376.798. — Procédé pour l'imprégnation de bois, etc., sous pression hydraulique et avec emploi de sels de métaux lourds et de combinaisons d'alumine.

MM. Ernest MARMETSCHKE et Heinrich BRUNING.

On sait que dans l'imprégnation des bois, sous

pression hydraulique, on introduit dans le bois, par mélange de sels de métaux lourds et de combinaisons d'alumine (de chlorure de zinc ou de sulfate de cuivre et de sulfate ou d'acétate d'alumine) des sels métalliques suffisamment protégés contre la lixiviation.

La présente invention a pour objet la limitation plus resserrée des températures auxquelles l'imprégnation s'opère avec avantage.

L'imprégnation doit, suivant l'invention, avoir lieu entre des limites de température auxquelles, d'une part, on obtient encore la coagulation nécessaires des albumines, c'est-à-dire environ 60° C., au minimum, et auxquelles, d'autre part, la décomposition de la fibre de bois ne s'opère pas encore par formation d'acide libre et décoction, c'est-à-dire environ 98° C., au maximum.

Avec la limite inférieure de température d'environ 60° il se produit encore, avec la pression usuelle et une imprégnation d'environ trois heures, un échauffement sûr jusque dans l'intérieur du tronc, et par conséquent, une coagulation sûre des albumines, même dans l'intérieur du bois, tandis que ceci n'est pas le cas au-dessous de 60°. D'autre part, un échauffement au-dessus du point d'ébullition de la solution des sels métalliques ne contribue plus à la non-lixivabilité, mais favorise au contraire la lixivabilité par la formation plus intense d'acide libre et attaque simultanément la fibre de bois aussi bien par la haute température que par l'acide libre.

L'addition d'un agent de neutralisation pour l'acide libre qui aurait pu se séparer, nécessaire pour l'imprégnation au-dessus du point d'ébullition de la solution saline n'est pas nécessaire tant que l'on reste avec la température au-dessous du point d'ébullition. En outre, le bois conserve par l'imprégnation au-dessous du point d'ébullition, sa solidité, tandis qu'au-dessus, il se produit une décoction de la fibre.

En restant en dedans des limites proposées de température pour l'imprégnation, on assure par conséquent la non-lixivabilité, des sels métalliques introduits et on évite des inconvénients qui se manifestent au-dessous et au-dessus de ces limites.

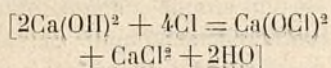
376.846. — Procédé de fabrication de composés chlorés de la chaux,

CHEMISCHE FABRIK GRIESHEIM-ELEKTRON.

Dans la chloruration de l'hydrate de chaux pour la préparation du composé dit « chlorure de chaux

liquide », il n'est guère possible de dépasser sensiblement une teneur en chlore actif de 100-110 grammes par litre (poids spécifique 1,13). Dans son *Manuel de l'Industrie de la soude du commerce* (2^e édition, volume III, page 426), LUNGE indique même qu'on ne doit pas dépasser 1,14 comme poids spécifique, « sous peine de donner lieu à la transformation en chlorate de chaux ». Effectivement, en continuant à introduire du chlore dans un lait de chaux, dont le filtrat accuse un poids spécifique de 1,13 et qui renferme 100-110 grammes de chlore actif par litre, on observe que la teneur en chlorure, c'est-à-dire l'excès en chlore par rapport au chlore actif augmente fortement. C'est cette observation qui a dû amener les auteurs à supposer qu'il y avait formation de chlorate, car cette dernière comporte également, comme on sait, une augmentation de la teneur en chlorure.

La demanderesse a pu démontrer qu'il fallait attribuer à une tout autre cause l'augmentation de la teneur en chlore chloruré, qui a été observée. Avec la concentration de la solution jusqu'à un poids spécifique de 1,13, on atteint, en effet, un point où, continuant l'introduction du chlore, on précipite des composés, difficilement solubles, de l'hypochlorite formé, avec de la chaux, lorsqu'il y a un excès de chaux suffisant pour la production de ces composés. Si dans ces conditions on continue la chloruration, le filtrat de la solution n'accuse pas d'augmentation de chlore actif, mais uniquement de chlorure de calcium, car suivant l'équation :



il se forme pour chaque molécule de $\text{Ca}(\text{OCl})^2$ que précipite la chaux 1 molécule de CaCl^2 qui reste en solution. Il se produit même dans la dissolution une diminution de la teneur en chlore actif, vu que l'augmentation du chlorure de calcium dans la solution rend les composés basiques plus difficilement solubles.

Ces composés n'ont pas encore été décrits jusqu'à ce jour ; ils cristallisent et donnent des cristaux très bien formés. Mais comme ils se décomposent avec l'eau et qu'il n'est donc pas possible de les faire dissoudre pour les recristalliser, il est difficile de les préparer suffisamment purs pour l'analyse. Sans aucun doute, il s'agit de différents composés ayant la formule $\text{Ca}(\text{OCl})^2 \times \text{Ca}(\text{OH})^2$; les composés $\text{Ca}(\text{OCl})^2 2\text{Ca}(\text{OH})^2$ et $\text{Ca}(\text{OCl})^2 4\text{Ca}(\text{OH})^2$ ont été isolés.

