

REVUE DE CHIMIE INDUSTRIELLE

Produits Chimiques. — Couleurs. — Teinture. — Métallurgie. — Distillerie. —
Pyrotechnie. — Engrais. — Combustibles. — Electro-Chimie.



PREMIERE PARTIE

Mémoires et articles originaux — Traductions — Revues bibliographiques

N° 244

TOME XVIII

OCTOBRE 1907

RÉCENTS PROGRÈS RÉALISÉS

DANS

LA CONNAISSANCE DES HUILES ESSENTIELLES

Par J. DESALME.

Essences nouvelles

Essence d'Ecodia simplex. — Cette essence fournie par une plante de la famille des *Rutacées*, possède une coloration vert jaunâtre, elle est fluide, sa densité à 15° est 0,9737. On y a caractérisé la présence de l'éther méthylique de l'eugénol et d'une paraffine fusible à 80°-81° (1).

Essence de pilea. — Cette essence claire, fluide, d'odeur terpénée, provient d'une plante de la famille des *Urtiacées*; sa densité est de 0,8533 à 15°. Aucun de ses constituants n'a encore été caractérisé.

Constitution des essences

Essence de néroli. — Dans l'essence extraite par distillation, MM. Walbaum et Hutig (2) signalent la présence de l'alcool phényléthylique, de l'acide correspondant, du pinène, du camphène, du dipentène, de l'aldéhyde décyclique, du terpinéol droit et de l'indol.

(1) *Berich Schim.*, 1906.

(2) *J. prakt. Chem.* 66, 481.

Essence de feuilles de mandarinier (*Citrus madurensis Loureiro*). — M. Charabot (1) qui a obtenu cette essence par distillation des rameaux du mandarinier, a constaté qu'elle constitue une source naturelle de méthylantranilate de méthyle.

La partie de l'essence qui se dissout dans les eaux de distillation renferme 90 0/0 de ce produit. L'essence qui s'en sépare en contient 80 0/0.

Essence de myrrhe. — Kurt et Lewinsohn (2) ont eu en mains une essence jaune brun, épaisse, sentant agréablement la myrrhe et les terpènes; densité à 19° 1,015, de réaction légèrement acide.

Par le bisulfite de soude, ils ont extrait de l'aldéhyde cinnamique, par le carbonate de soude à 5 0/0 ils ont obtenu 0,14 0/0 d'acide acétique, un peu d'acide palmitique et une faible quantité d'un acide non saturé.

Au moyen de la potasse caustique à 2 0/0, ils ont extrait 0,23 0/0 d'eugénol ainsi qu'une faible quantité de méta-crésol; ils ont en outre constaté la présence d'un sesquiterpène identique au cadinène, du pinène et du dipentène.

Essence de girofle. — M. J. C. Webster (3) a montré que cette essence qui est déjà très employée pour l'usage dentaire, possède des propriétés bactéricides

(1) *Bull. Soc. Chim. de France*, 31, 493.

(2) *Arch. der Pharm.*, 244, 412.

(3) *Ber. Schim.*, d'après *Pharmac. Journ.*, 77, 553.

telles qu'elle peut servir à la désinfection des mains et remplacer avantageusement la solution de bichlorure de mercure.

Par l'asepsie des mains, après s'être lavé environ 5 minutes à l'eau et au savon, on les sèche avec un linge stérilisé, on les lave une minute à l'alcool puis on les frictionne pendant 4 ou 5 minutes avec de l'essence de girofle et l'on rince à l'alcool.

Des cultures sur gélose de bactéries des gerçures ont donné dans 45 cas 0,04 colonie seulement, tandis que le même traitement à l'eau et au savon a donné 450 colonies et que la désinfection au sublimé (1 : 2.000) a fourni 21 colonies en moyenne.

Des fils de soie infectés de germes pathogènes sont absolument stérilisés par une immersion de 30 minutes dans l'essence de girofle.

Essence de lavande. — D'après M. Benett (1), on fraude l'essence de lavande avec de l'éther triéthylcitrique pour en rehausser la teneur en éthers. Comme ce composé est sans odeur, il n'exerce pas d'influence fâcheuse sur le parfum de l'essence et une addition de 5 0/0 de ce corps n'influe presque pas sur la densité tandis qu'elle élève de 10 0/0 au dosage, la quantité d'acétate de linalyle, cela à cause de la tribasicité de l'éther citrique.

Pour caractériser la présence de ce produit frauduleux, l'auteur recommande de distiller presque toute l'essence sous pression réduite, de saponifier le résidu par la potasse et de fractionner la lessive de saponification pour retrouver l'alcool éthylique qui est caractérisé par les réactions connues.

Dans le résidu on retrouve l'acide citrique qui est pesé à l'état de sel de baryum, de préférence au sel d'argent qui se décompose par la chaleur.

Essence de térébenthine. — M. Frankforter (2) a étudié deux essences provenant de conifères répandus dans le nord et l'ouest de l'Amérique du Nord, les essences du *Norway pine* (*Pinus resinosa*) et du *Douglas fir* (*pin Douglas Pseudotsuga taxifolia*).

Ces arbres n'ont été utilisés jusque maintenant que comme bois de charpente : les troncs par trop riches en résine sont brûlés.

La térébenthine du *Pinus resinosa*, claire comme de l'eau a été obtenue par distillation à la vapeur d'eau et par distillation sèche. Le bois peu résineux en donne 6,2 0/0 en moyenne, celui de qualité courante 8,6 0/0 ; les souches 19,4 0/0 et le bois très résineux 39 0/0. La térébenthine obtenue contient

22,1 0/0 d'essence de térébenthine 77,8 0/0 de colophane et 0,6 0/0 d'eau. L'utilisation de ces déchets serait donc très rémunératrice. Le *Pin Douglas* contient 11,6 0/0 de térébenthine pour un bois très peu résineux, 20 0/0 pour un bois de qualité moyenne et dans quelques cas 40 et même 42 0/0.

À l'air, la térébenthine claire et fluide tout d'abord se colore peu à peu et devient visqueuse. Son rendement en essence est de 22 0/0. Les essences de ces deux variétés de pin diffèrent suivant qu'elles ont été obtenues par distillation à la vapeur ou distillation sèche ; voici les caractères des terpènes obtenus dans les deux cas.

		Point d'ébull.	Densité
Terpène du {	dist. à la vapeur	153-154°	0,8636
	P. resinosa { dist. sèche . . .	158-160°	0,8666
Terpène du {	dist. à la vapeur	153,5 154°	0,8621
	Pin Douglas { dist. sèche . . .	157 à 160°	0,8662

Essence d'ylang-ylang — M. Kettenhofen (1) a étudié les effets de cette essence sur les microorganismes, les globules blancs, les animaux, ainsi que son influence sur l'ampleur de la respiration et sur la pression sanguine et son action sur l'excitabilité réflexe.

L'essence d'ylang-ylang empêche la putréfaction et la fermentation par son action sur le protoplasma des organismes

Les globules blancs du sang éprouvent un effet analogue, les cellules sont gênées dans leur écoulement hors des vaisseaux sanguins, ce qui arrête la sécrétion purulente à son début.

Chez les animaux à sang chaud, il se produit un affaiblissement passager des fonctions sans gravité, le pouls et la respiration diminuent de fréquence.

L'excitabilité réflexe, augmentée par un poison tétanique, est abaissée par l'ingestion d'essence d'ylang et les crampes sont supprimées.

En résumé, l'essence d'ylang-ylang pourrait remplacer la quinine, lorsqu'elle n'est pas supportée, dans les cas de malaria (fièvre des marais).

Essence d'iris. — MM. Tiemann et Kruger qui ont étudié cette essence y avaient caractérisé, à côté de l'irone, des éthers oléique et myristique, ainsi que des composés d'odeur désagréable (2).

Schimmel et Cie ont étudié les portions volatiles de cette essence et y ont caractérisé, entre autres, l'aldéhyde n-décylique, l'aldéhyde nonylique et la naphthaline. C'est la seconde fois que la présence de cet hydrocarbure est signalée dans une essence, MM von

(1) *Chem. and Drugg.*, 69, 691.

(2) *Ber. Schimmel*, d'après *Journ. amer. chem. Soc.*, 28, 1467.

(1) *Ber. Schim.*, 1907, p. 105

(2) *Ber. der deutsch. chem. Gesell.*, 26, 2675.

Soden et Rojahn l'ont déjà caractérisé dans les essences de griffes de girofle et de storax (1).

Constituants des essences

1° TERPÈNES ET SESQUITERPÈNES

Firpène. — Cet hydrocarbure a été obtenu par MM. Frankforter et Frary (2) par distillation à la vapeur de la térébenthine du *Werstren fir*. Sa composition correspond à la formule $C^{10}H^{16}$, mais ses propriétés chimiques et physiques le différencient du pinène. Point d'ébullition 152° à $153^{\circ},5$; densité à 20° 0,8598. Son chlorhydrate purifié fond à $130-131^{\circ}$; soumis à l'action du chlore ce chlorhydrate donne facilement des chlorures supérieurs cristallins ce que ne fait pas celui du pinène.

Contrairement à ce qui se passe avec le pinène, le firpène ne donne pas de nitroschlorure cristallisable avec le chlorure de nitrosyle.

Dipentène. — Wallach (3) donne pour cet hydrocarbure $177-178^{\circ}$ comme point d'ébullition et 0,846 pour densité à 20° .

L'hydrocarbure sur lequel il a déterminé les constantes a été préparé et purifié d'après une méthode qu'il indique et qui fournit le produit obtenu le plus pur jusqu'ici.

Le dipentène bout de 180 à 185° et cependant il est impossible d'y caractériser la présence du terpinène.

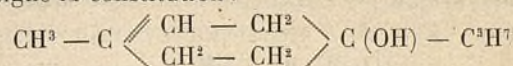
D'après M. Wallach le dipentène devrait avoir le même point d'ébullition que le limonène actif, soit $174-175^{\circ}$ et il doit exister dans le dipentène un hydrocarbure, difficile à séparer, qui en élève le point d'ébullition.

Terpinène. — Wallach (3) attribue à ce terpène le point d'ébullition $179-180^{\circ}$.

Pour l'obtenir pur Wallach conseille de partir d'un terpinène brut provenant de l'action de l'acide sulfurique dilué (au 1/7) sur l'hydrate de terpine; on en prépare la combinaison hydrohalogénée que l'on traite par l'aniline, puis après addition d'acide acétique cristallisable on entraîne à la vapeur d'eau. On agite le distillat avec de l'acide oxalique et l'on répète le traitement jusqu'à complète disparition de l'aniline.

Le dibromhydrate de terpinène (P. F. : 58°) traité par l'acétate d'argent en solution acétique donne un acétate qu'une saponification transforme en α -terpinéol (P. F. : 35°); il se conduit en cela comme le dibromhydrate de dipentène. On pourrait donc croire que

les dérivés hydrohalogénés du terpinène ne sont autre chose que des isomères physiques de ceux du dipentène. Il n'en est rien, car le dichlorhydrate de dipentène traité par la potasse caustique à 20/0 se transforme déjà à 50° en α -terpinéol, cis-terpine (P. F. : 117°) et trans-terpine (P. F. : 156°) alors que le dichlorhydrate de terpinène dans les mêmes conditions et bien plus lentement donne à partir de 100° beaucoup de terpinène pur et un terpinéol nouveau bouillant à $212-214^{\circ}$ qui, traité par l'acide chlorhydrique, donne non pas du bichlorhydrate de dipentène, mais du bichlorhydrate de terpinène fondant à 52° . Wallach (1) se sert de cette divergence de réactions de leurs composés hydrohalogénés pour différencier le dipentène du terpinène, et nomme le terpinéol nouveau ainsi obtenu : *terpinéol*; il lui assigne la constitution :

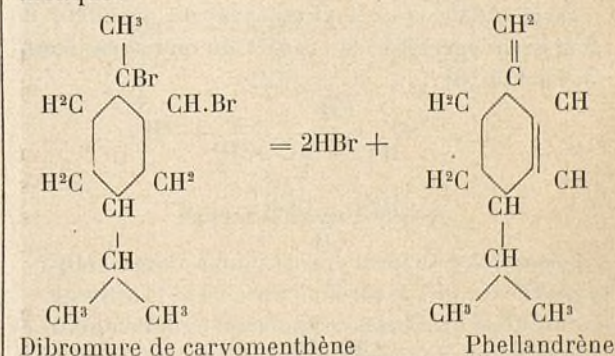


Ce terpinéol est identique à celui extrait de l'essence de cardamome et à celui qu'on obtient par hydrolyse du sabinène au moyen d'acide sulfurique.

Il est également identique à l'alcool extrait de l'essence de marjolaine et dénomme *origanol*.