Ces composés basiques sont précisément les corps

qui, lorsqu'on dissout du chlorure de chaux ordinaire dans l'eau retiennent avec ténacité du chlore actif dans le résidu, car pour leur décomposition complète en chaux et hypochlorite dissous, il faut une grande quantité d'eau et la décomposition est des plus lentes. Il arrive fréquemment que les solutions de chlorure de chaux se troublent légèrement et ce phénomène, ainsi que d'autres propriétés encore inexpliquées du chlorure de chaux ordinaire, peuvent, jusqu'à un certain point, être attribués à la présence de ces composés basiques.

Les composés basiques décrits présentent, en outre, une propriété technique de la plus grande importance. Ainsi, en continuant à les traiter par le chlore, ils se redécomposent, avec dissolution de la molécule de $\text{Ca}(\text{OCl})^2$ et chloruration des 4 molécules de $\text{Ca}(\text{OH})^2$. Donc, si à un lait de chaux chloruré, d'un poids spécifique de 1,16, on ajoute une quantité pesée de chaux et si, sans s'occuper des composés basiques qui se précipitent, on y introduit du chlore jusqu'à ce que les composés basiques, se trouvant de nouveau décomposés, on peut obtenir des solutions de chlorure de chaux de n'importe quelle concentration. Il est même possible de pousser cette concentration assez loin pour précipiter le composé pur cristallisé $\text{Ca}(\text{OCl})^2$ soit directement, soit par addition d'un sel facilement soluble (du chlorure de calcium par exemple).

Exemple I. — On chlorure de la chaux contenant 6,4 parties d'eau pour 1 partie de CaO , sans s'occuper des composés basiques, jusqu'à ce que toute ou sensiblement toute la chaux ait été utilisée. On obtient une solution contenant environ 180-190 grammes de chlore actif par litre, qui ne renferme qu'un très faible excès de chlorure et plus de 1 à 2 grammes de chlorate au litre. Cette solution a un poids spécifique de 1,26 et elle peut avantageusement servir en remplacement de l'eau de Javel concentrée.

Exemple II. — Si à la solution préparée suivant l'exemple I, on ajoute de nouveau de la CaO , avec ou sans eau, et si on y introduit la quantité de chlore calculée, il se précipite en grandes quantités des cristaux de $\text{Ca}(\text{OCl})^2$ cristallisé, absolument identiques à ceux obtenus par évaporation. En répétant fréquemment cette opération, on peut finalement précipiter presque la totalité d'hypochlorite ; on peut avantageusement aider et accélérer le traitement par l'addition de chlorure de calcium. Après séparation par filtrage et lavage, les cristaux ainsi obtenus peuvent être amenés, par une dessiccation rapide, sous une forme durable.

376.987. — Procédé d'extraction des huiles essentielles du houblon,

Par Francis Sydney DAVIDSON et William Pomfret BURRA.

L'invention est relative à un procédé spécial d'extraction des huiles essentielles du houblon.

Plusieurs procédés d'extraction du houblon sont connus mais l'objet de l'invention est plus pratique en son application que tous ceux antérieurs.

L'invention consiste à employer, conjointement avec le houblon, de la levure de bière, en qualité et quantité convenable, dès que l'opération est commencée.

La levure peut être intimement mélangée au houblon ou disposée d'une manière convenable dans l'appareil d'extraction. L'extrait de houblon obtenu à l'aide de levure est bien supérieur à celui obtenu sans levure. La levure peut être ajoutée au houblon ou être disposée dans l'appareil avant le commencement de l'opération et pendant un temps quelconque de celle-ci.

377.027. — Procédé pour régénérer l'acide chromique par l'électrolyse du sulfate chromique,

SOCIÉTÉ CHEMISCHE FABRIK BUCKAU.

La présente invention a trait au procédé pour régénérer l'acide chromique par l'électrolyse du sulfate chromique obtenu en oxydant des composés organiques par l'acide chromique.

Ce procédé, tel qu'il se pratique actuellement, consiste à électrolyser la dissolution de sulfate chromique au moyen d'électrodes en plomb dans un vase construit avec du plomb et subdivisé par un diaphragme dans une chambre anodique et une chambre cathodique, l'électrolyte étant maintenu à l'état fortement acide pour en augmenter le pouvoir conducteur. Par l'action du courant, le sulfate chromique se dédouble en oxyde chromique et acide sulfurique et l'oxyde chromique se transforme en acide chromique à l'anode. Lorsque l'oxydation est achevée on retire la liqueur de la chambre anodique, on transpose la liqueur contenue dans la chambre cathodique de celle-ci dans la chambre anodique et on remplit la chambre cathodique d'une quantité fraîche de dissolution de sulfate chromique.

Ce procédé présente cette grave défectuosité que le diaphragme augmente la résistance intérieure et qu'il est sujet à une rapide usure.

Il est bien connu que jusqu'ici on n'a pas réussi à

obtenir des résultats satisfaisants en pratiquant l'électrolyse de sulfate chromique en solution acide sans l'assistance d'un diaphragme. La raison en est qu'on n'a pas eu de moyen autre que le diaphragme pour protéger l'acide chromique formé contre l'attaque réductrice par l'hydrogène naissant.

Or, on a trouvé qu'on peut garantir l'acide chromique de l'action réductrice de l'hydrogène naissant par la présence, dans l'électrolyte, de certains composés des alcalis, à savoir les sulfates d'alcali, les acétates d'alcali ou des mélanges de ces sels. Cet effet de ces sels doit être attribué, d'un côté, à une réduction notable du potentiel cathodique, étant bien connu que le pouvoir réducteur de l'hydrogène développé par voie électrolytique s'augmente et se réduit au fur et à mesure que le potentiel cathodique s'accroît ou s'affaiblit; de l'autre côté, le produit d'oxydation formée consiste principalement dans du bichromate alcalin qui résiste mieux à l'attaque de l'hydrogène que l'acide chromique et en outre ne réagit pas dans le froid avec l'acide acétique et l'acide sulfurique dilué.