Phellandrène. — MM. J. Kondakow et J. Schindelmeyer (1) ont préparé le phellandrène au moyen de dibromure de carvomenthène; ils l'ont identifié avec le phellandrène naturel.

Sa constitution découle de cette préparation synthétique :



Le pseudophellandrène de l'essence de fenouil fournit un chlorhydrate fusible à 126° identique au chlorhydrate de pinène et un dichlorhydrate fusible à 50° , identique au dichlorhydrate de trans-dipentène (2).

Carvestrène. — MM. W. Perkin junior et G. Tattersall (3) en réduisant l'acide mélahydroxybenzoïque au

(1) *Pharm. Zeitung.*, 47, 779.

(2) *Journ. Amer. chem. Soc.*, 28, 1461. — Schim. (1907).

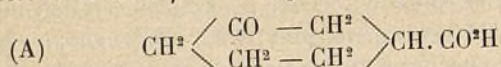
(3) *Ber. der. deutsch. chem. Gesellschaft*, 40, 600.

(1) *J. f. prakt. Ch.*, 72, 193; *id.*, 75, 141.

(2) Kondakow et Schindelmeyer, *J. prakt. Chem.*, 75, 141.

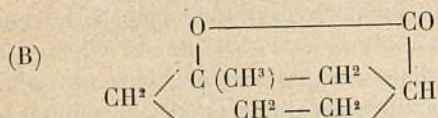
(3) *Proceedings Chem. Soc.*, 22, 268.

moyen du sodium et de l'éther ont obtenu l'acide *hexahydrométhahydroxybenzoïque* qu'une oxydation au bichromate de potasse et à l'acide sulfurique transforme en acide *γ-cétohexahydrobenzoïque* (A) :

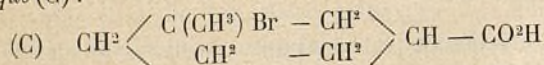


fusible à 75-76°.

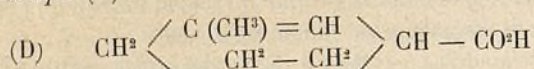
L'éther éthylique de ce composé réagit avec le méthyl iodure de magnésium en donnant la lactone de l'acide *γ-hydroxyhexahydrométatoluique* (B) :



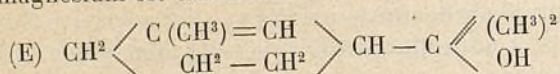
huile incolore qui donne par chauffage avec l'acide bromhydrique, de l'acide *γ-bromhexahydrométatoluique* (C) :



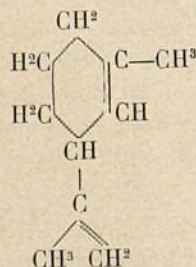
que la pyridrine transforme en acide *tétrahydrométatoluique* (D) :



L'éther de cet acide traité par la méthyl iodure de magnésium est transformé en *Δ¹-m-menthénol-8* (E) :



Le chauffage de cet alcool avec du bisulfate de potassium engendre de l'eau et du *carvestrène* bouillant à 179-181°.



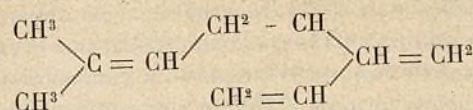
Sabinène. — Cet hydrocarbure se transforme très facilement en terpinène, ou en ses dérivés, en fournissant principalement les formes *trans* (1).

L'acide chlorhydrique le transforme en dichlorhydrate de terpinène ; l'acide sulfurique au 1/7 fournit par agitation de la terpine, du terpinène sans trace de terpine ordinaire et du *terpinéol* identique à celui des essences de cardamome et de marjolaine ; il

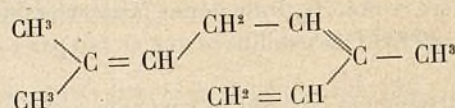
(1) Wallach, *Liebigs Annalen*, 350, 157.

représente la modification active du terpinéol obtenue au moyen du dichlorhydrate de terpinène et de la soude étendue.

Myrcène. — M. Euklaar (1) donne comme constitution de ce carbure :



Ocymène (hydrocarbure contenu dans l'essence extraite des feuilles de *Ocimum basilicum* L.). Le même auteur assigne à ce composé la constitution :



2° ALCOOLS

Bornéol et isobornéol. — M. A. Hesse (2) prépare le bornéol au moyen du chlorhydrate de pinène en transformant ce dernier en combinaison magnésienne : $\text{C}^{10}\text{H}^{17}\text{MgCl}$ au moyen de la réaction de Grignard (3); le chlorhydrate pinénomagnésien obtenu absorbe l'oxygène de l'air en formant une combinaison qui, décomposée par l'eau, engendre le bornéol; le rendement est bon : 70 à 80 0/0. M. Hesse admet que le *bornéol* et l'*isobornéol* sont isomères, ce qu'indiquent également la transformation en bornéol de l'*isobornéol* dissous dans le xylène et traité par le sodium.

M. J. Houben (4) dans une réclamation de priorité indique le procédé suivant qui lui fournit un rendement de 70 0/0 de la théorie :

Dissoudre 10 gr. de chlorhydrate de pinène dans 4 cc. éther absolu, ajouter 1 gr. 4 de ruban de magnésium et 0 cc. 5 d'iodure de méthyle, après 24 heures d'abandon on introduit dans 100 gr. chlorhydrate de pinène, 12 gr. 6 de magnésium et 75 cc. d'éther absolu. Après 3-4 jours on ajoute 150 cc. d'éther et l'on oxyde par un courant d'air ou d'oxygène, à la fin on chauffe une heure à l'ascendant jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'absorption d'oxygène. On coule sur glace et acide sulfurique. La couche éthérée décantée et séchée sur du sulfate de soude anhydre abandonne par distillation le bornéol, avec un rendement de 72 0/0 de la théorie. Comme produit secondaire on obtient du camphène, de l'hydrodicamphène et du chlorhydrate inattaqué.

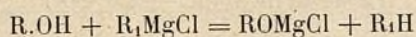
(1) *Ber. Schim*, 1905

(2) *Ber. der deutsch. chem. Gesell.*, 39, 1127.

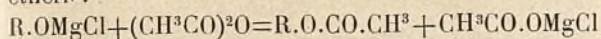
(3) Voir *Revue chim. ind.*, 1906.

(4) *Ber. der deutsch. chem. Gesell.*, 39, 1700.

M. J. Houben (1) prépare l'acétate de bornyle ainsi que les éthers des autres alcools difficiles à éthérifier au moyen des alcoolates halogéno-magnésiens :



qui sont transformés par l'anhydride acétique en éthers :



En employant le chlorure méthylomagnésien on obtient avec un rendement de 93-98 0/0 un produit complètement exempt de chlore.

D'après K. Slawinski, l'isobornéol doit posséder un squelette identique à celui du camphène.

3° ALDÉHYDES

La réaction de Grignard a fourni à M. Houben (2) une méthode nouvelle de préparation des aldéhydes, elle est basée sur ce que les formiates, le formiate de cuivre, par exemple, donnent avec les combinaisons magnésiennes alcoyl-halogénées des composés décomposables par l'eau avec formation d'aldéhydes.

Il est préférable de faire intervenir l'acide formique au lieu du formiate de cuivre et d'opérer au sein de l'éther.

En ajoutant peu à peu une solution de chlorure benzylmagnésien à de l'acide formique étendu d'éther anhydre et en décomposant ensuite par l'eau, on obtient l'aldéhyde phénylacétique avec un rendement de 30 0/0.

Aldéhyde cinnamique. — MM. Barbier et Lésér ont transformé cet aldéhyde en alcool, par réduction, non de l'aldéhyde elle-même, mais de son dérivé diacétique, qu'ils préparent en additionnant le mélange aldéhyde et anhydride acétique de quelques gouttes de SO_4H^2 .

Ils effectuent l'hydrogénation en ajoutant de la limaille de fer au produit en solution dans l'acide acétique ; le rendement est de 20 0/0 du poids de l'aldéhyde.

4° CÉTONES

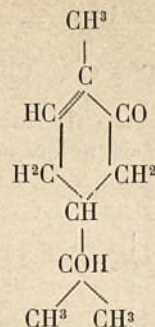
Carvone. — MM. Knœvenagel et Samel (4), en dissolvant cette cétone dans une solution de bisulfite de soude, puis abandonnant le produit à la température ordinaire en présence d'acide concentré, ont obtenu par saturation à la soude caustique 80 0/0 de la cétone précipitée à l'état d'oxydihydrocarvone que les auteurs nomment *hydrate de carvone* :

(1) *Ber. der deutsch. chem. Gesell.*, 39, 1736

(2) *Ber. der deutsch. chem. Gesell.*, 38, 1493.

(3) *Bull. soc. chim.* 33, 858.

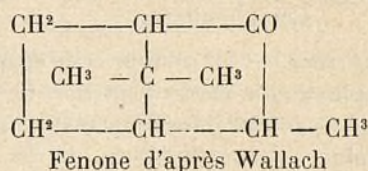
(4) *Ber. der deutsch. chem. Gesell.*, 39, 677.



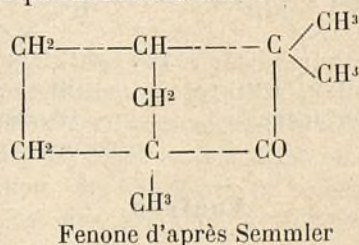
Ce composé chauffé dans le vide se transforme en carvacrol et en carvone.

Par le bisulfate de potassium à 170 degrés, la transformation en carvacrol est intégrale en une heure.

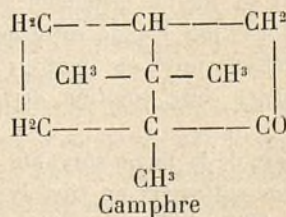
Fenone. — M. F. W. Semmler (1) réfute la formule proposée pour ce composé par Wallach (2) :



Le fenone donnant naissance par oxydation à l'acide isocamphoronique et à l'acide diméthyltricarballoylique, la nouvelle formule qu'il propose permet d'expliquer cette transformation sans l'hypothèse d'une transposition moléculaire :

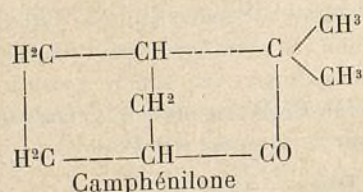
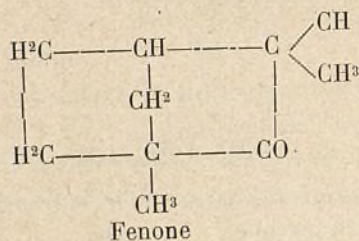
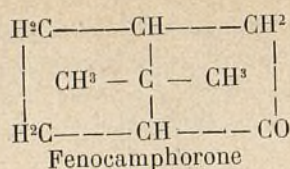


Cette formule explique également les relations entre le camphre et la fenocamphorone et entre la fenone et la camphénilone, le camphre étant une méthylfenocamphorone et la fenone une méthylcamphénilone :

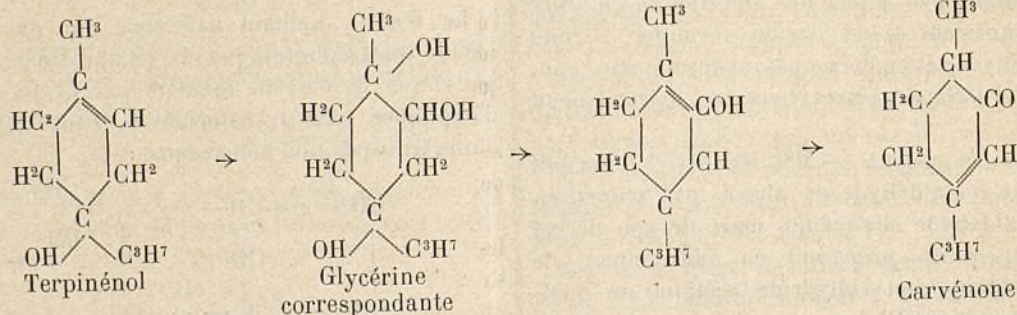


(1) *Chem. Zeit.*, 29, 1313.

(2) *Ann. chem.*, 300, 319.



Méthylhepténone. — On sait que cette cétone fournit par hydrogénation le méthylhepténol. Ce dernier a été transformé par MM. Hans Rupe et P. Schlochoff (1) en un glycol :



Analyse

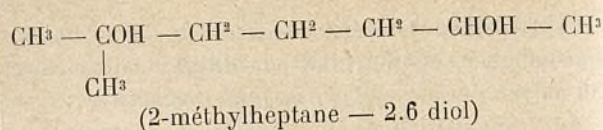
ALDÉHYDES

M. Edward Mac Kay Chace (2) propose de doser le citral dans l'essence de citron au moyen du réactif fuchsine-sulfureux. On sait que les aldéhydes rougissent plus ou moins fortement la solution de fuchsine décolorée par l'acide sulfureux, suivant la quantité d'aldéhyde mise en œuvre ; du reste il est d'usage d'appeler cette solution décolorée : *réactif des aldéhydes*.