Donc la présente invention consiste essentiellement à électrolyser les solutions du sulfate chromique sans l'assistance d'un diaphragme dans la présence soit d'un sulfate, ou d'un acétate d'alcali, soit d'un mélange des deux, l'électrolyte étant maintenu à l'état acide pendant toute la durée du procédé.

En outre d'éliminer l'emploi du diaphragme et par suite les inconvénients résultant de cet emploi, la présente invention a encore les avantages suivants :

L'appareil est plus simple et moins coûteux ; l'électrolyte est continuellement agité par l'hydrogène s'échappant en montant à la surface, ce qui a pour effet qu'il y a constamment renouvellement liquide à l'anode et que l'oxygène développé à celle-ci s'utilise très parfaitement pour l'oxydation de l'oxyde chromique ; les électrodes peuvent être arrangées d'une manière serrée d'où il résulte que les distances à traverser par le courant électrique sont très courtes, ce qui, en combinaison avec l'absence du diaphragme, permet de réaliser le procédé au moyen d'une tension de courant plus faible en conséquences.

En général, on préfère employer un mélange d'acétate et de sulfate alcalins et parmi ces derniers on donne la préférence au sulfate sodique à cause de ce qu'il est à bon marché et qu'il augmente beaucoup le pouvoir conducteur de l'électrolyte.

Exemples.

1° On compose l'électrolyte de façon à contenir :

400 grammes-litres de sulfate chromique ($\text{Cr}^2(\text{SO}^4)^3 + \text{aq}$).

150 grammes-litres de sulfate sodique ($\text{Na}^2\text{SO}^4 + \text{aq}$).

150 grammes-litres d'acétate sodique ($\text{NaC}^2\text{H}^3\text{O}^2 + \text{aq}$).

Cet électrolyte est électrolysé en employant des électrodes en plomb et en appliquant une densité de courant de deux ampères par mètre carré sur l'anode et en augmentant la densité de courant sur la cathode de 200 ampères par mètre carré sur l'anode et en augmentant la densité de courant sur la cathode de 200 ampères par mètre carré appliqués au commencement jusqu'à 2.000 ampères par mètre carré au fur et à mesure que la liqueur devient plus riche en acide chromique. De cette façon, on a réussi à obtenir 400 grammes-litres d'acide chromique en utilisant 90 p. 100 du courant appliqué.

2° On prend un électrolyte composé de :

500 grammes-litres de sulfate chromique ($\text{Cr}^2(\text{SO}^4)^3 + \text{aq}$).

200 grammes-litres de sulfate d'ammonium ($\text{HNa}^4 250^4$).

100 grammes-litres d'acétate sodique ($\text{NaC}^2\text{H}^3\text{O}^2 + \text{aq}$).

et on fait l'électrolyse dans les mêmes conditions que dans le premier exemple. On obtient 440 grammes-litres d'acide chromique en utilisant 85 p. 100 du courant appliqué.

Il va sans dire que les résultats seront mieux encore lorsqu'on opère sur des solutions plus faibles en sulfate chromique.

377.088. — Procédé de déodorisation des hydrocarbures,

Par M. Gustave FERRIER.

L'invention porte sur le procédé de déodorisation des hydrocarbures et l'utilisation industrielle du produit obtenu dans la fabrication des peintures, vernis, siccatifs, encaustiques.

Le procédé consiste à traiter directement les hydrocarbures dérivés du pétrole, du schiste, bog-heads, sous-produits liquides de la houille, par l'oxygène naissant ou ozone, produite au sein même de ces liquides.

A titre d'exemple, voici des proportions qui donnent un bon résultat :

Boghead.	100 litres.
Acide chlorydrique pur . . .	1 —
Zinc en grenailles	500 grammes.

Le mélange est brassé dans un malaxeur ordinaire en bois neutralisé à la chaux vive, décanté, filtré, puis additionné d'essences volatiles s'il y a lieu de lui donner un parfum quelconque.

377.197. — Procédé pour la désodorisation et le dessoufrage des huiles minérales.

Par M. Gustaf-Henrik HELLSING.

Un grand nombre d'huiles minérales, aussi bien les naturelles que les artificielles, obtenues par la distillation sèche de diverses matières, notamment de celles riches en soufre, possèdent après l'épuration et la rectification même, une odeur désagréable, nauséabonde ; par les procédés d'épuration employés jusqu'ici, il n'a pas été possible d'enlever complètement cette odeur, due à la présence de certaines combinaisons organiques du soufre.

La présente invention a pour objet un procédé très simple au moyen duquel on arrive à éliminer les éléments sulfureux, puants.

Le procédé est basé sur la propriété que possèdent les sels des métaux lourds, notamment ceux du cuivre, du mercure et du cadmium, d'absorber et de se combiner avec les substances sulfureuses, organiques, en question.

A un moment donné de l'épuration, l'huile à désodoriser est traitée par le sel métallique, cela en l'agitant pendant un certain temps avec une solution aqueuse plus ou moins saturée du sel. On peut à cet effet se servir d'appareils mélangeurs, analogues à ceux que l'on emploie d'habitude à l'épuration des huiles minérales brutes, que l'on agite avec des acides et des lessives alcalines. Si les sels métalliques ne sont pas employés sous forme de chlorures, il convient d'ajouter à la solution une certaine quantité de chlorure d'alcali ou de chlorure d'ammonium. Après le traitement, on sépare l'huile et l'on continue l'épuration comme à l'ordinaire.

377.311. — Procédé pour la production du camphène,

Par Fritz KOCH.

Dans le *Bulletin de la Société chimique de Paris* (3), 15.371, et dans les *Berliner Berichte*, volume 29.695, Reyhler a décrit un procédé pour produire du camphène en chauffant du phénate de potassium anhydre avec du chlorhydrate de pinène. La Société

Badische Anilin et Sodafabrik, à Ludwigshafen-sur-le-Rhin, Allemagne, a obtenu du camphène en chauffant pendant plusieurs heures et sous pression, une solution aqueuse de phénate d'alcali avec du chlorhydrate de pinène; ce dernier procédé fait l'objet du brevet français n° 368.170, du 18 juillet 1906.

On a trouvé maintenant, suivant la présente invention, qu'en chauffant du phénate de calcium avec du chlorhydrate de pinène, sous pression ordinaire, on peut obtenir du camphène exempt de chlore. Dans le nouveau procédé toutefois, le phénate de calcium n'est pas (comme le fait Reyhler) préparé séparément, avant l'addition du chlorhydrate de pinène; on ajoute au contraire, dès le début, ce chlorhydrate au mélange de chaux et de phénol.

Il convient d'employer un excès de chaux, car de cette façon la plus grande partie de l'eau qui se forme pendant la réaction est fixée.

Par l'emploi de la chaux peu coûteuse, à la place de l'alcali, nécessaire avec les procédés mentionnés au préambule, on réalise des économies considérables dans la production du camphène exempt de chlore. Un autre avantage du nouveau procédé est la suppression complète d'une distillation qui demande beaucoup de temps et qui, tout au moins dans le procédé de Reyhler est inévitable pour éloigner l'eau provenant de la réaction. Sur le procédé qui fait l'objet du brevet français ci-dessus mentionné, le procédé selon la présente invention offre l'avantage qu'il peut s'exécuter à la pression ordinaire et que le volume des matières soumises à la réaction n'augmente pas nécessairement en présence du volume d'eau assez considérable.

A la fin de la réaction, le camphène qui s'est formé est enlevé, soit directement par distillation, soit à l'aide d'un courant de vapeur d'eau; on sépare le camphène du phénol qui a été entraîné, en agitant avec une solution d'alcali. Le phénol est évidemment récupéré.

Au lieu d'employer de la chaux (protoxyde de calcium) on peut employer de l'oxyde de barium, de strontium ou de magnésium; le phénol peut être remplacé par du naphтол.

Voici quelques exemples d'exécution du procédé :

Exemple 1. — On chauffe, en remuant continuellement, pendant 6 à 7 heures, à 180° au réfrigérant de retour, un mélange de 1.720 parties de chlorhydrate de pinène, 1.800 parties de phénol et 600 parties de chaux; le camphène qui se forme est séparé par

distillation directe ou par le moyen d'un courant de vapeur. Le produit de la distillation est agité avec une solution d'alcali légèrement aqueuse, cela afin de séparer le camphène de la solution de phénol, puis on enlève le camphène sans difficulté.

Exemple 2. — On chauffe un mélange de 1.720 parties de chlorhydrate de pinène, 1.800 parties de phénol et 1.600 parties d'oxyde de baryum; le mélange est ensuite traité comme il vient d'être indiqué à l'exemple 1.

Exemple 3. — On chauffe 1.720 parties de chlorhydrate de pinène, 1.800 parties de phénol et 1.100 parties d'oxyde de strontium, et on traite ensuite le mélange comme il a été dit à l'exemple 1.

Exemple 4. — On chauffe et traite ensuite, toujours de la façon indiquée, un mélange de 1.720 parties de chlorhydrate de pinène, 1.800 parties de phénol et 450 parties d'oxyde de magnésium.

Exemple 5. — On chauffe et traite de la même façon un mélange de 1.720 parties de chlorhydrate de pinène, 2.700 parties de naphтол et 600 parties de chaux.

Exemple 6. — Le mélange soumis au traitement se compose de 1.720 parties de chlorhydrate de pinène, 2.700 parties de naphтол et 1.600 parties d'oxyde de barium.

Exemple 7. — On emploie un mélange de 1.720 parties de chlorhydrate de pinène, 2.700 parties de naphтол et 1.100 parties d'oxyde de strontium.

Exemple 8. — On chauffe un mélange de 1.720 parties de chlorhydrate de pinène, 2.700 parties de naphтол et 450 parties d'oxyde de magnésium, et l'on traite ensuite ce mélange, toujours comme il a été dit à l'exemple 1.

BREVETS ALLEMANDS

Analysés par M. J. DESALME

181.385. — Procédé de préparation de binitroglycérine

Par ZENTRALSTELLE FÜR WISSENSCHAFTLICH-TECHNISCHE UNTERSUCHUNGEN, G. M. B. H., à Neubabelsberg, près Potsdam.

Ce procédé consiste à nitrer la glycérine à une température de 18° à 20° au moyen d'un mélange contenant pour 100 parties : 8 à 12 p. d'eau; 60 à 70 p. d'acide sulfurique monohydraté; 15 à 32 p. d'acide nitrique monohydraté.

La binitroglycérine se sépare du mélange sous la forme d'une huile incolore ou faiblement jaunâtre de

densité = 1,47 à 15° se prenant en une masse vitreuse vers 30° et bouillant à 146° sous une pression de 15 millimètres de mercure.