L'auteur opère de la façon suivante : il prépare le réactif fuchsine-sulfureux en dissolvant 0 gr. 5 de fuchsine dans 100 cc. d'eau, ajoutant 16 gr. SO^2 en

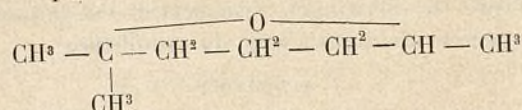
(1) *Ber. der deutsch. chem. Gesells.*, 38, 1498.

(1) *Journ. Amer. chem. Soc.*, 28, 1472.



par dissolution dans l'acide sulfurique et décomposition de l'acide sulfonique formé, au moyen d'un alcali.

Traité par SO^2H^2 à chaud, ce glycol se déshydrate en donnant l'oxyde de glycol improprement appelé cinène, substance mère du cinéol et de l'acide cinéolique :



Carvénone. — Cette cétone a été obtenue au moyen de l'alcool contenu dans l'essence de marjolaine, qui a été dénommé *terpinénol* par MM. Wallach et Bodecker (1).

Ces auteurs ont obtenu par oxydation et hydrolyse de cet alcool au moyen du permanganate étendu une glycérine qui, distillée avec l'acide chlorhydrique, fournit la carvénone :

solution aqueuse, complétant à 1 litre et laissant reposer jusqu'à décoloration.

D'autre part il prépare de l'alcool complètement exempt d'aldéhyde en le distillant d'abord sur un alcali, puis faisant bouillir quelques heures au réfrigérant ascendant avec 25 grammes de mono-chlorhydrate de métaphénylène-diamine par litre d'alcool puis distillant.

En outre il prépare une solution de citral à 0,1 0/0 dans l'alcool précédent, dilué à 50 0/0 par de l'eau.

Toutes ces dissolutions sont mesurées à $+15^\circ$ et les dosages doivent être opérés rigoureusement à cette température.

(1) *Ber. der deutsch. chem. Gesells.*, 40, 596, voir aussi Phellandrène.

L'essai est ainsi conduit :

On dilue 2 grammes de chacune des essences de citron à examiner (ou 20 à 30 grammes d'extrait de citron) avec de l'alcool exempt d'aldéhyde et l'on fait 100 cc.

On prélève 4 cc. de chacune de ces solutions que l'on introduit dans 20 cc. d'alcool exempt d'aldéhyde, puis on ajoute 20 cc. du réactif fuchsine-sulfureux et l'on complète à 50 cc. avec l'alcool.

On place tous ces essais, contenus dans des vases identiques, dans de l'eau à $+15^{\circ}$ et au bout de 10 minutes on évalue la quantité de citral en comparant la coloration de chacun des essais à un témoin contenant un essai identique fait avec la solution titrée de citral.

L'examen critique de cette méthode a été fait par la maison Schimmel (1). Les résultats sont assez nets avec une solution de citral ne dépassant pas une teneur de 0,5 0/0 ; au-dessus, la coloration est trop intense pour permettre une comparaison certaine.

Dans les essences de citron la réaction est voilée par les substances cireuses qui y sont contenues.

D'une façon générale, il faudra donc pour appliquer cette méthode diluer l'essence jusqu'à une teneur de 0,5 0/0 ; la faible prise d'essai exige un coefficient considérable pour ramener les résultats en 0/0, ce qui multiplie dans la même proportion l'erreur due à l'indécision d'un examen colorimétrique et nous semble retirer toute exactitude à cette méthode, en tant que procédé de dosage.

Cependant elle peut être employée pour les extraits de citron, qui permettent l'emploi d'une prise d'essai beaucoup plus forte, d'où une diminution dans les causes d'erreur.

Signalons encore une méthode de dosage du citral dans les essences en renfermant, due à M. Berté (2). On détermine le pouvoir rotatoire de l'essence, puis on ajoute à 250 cc. de l'essence, 50 cc. d'une solution saturée de bisulfite de potasse, on agite et chauffe au bain-marie 10 minutes. Après refroidissement on agite encore, la couche huileuse est décantée au moyen d'un entonnoir à robinet de 100 cc., on la lave à deux reprises avec de l'eau distillée, puis on la filtre après l'avoir desséchée sur du sulfate de soude anhydre. On examine alors son pouvoir rotatoire à la même température que dans l'essai primitif sur l'essence non traitée. Soit α la première lecture α' la deuxième. Pour une essence de citron

contenant 6 à 8 0/0 de citral la teneur est donnée par la formule $\frac{(100 \alpha' - \alpha)}{\alpha'}$.

PHÉNOLS

On sait que le dosage des phénols s'effectue dans beaucoup d'essences par agitation de celles-ci avec une solution aqueuse d'un alcali, soude ou potasse.

La dilution de cet alcali doit être soigneusement réglée pour chaque espèce de produit.

C'est ainsi que Gildemeister emploie une solution de soude à 5 0/0 pour le dosage du thymol dans l'essence de thym.

M. Umney (1) se sert d'une lessive de potasse à 10 0/0 pour titrer l'eugénol dans l'essence de girofle.

Dans ce dernier cas, la concentration de l'alcali est trop forte pour le dosage, elle occasionne des évaluations trop élevées de 10 à 12 0/0.

En employant une lessive à 5 0/0, les dosages sont plus exacts ; mais seulement pour de faibles teneurs en eugénol, car une essence à 95 0/0 de ce phénol s'y dissout complètement.

Il en est de même de l'essence de piment et de l'essence de bay déterpénée qui se dissout entièrement dans la soude à 5 0/0, quoique ne contenant que 80 0/0 d'eugénol.

Ces inconvénients disparaissent par l'emploi d'une lessive encore plus faible (2), à 3 0/0 pour l'essence de girofle.

Les résultats trop élevés obtenus par l'emploi de lessives trop concentrées proviennent de ce que les solutions alcalines d'eugénol dissolvent les corps non phénoliques oxygénés et cela d'autant plus que la concentration de l'eugénate de sodium est plus grande. C'est une propriété identique à celle d'autres composés phénoliques notamment l'acide salicylique : on connaît le fort pouvoir dissolvant des solutions très concentrées de salicylate de soude, pour les composés terpéniques oxygénés et l'on sait que la dilution sépare ces composés dissous.

Par conséquent plus les solutions alcalines seront diluées, moins il se dissoudra de composés oxygénés non phénoliques.

Cependant pour les phénols autres que l'eugénol il est avantageux d'employer des lessives à 5 0/0 au minimum afin d'avoir une action dissolvante suffisamment énergique sur les phénols.

(1) *Bull. Schimmel*, 1907, p. 118.

(2) *Chem. and Drugg.* 66, 682.

(1) *Pharmaceutical Journal*, 25, 951.

(2) *Bull. Schimmel*, 1907, p. 119.

On pourrait également employer des solutions plus concentrées pour le dosage de l'eugénol, à la condition de battre la solution d'eugénate alcalin avec un dissolvant, par exemple le benzène, de façon à extraire tous les composés qui n'y sont pas à l'état de sel de sodium; il nous semble même que ce mode de dosage serait beaucoup plus rigoureux, il suffirait de remettre en liberté l'eugénol par un acide, dans cette solution ainsi débarrassée de tous les corps non combinés à l'alcali.

Pour comprendre dans le dosage la petite quantité d'acétyl-eugénol contenue dans l'essence de girofle il est bon de le saponifier en chauffant 10 à 15 minutes au bain-marie, avant de décarter la solution alcaline.

ALCOOLS

Les alcools terpéniques tertiaires et en particulier le linalol ne peuvent se doser par la méthode d'acétylation.

Sous l'influence de l'anhydride acétique et de l'acétate de soude, il y a déshydratation et isomérisation.

M. Boulez (1) propose d'effectuer l'acétylation de cet alcool en diluant avec de l'essence de térébenthine.

5 grammes d'essence à doser sont mélangés avec 25 grammes d'essence de térébenthine dans un flacon à long col surmonté d'un réfrigérant ascendant. Après addition de 40 grammes d'anhydride acétique et de 3 à 4 grammes d'acétate de soude fondu, on chauffe à l'ébullition pendant 3 heures; ensuite on traite par l'eau distillée chaude en maintenant 1/2 heure au bain-marie.

On décante l'essence qui est ensuite lavée avec une solution de CO_3Na^2 , puis à l'eau distillée; on la sèche avec du sulfate de soude anhydre.

On détermine sur 1 gramme la quantité d'acétyl fixé en saponifiant avec 25 cc de potasse alcoolique $\frac{N}{4}$ et l'on évalue cette quantité d'acétyl en KOH en ramenant à 100 grammes du mélange par le calcul.

D'autre part on a fait subir l'acétylation à l'essence de térébenthine employée et l'on a évalué l'acétyl fixé dans ce cas en KOH également, cette opération est faite sur 30 grammes et l'on ramène par le calcul à 83 gr. 3, car 100 grammes du mélange se trouvent composés de 83 gr. 3 d'essence de térébenthine et 16 gr. 7 d'essence contenant le linalol.

(1) Bulletin Société chimique (4) 1, 117.

Du chiffre KOH trouvé par 100 grammes dans l'analyse on retranche le chiffre KOH se rapportant à 83 gr. 3 d'essence de térébenthine.

Le reste s'applique donc à 16 gr. 7 d'essence à doser; on ramène à 100 par le calcul.

La maison Schimmel (1) critique cette façon de calculer et nous nous rangeons à son avis.

En effet, si 100 du mélange primitif correspondent au rapport 16 gr. 7 linalol (pur par exemple) et 83,3 essence de térébenthine, le gramme saponifié pour évaluer l'acétylation ne correspond plus à cette proportion, car il se compose de linalol acétylé et d'essence de térébenthine ayant aussi, il est vrai, fixé de l'acide acétique, mais dans des proportions très différentes.

C'est très probablement pour cette cause que le dosage effectué sur du linalol pur ne donne de résultats quantitatifs qu'avec les proportions 5 gr. linalol, 25 gr. essence de térébenthine.

DOSAGE DES ESSENCES DANS LES LIQUEURS

M. G. Bruylants (2) préconise deux procédés: le premier basé sur l'absorption de brome s'applique aux liqueurs ne renfermant qu'une seule espèce d'essence, par exemple l'anisette, le kummel, le curacao, la menthe.

Le second s'applique aux liqueurs contenant des essences appartenant à des espèces différentes: chartreuse, bénédictine, etc.

1° *Dosage au brome.* — On prépare une solution 1/20 normale de brome en dissolvant 4 grammes de brome dans 40 grammes de bromure de potassium et faisant un litre avec de l'eau; on purifie de l'éther de pétrole (essence pour automobiles de densité 0,680) en le traitant par le brome, jusqu'à coloration faible, puis en le lavant à l'eau.

On prépare en outre des dissolutions comparatives d'essences, ayant le même titre d'alcool que le distillat de la liqueur à analyser et contenant une quantité connue d'essence, ne dépassant pas un gramme par litre.

Le dosage se conduit alors de la façon suivante: on distille la liqueur à essayer, puis on met dans des tubes gradués bouché 100 cc. du distillat et 100 cc. de la dissolution comparative de même essence; on ajoute 15 cc. d'éther de pétrole et de l'eau en quantité suffisante pour amener l'alcool à marquer 25° environ, on agite à plusieurs reprises,

(1) Bull. Schimmel, 1907, p. 121.

(2) Revue internationale des falsifications, 20, 37.

puis on laisse déposer; après quelques temps on introduit 15 à 20 grammes de sel de cuisine, on agite jusqu'à dissolution et on sépare l'éther de pétrole.

10 cc. de chacun des éthers de pétrole séparés sont introduits dans des fioles bouchées de 50 cc. de contenance; on ajoute 10 cc. d'eau et la solution de brome jusqu'à ce que le liquide reste franchement jaune.

On fait un essai à blanc avec l'éther de pétrole et de l'eau; on déduit du chiffre trouvé la quantité absorbée, s'il y en a, par l'essai à blanc.

Dosage par pesée. — L'extraction des essences se conduit comme précédemment en employant de l'éther de pétrole bouillant entre 25° et 30° et par conséquent en refroidissant soigneusement.