Elle est soluble dans l'alcool, l'éther, l'acétone et se dissout dans l'eau dans la proportion de 1 à 20.

La binitroglycérine possède une saveur de brûlé et exerce une action toxique sur les centres nerveux de la tête. C'est un explosif de très peu inférieur à la trinitroglycérine comme puissance, mais beaucoup moins sensible au choc que cette dernière. La binitroglycérine peut s'éthérifier, elle fournit des éthers acétiques et benzoïques avec le chlorure d'acétyle et le chlorure de benzoyle. Ces éthers possèdent un pouvoir gélatinisant considérable envers la nitrocellulose, l'amidon nitré, la nitroglycérine, les hydrocarbures nitrés; ils ne sont pas hygroscopiques, se dissolvent facilement dans l'éther, l'alcool, l'acétone, sont insolubles dans l'eau; ils peuvent être employés dans la confection des poudres et du celluloïd, à la place de la nitroglycérine et du camphre.

Le point de solidification, très bas, de la binitroglycérine la rend apte à la confection d'explosifs et à empêcher la congélation de la nitroglycérine.

183.855. — Préparation de parfum à l'aide de pseudoionone

Par HAARMANN et REIMER, CHEMISCHE FABRIK, à Holzminden.

La pseudoionone est traitée par le sulfate de diméthyle et le produit de la réaction est entraîné à la vapeur d'eau. Par exemple, on emploie 1 partie de pseudoionone et 5 parties de sulfate de diméthyle et l'on abandonne le mélange pendant 10 ou 12 heures, à la température ordinaire, puis on chauffe à 40° pendant une heure. On entraîne à la vapeur d'eau et l'huile décantée est lavée à la soude puis rectifiée dans le vide et l'on conserve la portion bouillant à 105-135° sous 12 mm. de mercure.

On sépare le peu d'ionone qui y est contenue en faisant bouillir avec une solution de bisulfate faiblement acide qui la dissout. De cette solution on retire le peu de produit cherché qui a pu se dissoudre, par un battage à l'éther. Le produit obtenu est un mélange complexe formé en partie de corps cétoniques et de composés non cétoniques, mais oxygénés; on emploie ces corps en mélange avec l'ionone, comme parfum.

184.229. — Préparation de tétranitrométhane

Par Dr C. CLAESSEN, à Berlin.

Lorsque l'on chauffe les hydrocarbures ou leurs dérivés nitrés avec le mélange nitrosulfurique contenant de l'acide sulfurique à haut titre ou de l'anhydride sulfurique, il se produit un dégagement de gaz et de vapeurs très riches en tétranitrométhane $C(AzO^2)^4$. Le rendement en ce composé est d'environ 50 0/0 du poids du produit employé.

Par exemple, on mélange 1.000 grammes d'acide sulfonitrique (produit au moyen de 400 p. de SO^2H^+ et de 600 parties de AzO^2H) avec 1.100 grammes d'acide sulfurique fumant à 50 0/0 d'anhydride. Ce mélange, placé dans une cornue de 2 litres est additionné de 70 grammes de nitrobenzène, puis chauffé lentement à 100°. On maintient cette température tant qu'il distille du tétranitrométhane et de l'acide nitrique puis on élève la température à 120° et l'on maintient tant qu'il y a réaction.

La tétranitrométhane est isolé en étendant d'eau le distillat et décantant, on lave à la soude puis à l'eau. On obtient ainsi une huile incolore qui peut servir à la préparation d'explosifs.

184.679. — Révélateur photographique

Par FR. FRITZSCHE et Co, Hambourg.

Ce révélateur est l'aldéhyde protocatéchique ou sa combinaison bisulfite.

La position ortho des deux groupes phénoliques jointe à l'action fortement réductrice du groupe aldéhydique, produit ainsi un révélateur énergique. On peut se servir du produit de condensation avec le bisulfite qui se conserve très bien.

Pour préparer un bain de développement on emploie 1 p. d'aldéhyde protocatéchique, 5 parties de sulfite, 5 parties de potasse en solution aqueuse et l'on ajoute un peu de prussiate.

184.850. — Préparation de 4-antipyrildiméthylamine

Par FARBERWERKE VORM. MEISTER LUCIUS U. BRUNING, à Höchst a. M.

Si l'on fait réagir la formaldéhyde et l'acide cyanhydrique sur la 4-antipyrilamine on obtient un composé nouveau, la 4-antipyrilcyanméthylamine. Ce produit soumis à l'action des acides fournit l'amide de l'acide antipyrilaminoacétique et une combinaison possédant les caractères d'une bétaine.

La combinaison est très stable et ne fournit pas de séparation d'acide carbonique lorsqu'on la chauffe avec les acides.

L'auteur a remarqué qu'il en est autrement lorsqu'on soumet à une méthylation l'antipyrilecyanméthylamine ou son produit de transformation.

Dans ce cas il se produit de l'antipyrileyandiméthylamine, de l'antipyrilméthylaminoacétamide et de l'acide antipyrilméthylaminoacétique qui se dédouble par chauffage avec les acides étendus en acide carbonique et en un composé qui est le médicament bien connu, l'antipyrildiméthylamine.

185.183. — Préparation d'acide sulfoacétique et de ses sels

Par Dr O. SILLICH, à Orefeld.

On chauffe au réfrigérant ascendant de l'acide monochloracétique et du sulfite de sodium et l'on extrait par l'alcool qui dissout l'acétate de soude et le sulfacétate de soude.