10 cc. de la solution étherée sont placés dans un matras d'Erlenmayer, taré, d'environ 30 cc. de contenance; on le place dans un excicateur à chaux comportant à l'intérieur un thermomètre marquant les dixièmes de degré. On fait le vide dans l'excicateur; on ferme le robinet lorsque le thermomètre indique de nouveau la température initiale; on abandonne une demi-heure après quoi on laisse pénétrer de l'air sec dans l'appareil et l'on pèse.

La quantité d'essence par litre de liqueur s'obtient en multipliant le poids du résidu par $\frac{3}{2}$ puis par 10.

SUR UN NOUVEAU PROCÉDÉ de désodorisation des essences de pétrole

Dans le dernier numéro de la *Revue de chimie industrielle*, les lecteurs ont pu lire la description d'un nouveau procédé d'épuration et de désodorisation qui présente un très grand caractère de généralité. Le brevet est signé de trois noms faisant autorité dans la chimie moderne: Haller, Sabatier et Senderens. C'est une utilisation industrielle et élégante de la méthode générale d'hydrogénation par le nickel réduit, de MM. Sabatier et Senderens.

En 1897, ces savants ont montré que l'emploi du nickel très divisé constituait un procédé d'hydrogénation par catalyse, très simple et très général, permettant de passer aisément des carbures incomplets aux carbures saturés, de saturer également les liaisons doubles ou triples du carbone avec les autres corps simples. Cette méthode a été utilisée avec succès,

en chimie organique, dans un très grand nombre de cas.

Le brevet de MM. Haller, Sabatier et Senderens ne peut être employé avantageusement que par les distillateurs de pétrole, dans le cas particulier que nous signalons.

A une époque où l'introduction des essences de pétrole prend chaque jour une importance plus grande dans toutes les industries n'utilisant jadis que l'essence de térébenthine, à une époque où ce dernier produit atteint des cours rendant si difficile l'industrie des vernis gras, il nous a paru utile d'attirer l'attention sur une méthode qui semble devoir apporter une amélioration considérable dans une industrie déjà florissante.

C'est aux distillateurs de pétrole d'examiner avec le plus grand soin un brevet si séduisant à la lecture

CH. COFFIGNIER.

Les minerais de fer de Bilbao

Le commerce des minerais de fer subit à Bilbao depuis près d'un an une crise aiguë, et, bien qu'il semble reprendre actuellement, les affaires n'en sont pas moins pénibles encore. A quelles causes doivent être attribuées les difficultés de la période que nous venons de traverser et qui semble heureusement s'achever? A une époque où l'industrie sidérurgique est si prospère il est intéressant de s'en enquérir. La métallurgie utilisant couramment les minerais qui contiennent 30 0/0 de fer, l'exploitation de certaines scories de la province semblant prendre de l'importance, plusieurs se sont basés sur ces faits pour dire que les mines de la région s'épuisaient. Il n'en est rien et une telle opinion ne nous paraît pas soutenable.

Des observations sérieuses nous permettent de croire que la crise est due, non point à l'épuisement des mines, mais plutôt à une baisse de la valeur du minerai au point de vue de sa qualité, et surtout à l'incertitude du marché qui a éveillé chez les vendeurs des craintes légitimes et leur a fait ralentir brusquement le trafic. Cette dernière raison, la plus forte sans doute, n'entraîne que des conséquences passagères et, le cours du métal reprenant sa régularité, les affaires reprendront la leur spontanément.

Quant à la richesse minière de Bilbao, elle demeure toujours assurée. L'exploitation se fait encore à ciel

ouvert, c'est-à-dire avec des frais très réduits, sur des mines qui produiront encore beaucoup dans l'avenir avec les conditions moins avantageuses, il est vrai, des travaux souterrains.

Les plus anciennes sociétés comme la Franco-Belge, Luchana-Mining, Orconera, etc., possèdent pour plus tard les plus sérieuses garanties dans des « cotos » miniers considérables qui sont encore intacts. Il serait donc malaisé de fixer un terme au succès de l'exploitation des brillantes et nombreuses entreprises de la région. Ne dénonçait-on pas dernièrement tout un quartier de la ville comme bâti sur des gisements métallifères fort appréciables, et des sondages minutieux ne permettaient-ils pas d'assurer pour 4 millions de tonnes à extraire d'un gisement qui n'a pas encore été touché ?

Voilà qui permet d'avoir pleine confiance sur la richesse minière de la région au moins quant à la quantité du minerai dit de Bilbao.

Mais nous sommes obligé de reconnaître que la qualité de ce dernier, tant apprécié il y a seulement trente ans, a bien varié depuis.

Les seules classes de minerai qui s'exploitaient à cette époque étaient le *campanil* et le *vena*. Les hauts-fourneaux ne voulaient point en utiliser d'autres tandis que le carbonate et le *rubio* étaient jetés aux terre-pleins.

C'est que ces deux premières qualités d'hématite rouge, *campanil* et *vena*, sont remarquables par la facilité de leur réduction, fondant à des températures qui nécessitent la dépense minima de combustible et fournissant une fonte presque exempte de phosphore et de soufre.

Le *campanil* offre même un avantage particulier, celui d'être rocheux, de se présenter sous forme de gros blocs, le *vena* s'effritant facilement et arrivant souvent à l'usine en partie à l'état de poussière ou de fragment trop menus.

L'exportation exclusive de ces deux qualités il y a trente ans était intense. L'analyse donnait : Fe : 36-60 ; SiO_2 : 3-8 ; Mn : 0,5 ; CaO : 0,5 ; P : traces ; S : traces. Mais actuellement on ne trouve ni de l'un ni de l'autre d'une façon courante. Seules quelques mines en possèdent encore un peu, telle la Franco-Belge ; mais le prix en étant aujourd'hui très élevé, la métallurgie n'en réclame que pour certains cas exceptionnels.

En effet, le rare *campanil* pur qui reste ne se paye pas moins en réalité de 17-18 sh. la tonne, souvent même 19 sh., bien que les chiffres officiels du marché accusent 16 et même 15 sh.

On revient alors aux minerais dédaignés jadis, c'est-à-dire au fer spathique et surtout à l'hématite brune, à la limonite, au *rubio*.

Le carbonate calciné et bien traité fournit un minerai qui vaut par sa richesse le *campanil* d'autrefois ; mais il n'offre pas les avantages de ce dernier à la fusion et, bien que pur en phosphore, il contient toujours un peu de soufre cédé par le coke à la calcination. C'est surtout le *rubio* qui est actuellement et en sera dans l'avenir le minerai d'exploitation de Bilbao. Il se classe suivant son degré de pureté en deux catégories qui donnent à l'analyse :

	Fe :	SiO_2 :	P :	S :
1 ^{re} catégorie	45	16	0,04	Traces
2 ^{me} catégorie	53	12	0,03	»

les autres éléments composants n'offrent rien d'intéressant à noter. Les prix sont respectivement de 11 et 15 sh.

Mentionnons encore la découverte récente dans certains terrains de la région d'oxyde spéculaire qui s'y trouve en petites et irrégulières quantités. D'ailleurs, malgré la richesse en fer de cette sorte de minerai qui atteint ailleurs couramment 64 et 66 0/0 malgré sa pureté en soufre et phosphore, on sait qu'elle n'est pas appréciée des métallurgistes, sa fusion très pénible nécessitant des dépenses élevées en combustibles à moins qu'il n'y ait 4 à 6 0/0 de chaux.

En somme, la crise qui sévissait dernièrement sur le trafic des minerais de Bilbao ne peut donc être attribuée à l'épuisement des mines, contrairement à certains bruits pessimistes.

Toutefois, nous le voyons, il convient de reconnaître que le minerai de fer actuellement en exploitation dans la région et que l'on exploitera très longtemps encore ne vaudra jamais celui qui était autrefois tant prisé sur le marché.

Mais la sidérurgie reconnaîtra toujours au moins aux minerais de Bilbao l'avantage incontestable sur bien d'autres d'être presque exempts de phosphore et de soufre et de fournir ainsi des aciers très appréciés.

LOUIS CHANVRIL.

AU SUJET DE L'EXISTENCE

DU PÉTROLE A L'ILE DE MADÈRE

Il y a des personnes qui pensent que, comme l'île est volcanique, on ne peut rien y trouver. En effet,

ce n'est pas dans les laves ou dans les basaltes que l'on trouve généralement beaucoup de substances utiles. Cependant s'il est vrai, ou du moins extrêmement probable que la plus grande partie de l'île a été produite par des éruptions basaltiques du miocène, il n'en est pas moins vrai qu'il existe en différents points des couches sédimentaires. Ces couches sédimentaires se manifestent en quelques points de la péviphérie de l'île, mais surtout au centre.

En ce qui concerne l'existence du pétrole, je dirai qu'il y a déjà un grand nombre de théories scientifiques qui expliquent la formation du bitume et du pétrole, mais que jusqu'à présent il n'y en a pas une seule qui soit complètement satisfaisante. Ainsi qu'on le sait, il y trois théories principales de la formation du pétrole : 1^o celle de la formation organique, c'est-à-dire de la décomposition de substances végétales ou animales, contemporaine du sol où la substance existe ; 2^o la formation ancienne ou contemporaine du pétrole à l'intérieur de la terre par suite de la production de réactions purement chimiques ; 3^o la théorie de l'origine volcanique du pétrole, d'après laquelle les éruptions auraient été accompagnées d'une formation de pétrole.

En ce qui concerne la théorie de l'origine volcanique, elle suffirait par elle-même pour justifier les recherches. Mais la théorie de la formation organique peut également être invoquée dans le cas présent, car à Madère il y a également des couches sédimentaires. Les résidus organiques qui s'y trouvaient pouvaient avoir été soumis, par la chaleur des éruptions volcaniques postérieures, à une distillation spéciale et pouvaient en conséquence avoir produit du bitume et du pétrole.

Je ne crois pas que l'on arrivera jamais à trouver à l'île de Madère des quantités bien considérables de pétrole, mais je crois qu'il n'est pas absolument impossible d'en trouver de petites quantités utilisables qui ajouteront un petit peu de richesse aux superbes richesses agricoles de l'île.

En tout cas une chose est bien certaine, c'est que jusqu'à présent il n'y a pas de théorie de la formation du pétrole qui soit absolument parfaite. On ne peut donc pas se baser de façon bien certaine sur telle ou telle théorie pour dire qu'il y a ou qu'il n'y a pas de pétrole à l'île de Madère. Il faut donc chercher expérimentalement, ce que j'ai fait.

A environ 300 mètres de l'agence des bateaux de Calheta et à environ 500 mètres de la localité du même nom se trouve un endroit légèrement pétrolier et ceci à proximité d'un mur qui a été construit

en 1906 pour protéger la route et pour remédier aux ravages de l'action de la mer sur l'étroite bande de terrain comprise entre la mer et les roches basaltiques presque verticales.

C'est en effectuant les travaux nécessaires aux fondations du mur qu'en 1906 les ouvriers remarquèrent une odeur de pétrole. Cette odeur n'est pas une chose fugitive, car elle existe depuis des mois. En creusant à 1 1/2 ou 2 mètres, on remarque qu'autour des blocs de basalte, concassés et empâtés dans une masse argileuse (qui elle-même semble provenir de la décomposition des basaltes), il y a une odeur de pétrole assez forte et de plus, qu'en arrosant cette terre avec de l'eau, cette dernière se recouvre à la surface d'une couche oléagineuse. On remarque qu'à certaines époques cette couche oléagineuse est plus abondante qu'à d'autres et que parfois il y a des suintements jusqu'au bord de la mer.

Je vis moi-même le premier trou, creusé par les gens du pays, j'en retirai de la terre imprégnée de pétrole ; je fis creuser un puits à côté et les mêmes phénomènes se renouvelèrent, quoiqu'un peu plus faiblement. Mais ceci n'a rien de bien extraordinaire, car on sait bien qu'en faisant un trou, ce n'est qu'au bout de quelque temps (variable suivant les circonstances) qu'il y a apparition de pétrole surnageant l'eau qui peut également exister. A côté de ces premiers trous je fis creuser un peu plus haut à 3 mètres de profondeur et j'eus l'occasion d'observer les mêmes indices de l'existence du pétrole. Il est vrai que l'on pourrait s'étonner, que l'on ait trouvé un peu de pétrole à proximité de roches volcaniques et en particulier basaltiques. Toutefois il est bon de faire remarquer, qu'à l'endroit où l'on trouve ce pétrole le terrain est à la fois argileux, sableux et caillouteux. Et s'il n'y a qu'un tout petit peu de pétrole, il ne faut pas s'en étonner, car on sait bien que près de la surface du sol les suintements ne sont jamais grand'chose. Si l'on veut voir davantage, il faut creuser. Il est vrai que ce n'est pas en creusant à 8, 10 ou même 20 mètres que l'on pourra trouver le véritable pétrole, mais on aura l'immense avantage d'avoir des indications encore plus précises. D'autant plus qu'il est bien reconnu que les puits à pétrole ne doivent pas nécessairement être creusés à l'endroit où se produisent les suintements, mais souvent à une distance que seule l'étude approfondie du terrain peut faire reconnaître.

Celui qui n'a pas vu cet endroit pétrolier, pourrait se demander s'il est possible qu'il y ait du pétrole ? A cela je répondrai qu'à l'heure actuelle il

n'y a aucune théorie scientifique empêchant d'admettre la possibilité de l'existence du pétrole à l'île de Madère. Il est même possible d'en trouver d'après les conditions de formation de quelques points de l'île. Mais ce qui a plus de valeur que toutes les théories que l'on peut faire, c'est que les indices de pétrole ont été réellement reconnus.

EUG. ACKERMANN,
Ingénieur.

REVUE DES PÉRIODIQUES FRANÇAIS & ÉTRANGERS

Action du méthanal sur les tannins, par MM. F. JEAN et C. FRABOT (*Revue de chimie pure et appliquée*, août 1907, p. 289).

Quand on chauffe les tannins 200°, les produits de pyro-généation permettent de les classer en 3 groupes :

Tannins pyrogalliques, donnant du pyrogallol.

Tannins catéchiques, donnant du catéchol.

Tannins mixtes, donnant du catéchol et du pyrogallol.

L'aldéhyde formique, au bain-marie, et en présence d'acide chlorhydrique, ne précipite pas les tannins pyrogalliques, en solution étendue ; les tannins catéchiques précipitent complètement et les tannins mixtes d'une façon partielle. Dans ce dernier cas, on retrouve dans le liquide filtré un tannin fournissant par décomposition du pyrogallol.

CH. C.

Traitement des plaies chromiques, par M. P. RIEDERER (*Bull. Soc. Chim.*, II, 1452-1907).

Dans les fabriques de chromates et de bichromates, les ouvriers peuvent s'introduire ces composés sous la peau chaque fois qu'il existe une plaie. Celle-ci s'étend alors et devient très douloureuse. Pour combattre le mal, on lave les plaies avec une solution de bisulfite de soude à 5 0/0. L'acide chromique est réduit et l'oxyde de chrome produit est inoffensif, d'où une guérison rapide.

CH. C.

Sur la préparation et les propriétés d'une nouvelle variété de chrome, par MM. BINET ET JASSOU-NEIX (*Revue d'Electrochimie et d'Electrometallurgie*, juillet-août 1907, p. 245).

On chauffe au four électrique des fontes de chrome contenant 10 à 15 0/0 de bore, en présence d'un grand excès de cuivre. La masse traitée par l'acide azotique permet de dissoudre le cuivre ; le résidu lavé à l'acide azotique laisse une masse spongieuse noirâtre à laquelle une série de lavages à l'eau fait prendre brusquement un aspect métallique brillant. Séchée, la mousse obtenue renferme 2 0/0

de bore qu'on élimine par une nouvelle chauffe en présence d'un excès de cuivre.

Le chrome en mousse ainsi obtenu a une densité de 71 à 17° ; il est inoxydable à l'air, à la température ordinaire, mais peut être enflammé comme de l'amadou. Il contient 2 à 3 0/0 d'oxyde de chrome.

CH. C.

Sur la conservation des objets en caoutchouc dans différents liquides, par M. J. LARINE (*Journal de Pharmacie et de Chimie*, septembre 1907, p. 225).

Les différentes solutions employées sont les suivantes :

1° Solution de phénol à 3 0/0. Cette solution a permis de conserver plus de 10 ans, sans altérations, différents objets en caoutchouc.

2° Solution d'aniline à 3 0/0. A les mêmes propriétés que la solution de phénol.

3° Solution aqueuse 8 0/0 d'alcool, 8 0/0 de glycérine. Beaucoup moins bonnes que les deux premières.

L'eau de chaux préconisée dans ces derniers temps, donne au contraire, de très mauvais résultats.

CH. C.

La température du soleil, par M. MILLOCHAU (*Revue scientifique*, septembre 1907, p. 297).

La constante solaire étant définie, « l'échauffement produit en 1 minute sur 1 cm² d'eau recevant la radiation solaire par l'intermédiaire d'une surface noircie de 1 cm², à la limite de l'atmosphère terrestre », les nombres déterminés par divers savants sont les suivants :

Pouillet	1837	1.793	
O'Hagen	1863	1.9	
Forbes	1842	2.82	
Niolle	1875	2.28	2.37
Langley	1884	3.068	
Savelief	1889	3.47	
Pertner	1889	3.05	3.28
Angström	1890	4.00	
Hansky	1905	3.29	

L'auteur étudie ensuite les différentes méthodes préconisées pour déterminer la température du soleil pour arriver à une description complète de la méthode employée par lui en 1906, en utilisant la lunette pyrométrique de M. Féry. Il conclut en admettant que la température effective du soleil est très voisine de 5.400 degrés centigrades.

CH. C.

Supériorité du pouvoir couvrant de la céruse sur celui du blanc de zinc, dans la peinture à l'huile, par M. L. LENOBLE (*Bulletin trimestriel de la Société industrielle du nord de la France*, 1^{er} trimestre 1907, p. 24).

L'auteur examine dans une première partie les résultats d'expériences faites dans des conditions données, mais non pratiques. Il en arrive à conclure que le pouvoir couvrant des poudres blanc de zinc et céruse sont entre eux comme 7 est à 6.

Mais en employant des détrempe pratiquement utilisables, la conclusion est toute différente. Pour obtenir le même pouvoir couvrant, avec des détrempe au blanc de zinc et à la céruse, il faut 4 couches de blanc de zinc contre 3 couches de céruse.

CH. C.

Radio Télégraphie (*Bulletin mensuel de la Chambre de commerce française de Barcelone*, n° 203, p. 376).

On sait qu'une centrale radio-télégraphique a été établie à Nauhen près de Berlin. Cette importante station a permis d'obtenir les résultats suivants : communication avec le vapeur *Bremen* naviguant à une distance de 2.400 kilomètres ; réception téléphonique de télégrammes transmis de Saint-Petersbourg, à 1.350 kilomètres et réception simultanée par appareil Morse et par téléphone, à travers un terrain montagneux dans sa plus grande partie, de télégrammes envoyés de Suisse, à 800 kilomètres.

La Centrale de Nauhen emploie comme générateur de courant un alternateur monophasique mû par une locomobile de 35 chevaux. L'antenne est constituée par une tour métallique de 100 mètres de haut, parfaitement assujettie par des câbles d'acier et simplement appuyée par un point sur une forte plaque d'acier.

Le Ministère de la marine des Etats-Unis vient de publier une statistique des stations de télégraphie sans fil actuellement installées dans tous les pays. Voici ces chiffres.

	Nombre de stations
Etats-Unis	88
Grande-Bretagne et Irlande	43
Italie	18
Allemagne	13
Russie d'Europe	8
Russie d'Asie	1
Hollande	8
France	6
Turquie	6
République argentine	5
Brésil	5
Canada	5
Chine	5
Hawaii	5
Indes orientales Hollandaises	5
Danemark	4
Espagne	4
Gibraltar	2
Suède	3
Autriche-Hongrie	2
Roumanie	2
Mexico	2
Panama	2
Iles Andaman	2
Egypte	2

Maroc	2
Mozambique	2
Japon	2
Belgique	1
Portugal	1
Malte	1
Monténégro	1
Norvège	1
Chili	1
Costa-Rica	1
Uruguay	1
Trinité	1
Tabago	1
Birmanie	1
Hong-Kong	1
Tripoli	1

La production mondiale du Plomb

D'après les statistiques de Julius Matton de Londres, voici, exprimées en tonnes, les productions des divers pays en 1903, 1904 et 1905.

	1903	1904	1905
Etats-Unis	270.691	303.302	310.548
Espagne	175.169	185.760	185.693
Allemagne	143.990	136.911	148.634
Australie	96.831	118.861	104.886
Mexique	95.000	100.000	96.500
Angleterre	31.422	24.808	26.233
Italie	22.126	23.475	19.077
France	23.258	18.817	21.500
Belgique	20.315	23.470	22.885
Grèce	13.200	15.186	13.822
Autriche-Hongrie	14.218	14.707	15.068
Turquie	7.606	10.746	16.452
Canada	7.359	12.325	17.382
Japon	1.736	1.748	2.333
Suède	671	584	574
Russie	380	300	350
Amerique du Sud	152	284	250
Afrique	183	467	589
Total	924.237	990.747	996.468

L. P.

Les plaques « Omnicolores », par OTTO MENTE
(*Phot. Chronik*, 1907, p. 335).

Ces plaques sont le résultat de la collaboration de Louis Ducos du Hauron et de Bercegol et de J. Jongla à Paris pour la fabrication. Le procédé offre assez de ressemblance avec celui de Lumière (plaques autochromes), mais les plaques au lieu d'être recouvertes de petits grains d'amidon, comme dans ce dernier procédé, supportent un réseau quadrillé formé de lignes droites imprimées en deux couleurs au moyen de colorants gras. Ces lignes ne se superposent pas aux points de croisement.

Les parties transparentes enfermées dans ces petits carrés produits sont teintées dans la troisième couleur élémentaire au moyen de teinture aqueuse.

Par dessus on coule une émulsion ponchromatique qui exposée à la chambre noire par le côté verre se trouve revêtue d'un écran comportant les trois couleurs fondamentales finement divisées et juxtaposées sans solution de continuité ni parties plus ou moins transparentes. La pose se fait derrière un écran jaune compensateur.

Par développement et retournement comme suivant le procédé Lumière on obtient un positif sur verre laissant voir les couleurs naturelles par transparence.

J. D.

Sur la formation de la cyanamide et du carbure de calcium, par E. RUDOLFI (*Zeitschrift für anorg. Chem.*, 54, 170).

L'auteur, après historique de la question, étudie dans une 1^{re} partie de son travail, l'action de l'azote sur le carbure de calcium brut avec ou sans additions de substances étrangères; dans la seconde partie il étudie la préparation de la cyanamide au moyen de ses composants chaux, charbon et azote.

La combinaison du carbure de calcium et de l'azote est réalisée dans un tube de porcelaine chauffé électriquement; la fixation d'azote croît avec la durée de l'opération, les meilleurs rendements s'obtiennent avec de l'azote sec.

Au-dessous de 700° l'azote n'est pas absorbé. La fixation de l'azote est augmentée très fortement par l'addition de chlorure de calcium ainsi que par l'élévation de la température.

Pour réaliser la formation de cyanamide au moyen de chaux, de charbon et d'azote il faut employer un tube de charbon; l'auteur étudie d'abord la formation du carbure. Il trouve que la production la meilleure de la CaC_2 est obtenue entre 1800° et 1819°.

La température calculée d'après la formule de Nernst sur la chaleur de dissociation est de 1900°, on peut en déduire la température de formation de la cyanamide à partir de la chaux, du charbon et de l'azote, se trouve d'après l'auteur entre 1738° et 1753°.

Il est à remarquer que la cyanamide CaCAz_2 ne se fait pas par combinaison directe de la chaux, du carbure et de l'azote; mais par fixation de l'azote sur le carbure de calcium qui se forme préalablement.

J. D.

L'Association du commerce londonien des couleurs, peintures, huiles et vernis.

The Oil and colour trades journal publie dans son numéro du 24 août 1907 les statuts de cette nouvelle association.

The London colour, Paint, oil and varnish Trades Association a pour objet :

1°) La défense et le développement des intérêts communs aux différents commerces énumérés, à Londres et

autres lieux, d'une manière générale par tous moyens et pour tous motifs qui selon les occasions pourront être jugés utiles.

2°) La discussion des matières intéressant l'association et ses membres, ou des conflits survenus entre ces derniers.

3°) Le consentement à ces acquisitions, développements, fusions ou applications avec ou sans incorporation avec d'autres associations ou compagnies ayant un but semblable ou en partie similaire à celui de l'association.

4°) Faire tous autres actes ou affaires utiles à la réalisation du programme de l'association.

Suivent les autres articles dont l'énumération serait trop longue ici.

L. P.

Colle pour le cuir. (*The Oil and Colour Trades journal*, n° 464, p. 715).

Un technicien compétent a récemment montré qu'on obtient par mélange de caséine avec une combinaison spéciale d'acide tannique, telle que le tannate de chaux, un ciment pour cuir possédant des propriétés remarquables par son adhérence et son insolubilité dans l'eau, l'huile ou le pétrole.

Une substance tannique est bouillie avec de l'eau, puis on ajoute de l'eau de chaux jusqu'au moment où la réaction devient alcaline. Le précipité séparé du liquide est séché ensuite dans un courant d'air à température ordinaire.