On additionne cette solution d'un excès d'acide sulfurique, puis on évapore et dissout dans l'alcool, filtre et fait bouillir avec de l'eau, ensuite on sature par le carbonate de baryum.

L'acide sulfacétique est très stable et fond à 84-86°. Il peut être employé comme substitut d'acide acétique ou d'acide sulfurique dans les réactions de chimie organique et ses éthers peuvent servir d'agent de condensation.

Exemple de préparation :

100 gr. d'acide monochloracétique, 0 kg. 500 de sulfate de sodium cristallisé et 0 kg. 600 d'eau sont portés à l'ébullition quelque temps. On sature à l'acide sulfurique et chasse l'acide sulfureux, par ébullition.

On ajoute ensuite un peu de chlorure de baryum et le sulfate de baryte est éliminé par filtration et l'on ajoute un excès de chlorure de baryum. Par addition d'ammoniaque ou d'alcali il se sépare le sulfacétate de baryum sous forme cristalline.

185.348. — Révélateur photographique en pastilles ou tablettes

Par W. F. C. KELLY, à Fulham, Angleterre.

Mélange réducteur aggloméré sous la forme solide et contenant du borax qui sert d'alcali et de conservateur.

Par exemple on mélange :

0,13 gr. de métal;

0 26 gr. d'hydroquinone;

0,03 à 0,06 gr. de métabisulfite de potassium (pulvérisé);

0,65 à 1,2 gr. de borax.

On ajoute de la gomme arabique ou adragante et l'on moule en tablette ou pastille.

Pour faciliter la dissolution on peut ajouter de la glycérine ou du sirop de sucre.

180.150. — Procédé de régénération de caoutchouc

Par JULIUS NEILSON, à Hannovre-Linden.

Ce procédé permet de régénérer la gomme du caoutchouc vulcanisé et même du caoutchouc durci ainsi que la gutta-percha.

A cet effet on chauffe les débris avec de l'huile de résine à une température variante de 80 à 300° Fahrenheit suivant la qualité. La dissolution est séparée par filtration des impuretés et d'une partie du soufre, ainsi que des débris végétaux.

On retire ensuite le caoutchouc de cette dissolution par précipitation au moyen d'une acétone, l'acétone ordinaire par exemple, qui dissout l'huile de résine et diverses impuretés, telles que résine, soufre et précipite seulement le caoutchouc.

180.789. — Procédé de transformation de catéchine en acide cachoutannique

Par LUDWIG SENSBURG, à Munich.

La transformation a lieu par le chauffage de la catéchine pure ou du cachou à 150-160° en y mélangeant une matière résineuse, telle que la colophane, le mastic, la poix de Bourgogne, avec ou sans addition de stéarine, paraffine, cire, gutta-percha, etc. On obtient ainsi une substance molle que l'on peut employer comme masticatoire dans les maladies de la bouche et des dents, car la substance active sort peu à peu pendant la mastication de la masse insoluble qui la contient.

Le directeur gérant : Bernard TIGNOL.

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

COMPTE RENDU DES SOCIÉTÉS SAVANTES FRANÇAISES ET ÉTRANGÈRES

Société chimique de France. — Séance du vendredi 12 juillet 1907. — Présidence de M. Haller.

MM. Tassilly et Leroide ont préparé un para-iodogaïacol cristallisé et incolore en faisant agir sur un dérivé acidylé du gaïacol l'iode et l'oxyde de mercure en présence d'anhydride acétique.

C'est ainsi qu'avec l'acétylgaïacol on obtient un acétyliodogaïacol facilement transformable en gaïacol iodé.

Ce produit est identique au gaïacol iodé obtenu en faisant agir l'acide iodhydrique sur le diazoïque du para-aminogaïacol.

Ces faits permettent de fixer la position de l'iode dans la molécule.

Par méthylation, le gaïacol iodé fournit un vétratol iodé identique au vétratol iodé obtenu en partant de la vétratylamine.

Les auteurs se proposent de rechercher si la méthode est susceptible de généralisation.

M. Ronchèse propose un procédé de dosage de l'ammoniaque basé sur l'action du formol sur les sels ammoniacaux. Par addition d'un grand excès de formol au sel ammoniacal, il y a formation d'hexaméthylène-amine avec mise en liberté de tout l'acide du sel. Il suffit de doser cet acide pour connaître la quantité d'ammoniaque contenue dans la prise d'essai. La présence d'urée n'influe pas sur les résultats.

M. A. Vila fait part d'un travail de M. Azreter, du laboratoire de M. Etard, à l'Institut Pasteur, sur l'oxydation des solutions d'oxyhémoglobine par l'eau oxygénée.

Ce réactif décolore les solutions du pigment rouge, et ces liqueurs évaporées fournissent un résidu blanc soluble dans l'eau et l'acide acétique cristallisable, insoluble dans les alcools forts.

MM. Lindet et Ammann ont étudié, au moyen de leurs pouvoirs rotatoires, les protéines, solubles dans l'alcool aqueux, des farines de céréales. La gliadine du froment peut être dédoublée par précipitation fractionnée en deux gliadines ($\alpha_D = -81,6$ et -95°). La gliadine du seigle et celle de l'orge constituent un mélange de gliadine et d'une nouvelle protéine ($\alpha_D = -137-138^\circ$). Les deux maïsines α et β , de Donard et Labbé, possèdent des pouvoirs rotatoires différents ($\alpha_D = -28,6$ et 40°) et représentent bien deux protéines différentes.

Le pouvoir rotatoire de toutes ces protéines diminue au fur et à mesure qu'augmente la concentration en alcool des liquides dans lesquels on les observe.

×

Académie des sciences de Vienne. — Séance du 21 mars 1907. — Présidence du prof. Suess.

Sur l'action de la lessive de brome sur la caséine, par H. Skraup et R. Witt.

D'après les recherches de Ziverger, beaucoup de protéines fournissent, lorsqu'on les traite par la lessive de brome dans l'azotomètre, un dégagement d'azote identique, que ce soit la protéine même ou son produit d'hydrolyse. Cependant, pour la caséine, l'auteur a remarqué que par l'action de la lessive de soude, la production d'aminoacides est amoindrie et que l'acide glutamique, le glycocolle, l'alanine, la protéine, l'acide asparaginique et la phénylalanine ne se produisent pas en grande quantité.

Sur les dérivés de la diacétonealkamine, par M. Kohn et Otto Morgenstern.

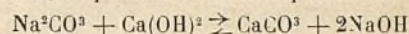
Par distillation du 2 méthyl-2 éthylamino-4 brompentane avec la lessive de potasse, les auteurs ont obtenu la N éthyl- α , γ , γ -triméthylènimine. L'iodométhylate de cette imine fournit une base tertiaire non saturée $C^8H^{19}Az$ constituée par le 2-méthyl-2-méthyléthylaminopentène (4).

Sur la préparation des aminoalcools au moyen des méthylcétones non saturées, par M. Kohn.

L'auteur, par l'action de la méthylamine sur l'isobutylidène-acétone et sur la benzylidèneacétone, a obtenu des bases cétoniques qui, par réduction, fournissent des alcools animés, le 2. méthyl-3. méthylaminohexanol- (5) et le 1. phényl-1. méthylaminobutanol (3). Ces deux combinaisons sont des bases secondaires. Par l'action de la formaldéhyde sur ces aminoalcools, on obtient des dérivés de la tétrahydro-m oxazine.

Sur la caustification du carbonate de soude, par H. Walter.

D'après l'auteur, l'équilibre entre les équations :



se trouve atteint, dans les deux sens, à 80° et entre 106 et 110° .

R. Wegscheider n'est pas du même avis que l'auteur précédent et trouve cette dernière température trop élevée.

Sur la condensation de la paradiméthylaminobenzaldehyde avec la dibenzylcétone et la phénylacétone, par E. Mayerhofer.

Cette condensation a été effectuée au moyen d'HCl et en solution benzénique. Dans un premier essai, l'auteur a mis en présence une molécule d'aldéhyde pour une de cétone : dans une seconde, il a employé deux molécules d'aldéhyde pour une de cétone.

Sur la pinacone de la diéthylcétone et les dérivés obtenus par l'action des acides, par M. Samec. L'auteur rappelle que par l'action de SO^2H^2 étendu sur la pinacone de la diéthylcétone on n'obtient pas un corps cétonique, mais un oxyde isomère $C^{10}H^{20}O$ et un hydrocarbure $C^{10}H^{18}$. Dans la préparation de la pinacone de la diéthylcétone, on obtient aussi un composé $C^{12}H^{26}O$.

L'oxydation du produit $C^{10}H^{20}O$ fournit deux composés neutres $C^9H^{18}O$ et $C^7H^{14}O$, ensuite l'acide α -oxydiéthylacétique et l'acide diéthylacétique, finalement on obtient les acides propionique et acétique.

L'auteur conclut que le produit $C^{10}H^{20}O$ est un oxyde cyclique.

Sur l'éthérification des acides pyridine-monocarboniques par l'acide chlorhydrique alcoolique, par A. Kailan. L'auteur a déterminé la constante monomoléculaire d'éthérification de l'acide picolinique à 25° ainsi que celle de l'acide nicotinique et isonicotinique.

Séance du 16 mai 1907.

Sur la condensation du glyoxal et de l'aldéhyde isobutylique, par H. Rosinger. L'auteur rappelle les travaux sur ce sujet de Hornbostel et Siebner ; en plus du corps $C^{10}H^{18}O^4$, il se forme d'après l'auteur d'autres produits de condensation, vraisemblablement de l'isobutyraldol $C^8H^{16}O^2$, une combinaison $C^{10}H^{20}O^3$ (condensation d'isobutyraldol et d'acétaldéhyde) et de l'acétisobutyraldol $C^6H^{12}O^2$.

Sur la deshydratation de l'alcool par la chaux, par A. Kailan. L'auteur a étudié la rapidité de cette action sur un produit à 92-93 0/0 en faisant bouillir l'alcool à l'ascendant avec la chaux, il a obtenu en 3 heures un alcool à 99,5 0/0 et en 6 heures un alcool à 99,9 0/0. La quantité d'alcool retenue par la chaux a été de 6 0/0 environ.

Du même auteur une Etude sur l'éthérification de l'acide anisique et de l'acide gallique.

Séance du 6 juin 1907.

Sur le pourpre antique des « Murex brandaris », par P. Friedländer. L'auteur a préparé la matière colorante pure à l'aide des baies de « Murex brandaris ». Il en décrit cette fois la préparation et les propriétés. Cette combinaison ne contient pas de soufre, renferme de l'azote est différente du thioindigo et de l'indigo bleu et doit se ranger dans la classe des couleurs indigotiques.

Sur la constitution de l'acide dibromanthranilique de Greif, par P. Friedländer et V. Laske. Les auteurs ont fixé la constitution de cet acide ; par transformation en dibromaniline d'une part et en acide dibromobenzoïque d'autre part, la position des groupes AzH^2 : $COOH$: Br : Br doit être 1 : 2 : 4 : 6.