Le tannate obtenu est mélangé à la caséine en proportion variant de 1 à 1 jusque 1 à 10 pour le mélange finement pulvérisé. En pratique on lui ajoute de l'eau en quantité suffisante pour avoir la consistance voulue quand on veut l'employer.

Une graisse imperméable pour le cuir s'obtient avec : 30 parties de cire; 10 p. asphalte; 50 p. huile de térébenthine; 100 p. huile de lin; 100 huile d'olive. La cire et l'asphalte sont dissous dans l'huile de térébenthine chaude, et on y ajoute l'huile d'olive et l'huile de lin préalablement chauffées. On mélange le tout en agitant.

Un journal technique français donne la formule suivante de ciment :

250 parties en poids de colle ordinaire sont mélangés à 60 parties gomme arabique et 60 p. colle de poisson. On pulvérise finement le mélange et on met de l'eau en quantité suffisante pour le couvrir. Quand le tout est amolli on chauffe pour achever la dissolution et on ajoute 10 parties alcool, 5 parties térébenthine de Venise et 5 p. essence de térébenthine.

Les extrémités du cuir à joindre sont préparées comme d'usage et doivent être absolument exemptes de souillures ou d'huile. Le ciment est mis en place après quoi on maintient sous pression les deux parties à joindre, puis on sèche.

L. P.

DEUXIÈME PARTIE

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

375.989. — Fabrication de l'acide hydrofluosilicique et des fluosilicates, principalement par utilisation des résidus fluatés des fabriques de superphosphates.

Par M. Louis RIVIÈRE.

L'emploi de l'acide hydrofluosilicique pour le durcissement des matériaux de construction est déjà ancien. On a tenté ensuite d'introduire le même produit en sucrerie, pour l'épuration des jus sucrés. Récemment enfin, l'acide hydrofluosilicique a été appliqué dans des industries toutes différentes, telles que : l'extraction de la potasse des vins et vinasses de distillerie, la fabrication de l'acide tartrique par le traitement des lies de vin et des tartres bruts, la purification des lessives glycérineuses de savonnerie, etc.

Mais le procédé de fabrication employé jusqu'ici, à savoir la décomposition du fluorure de calcium par l'acide sulfurique concentré et l'attaque de la silice par l'acide fluorhydrique, ou la décomposition du fluorure de silicium par l'eau, ne donnent qu'un produit d'un prix élevé.

La substitution du bisulfate de soude à l'acide sulfurique, pour la décomposition du fluorure de calcium, avec utilisation du sulfate de soude, permet toutefois d'abaisser le prix de revient de l'acide fluorhydrique, et conséquemment de l'acide hydrofluosilicique.

La présente invention a pour but l'amélioration des conditions de fabrication de l'acide hydrofluosilicique et de l'acide fluorhydrique :

1° Par substitution à l'acide sulfurique, d'un résidu de fabrication tel que le bisulfate de soude, que l'on mélange intimement au fluorure de calcium et que l'on chauffe comme à l'ordinaire, dans des cylindres en fonte, pour dégager l'acide fluorhydrique. Le sulfate neutre de soude est ensuite facilement séparé du résidu, et donne un produit marchand ;

2° Par l'utilisation des produits fluatés résiduaires, à savoir : le fluorure de silicium et l'acide fluorhydrique, qui se dégagent lorsqu'on traite les phosphates de chaux durs, ou apatites, par l'acide sulfurique, pour la fabrication des superphosphates. Cette production accidentelle de composés fluatés, est considérée jusqu'ici comme préjudiciable par les phosphatiers, auxquels elle impose des dépenses assez importantes pour éviter le dégagement des vapeurs délétères dans l'atmosphère.

Le procédé consiste dans l'utilisation des colonnes d'absorption soit telles qu'elles sont installées dans certaines usines, soit avec des modifications dans la forme, les dimensions ou les moyens d'absorption ou de condensation des vapeurs délétères, employés dans d'autres usines.

Mais dans tous les cas, on fait en sorte que les divers produits fluatés (acide fluorhydrique, fluorure de silicium et acide hydrofluosilicique) soient transformés en un seul : l'acide hydrofluosilicique, dans les colonnes d'absorption.

A cet effet, les gaz fluatés circulent à travers des couches de galets et de coke, auxquelles on ajoute de la silice gélatineuse. Les proportions de fluorure de calcium et de silice qui se trouvent dans les phosphates traités ne sont, en effet, jamais celles qui conviendraient pour que l'acide fluorhydrique, provenant de la décomposition du fluorure de calcium, fut transformé totalement en acide hydrofluosilicique, par la seule silice du phosphate de chaux traité.

L'un des deux éléments est toujours en excès. Lorsque c'est le fluorure de calcium, l'addition de silice sur le passage des gaz, dans les colonnes d'absorption, permet d'obtenir, en présence de l'eau, de l'acide hydrofluosilicique, dont la proportion se trouve ainsi augmentée. Lorsque c'est la silice, on utilise celle-ci en introduisant, dans les colonnes, la proportion d'acide fluorhydrique nécessaire pour obtenir finalement de l'acide hydrofluosilicique.

Pour obtenir ce résultat, on pourrait ajouter au phosphate de chaux à traiter, la proportion de fluorure de calcium pulvérisé, équivalente au poids de

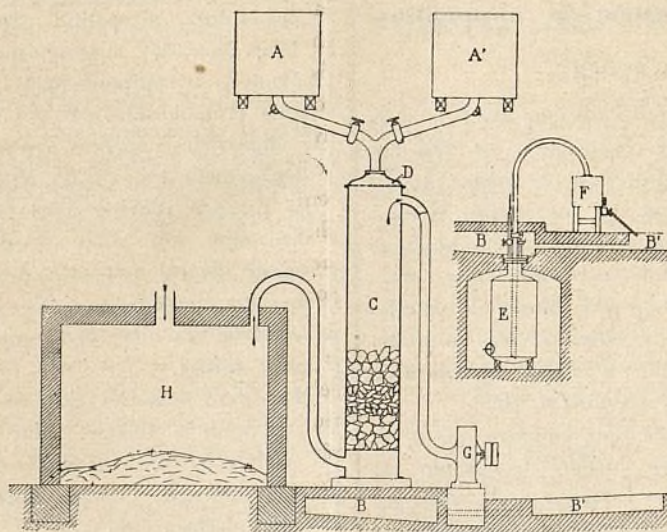
(1) La publication in-extenso des Brevets d'invention n'engage que l'inventeur, et la rédaction de la *Revue de Chimie industrielle* entend rester dégagée de la valeur scientifique et de la rédaction des brevets.

silice à combiner. Mais dans la pratique industrielle, il est préférable d'envoyer dans les colonnes, les vapeurs d'acide fluorhydrique provenant de la régénération de ce produit. Cette régénération s'obtient en traitant, par l'acide sulfurique ou la chaux, les fluosilicates alcalins obtenus dans les vinasses et les lessives glycérineuses.

Lorsqu'on emploie la chaux, la proportion de cette base à employer, en présence de l'eau, doit être suffisante pour faire passer tout le fluor à l'état de fluorure de calcium. Il est préférable d'opérer en autoclave. Le précipité de fluorure de calcium est ensuite

décomposé par l'acide sulfurique, et les vapeurs d'acide fluorhydrique sont dirigées dans les colonnes d'absorption, où elles se combinent à la silice.

Dans les usines de superphosphates, l'eau est souvent employée à l'état très divisé, pour obtenir la condensation des gaz fluatés. Dans ce cas, on peut supprimer le coke ou toute autre matière absorbante. Mais la quantité d'eau employée est telle, que l'on obtiendrait de l'acide hydrofluosilicique trop dilué, pour être utilisable dans les industries signalées ci-dessus. Il y a donc intérêt à employer le minimum d'eau pour la condensation des produits fluatés.



Lorsque les distilleries et les savonneries qui ont l'emploi de cet acide, pour le traitement de leurs eaux résiduaires (vinasses et lessives glycérineuses), sont assez rapprochées d'une usine de superphosphates, il est bon d'opérer comme il suit, la condensation et l'absorption des gaz délétères.

On transporte, par voiture-citerne ou par canalisation, dans la fabrique de superphosphates, les vinasses de distillerie et les lessives glycérineuses de savonnerie, et on les substitue à l'eau pure employée pour la condensation et le lavage, dans les colonnes d'absorption.

Dans ces conditions nouvelles, l'acide hydrofluosilicique est employé au maximum de concentration possible, et la précipitation de la potasse et de la soude s'opère sans qu'il y ait dilution des liquides résiduaires (vinasses ou autres). Ce point est très important.

Les précipités de fluosilicates alcalins peuvent être séparés et filtrés pressés, dans les fabriques de super-

phosphates, qui retournent ensuite aux usines intéressées, les eaux résiduaires moins la potasse et la soude. Celles-ci leur seront rendues sous forme de tourteaux de fluosilicate de potasse et de soude, dont on extraira la potasse et la soude, de préférence à l'état de carbonates alcalins.

A cet effet on décomposera les fluosilicates alcalins par l'acide sulfurique, qui régénère l'acide fluorhydrique. Le sulfate de potasse ou de soude est ensuite traité par le carbonate de chaux très divisé, en présence de l'eau. Cette double décomposition est faite en autoclave, sous pression variable, selon la composition des précipités, mais supérieure à celle de l'atmosphère. D'autre part, l'acide fluorhydrique des résidus fluatés étant régénéré, on le transforme à nouveau en acide hydrofluosilicique, en y dissolvant de la silice de préférence gélatineuse.

Les eaux résiduaires, retournées aux usines, y sont concentrées lorsqu'il y a intérêt à le faire, pour l'extraction de la glycérine.

Ou bien la fabrique de superphosphates retourne les eaux résiduaires contenant les précipités de fluosilicates alcalins, aux usines dans lesquelles on opère la séparation des précipités, la régénération de l'acide hydrofluosilicique, et la transformation des fluosilicates en carbonates alcalins, comme il a été dit précédemment.

Le dispositif adopté pour une fabrique de superphosphates, où l'on condense les résidus fluatés au moyen des eaux résiduaires, est le suivant :

A réservoir à vinasse de distillerie.

A' réservoir à lessive glycérineuse.

C colonne d'absorption, à plateau perforé D.

Ces deux réservoirs sont en charge sur la colonne, et selon les cas, c'est le liquide de A ou de A' qui s'y déverse, à un état de division, et avec une vitesse tels, que les surfaces de gaz et de liquides en contact soient aussi grandes que possible, et que le liquide dans lequel s'opère la combinaison potassique ou sodique, passe assez rapidement sur les couches de galets et de coke (supportant de la silice gélatineuse) pour que la précipitation ne se produise pas dans l'intérieur de la colonne C, mais seulement après la chute du liquide dans le bassin de décantation B.

Ce bassin B communique avec le bassin B', de mêmes dimensions, dans lequel s'écoule le liquide, tandis que le précipité reste sur le fond du bassin B. Ce fond est disposé de telle façon que l'on puisse facilement faire tomber le précipité qui le recouvre, dans un monte-jus E, d'où il est chassé dans un filtre-pressé F.

Les eaux résiduaires sortant du filtre-pressé s'écoulent dans le bassin B. Ces eaux contiennent de la glycérine dans tous les cas, qu'elles proviennent des distilleries ou des savonneries.

G ventilateur aspirant dans la colonne C les gaz délétères provenant de la cave à superphosphates H.

L'acide hydrofluosilicique ainsi fabriqué en faisant passer le mélange des gaz délétères (acide fluorhydrique, et fluorure de silicium) sur de la silice gélatineuse provenant surtout de la décomposition du fluorure de silicium par l'eau à toutes les applications industrielles de l'acide hydrofluosilicique fabriqué directement, en partant du fluorure de calcium. Il en est de même de celui qui a été régénéré des fluosilicates alcalins, fabriqués avec l'acide hydrofluosilicique provenant des résidus fluatés des phosphates.

On les emploie donc aussi bien pour la fluation des matériaux de construction, le traitement des jus sucrés de diffusion, la séparation de la potasse des mélasses de sucrerie, que pour le traitement des vins

et vinasses de distillerie, et des lessives glycérineuses de savonnerie.

En résumé, ce brevet comporte, comme procédé nouveau :

A. — Pour la précipitation de la potasse et de la soude contenues :

1° Dans les vins et vinasses de distilleries (considérés aussi en tant que liquides glycérineux) ;

2° Dans les lessives glycérineuses de savonnerie :

a) La substitution de ces divers liquides à l'eau pure, pour la condensation des vapeurs d'acide fluorhydrique, en présence de la silice gélatineuse, et la décomposition du fluorure de silicium, qui se rendent dans les colonnes d'absorption des fabriques de superphosphates, pour transformer tous les composés fluatés en acide hydrofluosilicique. Cet acide précipitera la potasse et la soude des vinasses de distillerie et des lessives glycérineuses de savonnerie. La condition essentielle est que les distilleries et les savonneries se trouvent assez rapprochées des fabriques de superphosphates, pour qu'il y ait intérêt à transporter directement leurs eaux résiduaires ou à établir une canalisation ;

b) L'envoi simultané, pour y être mélangées, dans le rapport de volumes convenable, dans des réservoirs de grande étendue et de quelques décimètres de hauteur, des vinasses de distillerie, ou des lessives glycérineuses de savonnerie, et des eaux de lavage des colonnes d'absorption, pour la précipitation de la potasse et de la soude contenues dans ces eaux résiduaires. Cette précipitation étant suivie de l'évacuation des eaux résiduaires ne contenant plus ou presque plus de potasse ni de soude, mais contenant encore de la glycérine de fermentation (vinasse) ou de saponification (lessives), que l'on récupère, lorsque le degré de dilution le permet, par concentration d'abord à l'air et ensuite par la chaleur.

Traitement à part : 1° du précipité, par l'acide sulfurique, pour la récupération de l'acide hydrofluosilicique ; et 2° du sulfate alcalin ainsi produit. Le sulfate alcalin (potasse ou soude), transformé en carbonate, par double décomposition avec du carbonate de chaux, en présence de l'eau et en autoclave.

B. — Comme moyen nouveau de réalisation du procédé :

Les modifications suivantes au procédé usuel de la fabrication de l'acide fluorhydrique, et conséquemment de l'acide hydrofluosilicique :

1° Substitution du bisulfate de sodium à l'acide sulfurique, pour la décomposition du spath fluor, et séparation du sulfate neutre résiduaire, que l'on fait ensuite cristalliser ;

2° Utilisation, au sortir des colonnes d'absorption, de l'acide hydrofluosilicique, de l'acide fluorhydrique et de la silice gélatineuse, tels quels, provenant de la décomposition par l'eau du fluorure de silicium au cours de la fabrication des superphosphates, pour la précipitation des eaux résiduaires industrielles :

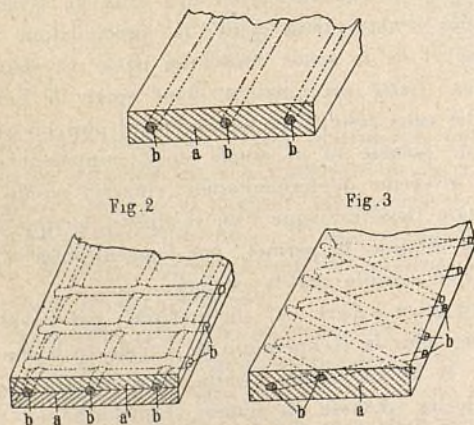
3° Transformation du mélange d'acides hydrofluosilicique et fluorhydrique et de silice gélatineuse résiduaires, sortant des colonnes d'absorption, en acide hydrofluosilicique seul, par addition de l'élément en déficit, acide fluorhydrique ou silice (de préférence gélatineuse), selon les cas.

375.885. — Procédé de transformation de produits peu ou pas élastiques en produits élastiques.

Paa J. ARCHAMBAULT de VENÇAY et R. DESOUCHES

Cette invention a pour objet un procédé de transformation de produits peu ou pas élastiques en produits élastiques, par incorporation, dans leur masse, d'une matière élastique de forme et de nature appropriées.

Le dessin annexé représente, à titre d'exemple, l'invention appliquée à du feutre et montre quelques morceaux de feutre élastique obtenus d'après ce procédé.



Le procédé consiste à incorporer ou à noyer, par des moyens appropriés, dans une masse de produit non élastique, pendant ou après sa fabrication, des lanières, des bandes ou des baguettes de caoutchouc ou autre substance élastique, communiquant leur propriété d'élasticité au produit final.

La fig. 1 montre une bande de feutre *a* comprenant dans sa texture des lanières ou baguettes *b*, de préférence à section circulaire et en caoutchouc, disposées parallèlement et dans le sens de la longueur.

Ces baguettes sont incorporées, noyées ou introduites dans la masse de feutre, soit en cours de fabrication, soit ultérieurement par un moyen convenable.

On peut également interposer ces baguettes ou lanières entre deux bandes ou feuilles de feutre *a*, *a'* (fig. 2) réunies ensemble par collage, pression ou autrement, de même qu'il est possible de former des plaques de feutre élastique comprenant un plus grand nombre de feuilles superposées et réunies ensemble, avec interposition, entre les couches successives, des baguettes élastiques mentionnées.

Au lieu de disposer les baguettes élastiques dans le sens de la longueur, on pourra les placer en travers, ou encore dans les deux sens à la fois, et même diagonalement, comme représenté en fig. 3.

Les baguettes élastiques au lieu d'être rectilignes pourront aussi être sinueuses ou angulaires. Chaque baguette élastique ne sera pas nécessairement comprise dans un seul et même plan, et pourra se présenter par exemple sous la forme d'un ressort à boudin ou d'autre forme appropriée.

Au lieu de caoutchouc ou substance extensible dans le sens de la longueur, on pourra faire usage de baguettes simplement élastiques dans le sens transversal convenablement repliées, ce qui permettra de les faire par exemple en métal.

Ces baguettes, soit extensibles, soit élastiques, incorporées dans le feutre, lui donnent les propriétés suivantes :

Tout effort de flexion, de traction, exercé sur le feutre se transmet aux éléments élastiques qui, lorsque le feutre est rendu libre, lui font reprendre sa forme primitive sans trace de déformations permanentes. Il en est de même lorsqu'on soumet le feutre à une compression.

Le feutre élastique ainsi obtenu peut recevoir des applications nombreuses. Par exemple, pour les bandages élastiques des roues de véhicules, il constituera un matelas d'une élasticité parfaite et très peu sujet à l'usure, le caoutchouc ou autre substance élastique emprisonné dans le feutre ne se détériorant que difficilement et empêchant le tassement du feutre à la suite d'un usage prolongé comme cela arrive dans les bandages où il est employé seul.

Les éléments de caoutchouc pourront avoir toute section voulue, circulaire, carrée, rectangulaire ou autres.

On pourrait de la même façon rendre élastiques d'autres substances peu ou pas élastiques, telles que l'amiante, les cartons mixtes agglomérés, liège aggloméré ou autres substances.

Ces corps rendus élastiques peuvent se présenter

sous forme de feuilles, de bandes, de blocs, ou toute autre forme appropriée aux diverses applications.

Dans certains cas, on peut recouvrir le produit d'une couche de silicate de potasse ou de soude pour le garantir par exemple des intempéries.

376.854. — Procédé de séparation des constituants de l'air atmosphérique,

Par André HELBRONNER, René-Jacques LÉVY et Société :
L'AIR LIQUIDE.

Dans les brevets français 328.984 et 330.258, on a décrit des procédés permettant d'obtenir, au moyen de l'air liquide, de l'oxygène ainsi que de l'azote d'une grande pureté.

L'idée inventive de ces procédés réside :

1° Dans la notion nouvelle de la liquéfaction de tout ou partie des gaz riches en azote résultant d'une séparation de l'air en ses constituants effectuée par distillation d'air atmosphérique liquéfié ;

2° Dans l'utilisation des liquides riches en azote produits pour effectuer une rectification permettant de parfaire la séparation de l'oxygène et de l'azote et d'obtenir de l'azote pur, et plus généralement dans l'emploi nouveau pour la rectification de liquides plus riches en azote que l'air ou même d'azote liquide.

Dans la présente invention, on utilise encore le principe indiqué ci-dessus de la liquéfaction d'une partie de l'azote gazeux provenant de la séparation effectuée sous pression. Cette liquéfaction s'effectue en vaporisant l'oxygène liquide résultant de la séparation et ramené à une pression inférieure à celle sous laquelle s'effectue la séparation ; l'azote liquide, ainsi formé, retourne à l'appareil séparateur où il rectifie les gaz déjà riches en azote obtenus par un mode approprié de distillation de l'air liquide.

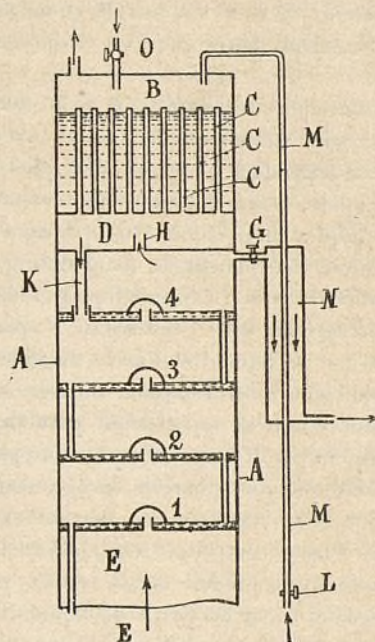
Le dessin ci-joint donné à titre d'exemple est une représentation schématique d'un dispositif qui permet la mise en pratique de l'invention.

Il se compose essentiellement d'une colonne de rectification, A qui prolonge l'appareil séparateur à sa partie supérieure et se compose d'un nombre convenable de plateaux à barbotage 1, 2, 3, 4, munis de calottes pour le passage des gaz de bas en haut et de trop-pleins pour l'écoulement des liquides de haut en bas.

Au-dessus de la colonne de rectification on dispose un vaporisateur formé d'un faisceau multitubulaire C C C placé dans un récipient B et muni d'un collecteur de liquide D.

L'ensemble de l'appareil séparateur fonctionne de la façon suivante :

L'air comprimé sec et refroidi dans des échangeurs de température pénètre dans l'appareil séparateur, non figuré, s'y liquéfie en une ou plusieurs portions en vaporisant une quantité correspondante de mélanges liquides d'oxygène et d'azote ou d'oxygène liquide. L'air ainsi liquéfié est soumis ensuite à un fractionnement méthodique effectué sous pression qui le sépare en un gaz riche en azote et en oxygène liquide.



Le gaz riche en azote ainsi produit, et issu de la partie E de l'appareil, parcourt ensuite la colonne de rectification A dont les plateaux ne contiennent pas encore de liquide puis se divise en deux portions.

Une portion s'échappe par le robinet G pour aller aux échangeurs. On règle par ce robinet le départ des gaz pour avoir la pression désirée dans l'appareil séparateur et le faisceau C, C, C.

L'autre portion est amenée par H dans le faisceau tubulaire C, C, C, entouré d'oxygène liquide bouillant sous la pression atmosphérique ; si la pression dans la colonne A est bien réglée, ce gaz s'y liquéfie en vaporisant le liquide environnant. Le liquide ainsi formé tombe dans le collecteur D, puis, par le conduit K, sur le plateau supérieur 4 de la colonne de rectification.

Le gaz déjà riche en azote issu de la partie E de l'appareil séparateur se trouvera ainsi avant de sortir de l'appareil en contacts successifs (en 1, 2, 3, 4) avec le gaz reliquéfié, et par suite de la forte teneur en azote de celui-ci, lui abandonnera l'oxygène qu'il contient encore ; le gaz à reliquéfier, après cette rectification, sera donc plus riche en azote qu'auparavant, par

suite la reliqufaction donnera un liquide plus riche en azote que celui précédemment envoyé dans le plateau supérieur 4, et ainsi de suite jusqu'à ce que la phase de régime soit établie, c'est-à-dire que le liquide du plateau 4 ait une composition constante.

D'autre part, l'excès de l'oxygène liquide produit par la séparation et qui se trouve à la partie inférieure de l'appareil séparateur est déversé dans le récipient B par le robinet L et le conduit M et fournit en s'y vaporisant l'oxygène désiré que l'on envoie ensuite aux échangeurs.

Avant de déverser ce liquide, on peut avantageusement le refroidir au moyen de l'azote gazeux fourni par l'appareil séparateur ; ce gaz, déjà plus froid que l'oxygène liquide, peut en outre être détendu par le robinet G jusqu'à la pression atmosphérique et subir ainsi un nouvel abaissement de température.

Le refroidissement de l'oxygène liquide à déverser en B se fait par exemple dans l'échangeur N, parcouru en sens inverse par le liquide et l'azote détendu.

En refroidissant ainsi l'oxygène liquide sous pression, on peut éviter sa vaporisation partielle, lors de son déversement en B sous une pression plus faible.

Remarquons que l'on pourrait encore, comme dans le brevet 330.258, effectuer une détente avec travail extérieur de l'azote comprimé résultant de la séparation. Le froid ainsi produit serait utilisé, par exemple, pour produire tout ou partie du liquide d'appoint.