×

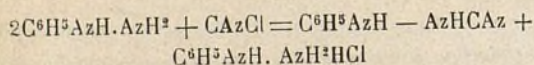
Société chimique de Rome. — Séance du 24 mars 1907. — Présidence de M. E. Paterno.

De E. Paterno et A. Mazzuchelli : Sur la couleur bleue du soufre et de quelques-uns de ses composés. E. Paterno a déjà signalé il y a quelques années que le sulfo-cyanure de potassium se colore en bleu lorsqu'on le chauffe au-dessus de son point de fusion : la température où commence à apparaître ce phénomène est d'environ 430° , la coloration augmente d'intensité avec la température.

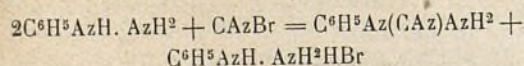
Le sulfo-cyanure de sodium qui fond à 287° prend également une coloration bleue, mais à plus haute température.

L'addition de sels halogénés de potassium au sulfo-cyanure de K favorise la coloration ; KI et KBr la donnent déjà à 350° ; KFI à 420° ; KCl à 350° . Le sulfo-cyanure de K est légèrement dissocié à ces températures et l'auteur admet que la coloration bleue doit être de même origine que celle du bleu d'outremer et tenir à la présence de soufre naissant comme Wöhler et Schiff l'ont déjà remarqué dans la coloration du sesquioxyde de soufre et comme le montrent certaines combinaisons organiques du soufre.

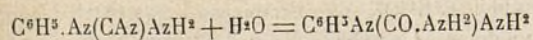
Action des combinaisons halogénées du cyanogène sur la phénylhydrazine, par G. Pellizzari. En faisant réagir la chlorure de cyanogène sur la phénylhydrazine, Pellizzari et Tivoli ont obtenu la phénylamidocyanamide :



L'auteur a trouvé que la substitution ne se fait plus en position α mais en β si l'on emploie le bromure de cyanogène :



on obtient l'amido-phénylcyanamide avec un rendement de 75 0/0, ce composé est hydrolysé par la potasse avec formation d'amidophénylurée :

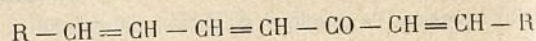


Séance du 28 avril 1907. — Présidence de M. le professeur Manuelli.

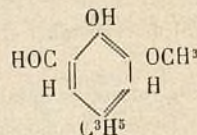
Sur le rapport entre le pouvoir rotatoire et la composition chimique des corps et l'influence de la fonction chimique des groupements substitués, par M. Betti. L'auteur poursuit ses recherches et a déterminé l'influence des fonctions substituées dans les produits de condensation des bases actives et des aldéhydes ; voici quelques exemples des variations obtenues :

Dérivés avec :	M (D)
5. Bromsalicylaldéhyde	— 329,9 ⁰
5. Bromméthylsalicylaldéhyde	+ 175,9 ⁰
5. Nitrosalicylaldéhyde	— 526,8 ⁰
3. Nitrosalicylaldéhyde	+ 134,5 ⁰
3. Brom. p. oxybenzaldéhyde	+ 648, 0
3. Nitroanisaldéhyde	+ 539,6 ⁰
0. Nitrobenzaldéhyde	— 990,7 ⁰

De Francesconi, G. Cusmano et D. Pisano : Sur les cétones non saturées à trois doubles liaisons. Les auteurs ont étudié l'action de l'hydroxylamine, de la phénylhydrazine, du brome et de quelques hydracides sur les cétones du type :

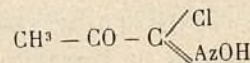


De L. Francesconi et E. Puxeddu, Sur l'engénolaldéhyde que les auteurs ont préparé au moyen de la méthode Reimer-Tiemann cette combinaison :



forme de gros prismes jaunâtres sans odeur, fondant à 50° .

De G. Ponzio : Sur l'acide chlorméthylnitrolique par l'action de l'acide azotique sur la monochloracétone $CH^3 - CO - CH^2Cl$ l'auteur a obtenu non la chlornitrosoisocétone



comme l'indiquent Glutz et Barbaglia mais l'acide chlorméthylnitrolique $CCl \begin{matrix} \swarrow AzO^2 \\ \searrow AzOH \end{matrix}$ ceci s'explique par la pureté plus grande du produit employé par l'auteur.

×

Société industrielle de Mulhouse. — Séance du 5 juin 1907.

M. Schmidt fournit un rapport sur le procédé Konitzer (noir sur laine et mi-laine, brev. allemand 175.451).

M. Schmidt lit un rapport sur le pli cacheté Ch. Sunder concernant les enlevages aux hydrosulfites formaldéhydes, et passe en revue les substances catalytiques employées dans les enlevages au moyen de cette substance et compare la valeur relative de l'écarlate d'induline, du bleu patente V et de l'antraquinone, ses conclusions sont en faveur de ce dernier corps.

Dosage de l'eau oxygénée en présence d'un tissu de coton. Sa concentration par évaporation sur les tissus.

M. Albert Scheurer a constaté la possibilité de titrer l'eau oxygénée en présence sur un tissu de coton, au moyen du permanganate. Cette méthode lui a permis de reconnaître à quel degré se concentre l'eau oxygénée sur le tissu par évaporation à l'air et de constater la quantité de réactif qui subsiste après différentes opérations, telles que : séchage à l'air, séchage au tambour, vaporisages de durées variables.

J. D.