On pourrait également utiliser l'azote froid pour refroidir et liquéfier un gaz sous pression déjà refroidi (celui-ci pouvant être destiné à devenir le liquide d'appoint), l'azote ainsi réchauffé partiellement, subirait ensuite une détente de préférence avec production de travail extérieur, et ce gaz détendu serait finalement employé pour refroidir dans les échangeurs, une partie de l'air à séparer en ses éléments.

Cette nouvelle méthode pour le refroidissement et la liquéfaction d'un gaz au moyen des gaz séparés sortant de l'appareil séparateur à basse température est d'ailleurs générale, elle peut s'adapter à tous les procédés de séparation et particulièrement à ceux où les gaz séparés sont obtenus sous pression.

Le liquide d'appoint est destiné à compenser les pertes de froid dans l'appareil, dues à l'imperfection de l'isolement, et des échanges. Il est avantageux à cet effet, d'employer de l'oxygène liquide produit d'une façon indépendante à la place de l'air liquide employé généralement pour cet usage ; par ce moyen on augmente la quantité d'azote reliquéfié. Dans ce cas, l'oxygène liquide d'appoint est envoyé par O dans le récipient B.

Il va sans dire que l'appareil est susceptible de modifications et de dispositions différentes. C'est ainsi que l'on pourrait effectuer concurremment la séparation sous pression et créer un vide plus ou moins parfait sur le liquide du récipient B.

Il est évident, en effet, que la condition nécessaire pour effectuer une reliqufaction quelconque est l'établissement d'une différence suffisante entre la pression sous laquelle s'effectue la séparation et la pression sous laquelle bout le liquide du récipient B, et, en résumé :

1° Tout moyen pour la séparation de l'air en ses constituants, par l'intermédiaire de la liquéfaction, dans lequel on liquéfie une partie de l'azote gazeux résultant de la séparation effectuée sous pression, en vaporisant sous une pression moindre l'oxygène liquide résultant de la séparation, ce liquide étant amené dans ce but dans un récipient dans lequel est placé le faisceau tubulaire où s'effectue la liquéfaction susdite ; l'azote liquide ainsi produit étant amené à la partie supérieure de l'appareil séparateur dans une colonne de rectification où il purifie, par rectification, les gaz déjà riches en azote obtenus par distillation de l'air liquide ;

2° Dans les procédés pour la production de l'azote pur dans lesquels l'azote liquide est produit par vaporisation d'oxygène liquide, l'emploi d'oxygène liquide comme liquide d'appoint, en vue d'augmenter la quantité d'azote reliquéfié ;

3° Le refroidissement et la liquéfaction d'un gaz comprimé déjà refroidi au moyen des gaz comprimés et froids résultant de la séparation, ces gaz subissant ainsi un réchauffement partiel, puis étant soumis à une détente effectuée de préférence avec production de travail extérieur et servant finalement à refroidir une partie correspondante de l'air à séparer ;

4° Le refroidissement et la liquéfaction d'un gaz comprimé et déjà refroidi au moyen de l'un ou des gaz séparés sortant de l'appareil séparateur à basse température.

376.329. — Procédé et dispositions pour l'électrolyse de chlorure des alcalis,

Par Jean BILLITZER.

Il est connu qu'on rencontre encore des difficultés dans la production de chlore et de liqueurs à peu près concentrées de sodium par l'électrolyse de dissolutions de sels de cuisine avec des appareils peu coûteux et simples et avec des bons rendements du courant. Les appareils au mercure fonctionnent bien, mais ils sont très coûteux, possèdent des dispositions compliquées et exigent une surveillance rigoureuse. Le procédé aux clo-

ches donne des rendements relativement bons, mais il exige une forte tension pour l'électrolyse et il ne produit pas de liqueurs concentrées. On connaît peu de bons procédés, basés sur l'emploi de diaphragmes, et il paraît même que le meilleur de ces procédés, celui de Hargreave-Bird, ne fonctionne pas d'une manière absolument satisfaisante puisque ce procédé est appliqué non pas pour obtenir la liqueur précieuse de soude caustique, mais simplement le carbonate de soude d'un prix beaucoup inférieur.

Pour obtenir les liqueurs concentrées avec un bon rendement, l'auteur de la présente invention a combiné un nouveau procédé. Ce procédé est principalement applicable à l'électrolyse du sel de cuisine, mais on peut directement en faire l'application dans tous les cas où l'action du courant électrique sur une dissolution fait obtenir un produit gazeux et un produit liquide.

Le principe sur lequel est basée la disposition ci-après décrite est brièvement expliqué, c'est le suivant :

Par des dispositions appropriées, on crée entre les anodes, qui se trouvent au-dessus de la cathode, approximativement horizontale et au-dessus du diaphragme, qui se trouve aussi dans une position approximativement horizontale au-dessus de la cathode, une formation de couches, en appauvrissant un peu par l'électrolyse la dissolution aux anodes. Son poids spécifique diminue en conséquence, tandis que la dissolution rapprochée de la cathode directement au-dessus du diaphragme, augmente son poids spécifique et se sépare sous forme de couche inférieure directement au diaphragme.

Mais il est connu qu'on ne peut pas préserver longtemps contre la diffusion des couches stagnantes de liquide et, par conséquent, il faut régler l'arrivée de nouvelles dissolutions de sel et forcer la couche inférieure plus lourde à déborder par une fente qui est disposée à proximité du diaphragme et s'étend sur toute la largeur de celui-ci et derrière laquelle se trouve un barrage, de sorte que la séparation des deux dissolutions est assurée par l'enlèvement et le renouvellement continuel de la couche inférieure. Pour obtenir des états stationnaires, il faut régler l'admission du sel et la force du courant de manière telle, qu'après une première formation des couches des ions de chlore se dirigent vers l'anode en quantité exactement correspondante à celle des ions qui sont déchargés à l'anode. Pour faciliter encore la formation des couches, la couche inférieure peut au besoin être mise en contact avec du sel solide pour rester constamment saturée. Pour faciliter l'action séparative par formation et par renouvellement de couches, on emploie un nouveau diaphragme approprié qui, en dehors de beaucoup d'autres

avantages, offre la propriété de s'adapter bien à la cathode, en ayant une perméabilité exactement réglable, de sorte que la séparation est facilitée non seulement par la formation de couches, mais aussi par la pression hydrostatique intérieure, tandis que le contact est constamment maintenu et l'écoulement de la liqueur de sodium reste assuré en raison du fait que la liqueur qui s'écoule, mouille de nouveau la cathode.

D'autres inventeurs, par exemple Hargreave-Bird, ont déjà placé la cathode directement en dessous du diaphragme, mais ils n'ont pas employé des diaphragmes flexibles, d'où il résultait que la cathode était détachée du diaphragme par le dégagement d'hydrogène ; le contact a été dérangé, la liqueur passée était évaporée et précipitait du sodium qu'il fallait enlever par de la vapeur ou par un courant d'acide carbonique et de vapeur, néanmoins la liqueur restait encore longtemps en contact avec la cathode et le diaphragme, retournait par diffusion à l'anode et diminuait le rendement.

La nouvelle disposition fait disparaître tous ces inconvénients ; le retour encore possible de la liqueur vers le haut, par suite de diffusion, est rendu inoffensif, par le fait que précisément la couche de liquide dans laquelle seule la liqueur peut retourner par diffusion, est constamment enlevée et renouvelée, et que la disposition de l'écoulement exclut une stagnation prolongée de la dissolution passée par le diaphragme ; le contact est constamment maintenu invariable, la flexibilité du diaphragme empêche la cathode de se détacher, etc.

On a aussi essayé à plusieurs reprises, de séparer les dissolutions aux anodes et à la cathode, par la formation de couches qui restaient en communication par des tuyaux ou par d'autres dispositions et devaient ainsi se confondre sans se mélanger (voir par exemple le brevet allemand n° 87.676 du 25 avril 1894). Mais tous les moyens de séparation proposés restaient stériles, soit que les voies de communication étaient trop étroites pour assurer une communication suffisante, soit qu'elles étaient trop larges pour empêcher la diffusion. Dans la prié qui, en dehors de beaucoup de beaucoup d'autres nouvelle disposition, la couche de séparation est au contraire forcée de se mouvoir et de se renouveler entièrement et on ne lui demande pas l'impossible de chercher son chemin par une ouverture étroite sur un point déterminé ; elle est, au contraire, obligée de passer par une fente, dont la largeur est égale à la sienne et qu'elle rencontre directement. Malgré cette longue ouverture, la diffusion en arrière par la fente devient impossible, puisque celle-ci n'établit aucun contact avec d'autres couches, la couche qui s'écoule passant sur un barrage contre lequel elle descend.

Une diffusion en arrière sur ce même parcours est absolument impossible. Le barrage offre encore l'avantage que le niveau à l'intérieur peut être maintenu constant.

Pour augmenter la conductibilité de la dissolution et pour faciliter ainsi le passage du courant, la dissolution peut aussi être chauffée par un tuyau de chauffage non représenté au dessin.

On a déjà souvent essayé d'obtenir la séparation des produits d'anode et de cathode, par une arrivée constante de dissolution. Une telle disposition a été proposée par exemple par Hulin. En outre, on a essayé de séparer les produits d'anode et de cathode, par des couches fixes de liquide (voir W. Bein « Procédé pour l'électrolyse de sels alcalins »). Mais tous ces essais sont restés sans résultats. D'après la première méthode de séparation, le volume de la dissolution amené était beaucoup trop faible pour que cette arrivée de dissolution ait pu réellement produire une séparation des produits d'anode et de cathode, si on ne voulait par obtenir comme produit de l'électrolyse, des dissolutions étendues à l'excès. Dans la seconde méthode de séparation par des couches fixes de liquide, ces couches devraient être très longues pour faire réaliser une séparation suffisante et, par conséquent, elles offriraient une trop grande résistance.

La nouvelle disposition fait seule obtenir la séparation par des petits volumes de liquide, parce que cette couche séparante de liquide est mince, se renouvelle spontanément sous l'effet de l'électrolyse et est forcé de former une couche très nette de séparation. Cette disposition rend seule possible la séparation complète des produits d'anode et de cathode, en faisant en même temps obtenir des liqueurs de soude relativement concentrées, savoir des dissolutions de 10 à 20 p. o/o.

Le dessin annexé représente l'appareil qui sert à l'application du nouveau procédé ci-après décrit.

La figure 1 représente une coupe longitudinale.

La figure 2 représente une coupe transversale correspondante, et

La figure 3 représente une coupe longitudinale d'une autre forme de construction.

L'appareil consiste en une cloche 11 fermée en bas par un diaphragme 1, 2. Le diaphragme repose sur un treillis en fil de fer ou de nickel 3 qui sert d'électrode négative. La cloche entière 11 est entourée d'un récipient 10. A l'intérieur de la cloche se trouve l'anode 8 en platine ou en charbon, disposée parallèlement au treillis cathodique 3, à une faible distance de celui-ci.

Pour rendre possible une séparation parfaite des produits de l'électrolyse (liqueur de soude et chlore), la

disposition suivante a été choisie : la cloche est chargée de l'électrolyte à une hauteur déterminée, tandis que le récipient 10 reste d'abord vide. Le diaphragme étant perméable aux liquides, la dissolution de sel de cuisine arrive à la cathode et y forme de la liqueur de soude. L'orifice d'écoulement 13 pour la liqueur est disposé de manière que le liquide est retenu dans le récipient extérieur 10, à une hauteur telle qu'il mouille juste le treillis cathodique. Pour assurer l'échappement facile des bulles d'hydrogène qui se forment par suite de

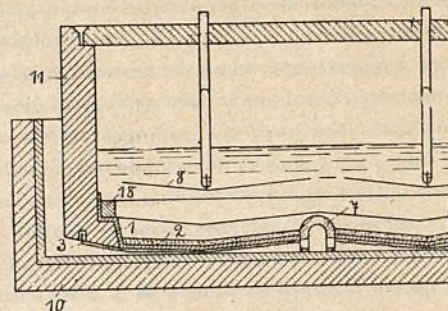


Fig. 2

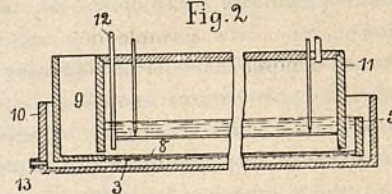
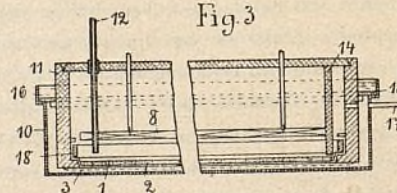


Fig. 3



l'électrolyse, on applique une disposition appropriée en donnant, par exemple, au treillis cathodique une forme bombée (fig. 1) et en le faisant toucher à des rigoles imperméables 7 qui laissent facilement sortir les bulles d'hydrogène qui se forment, ou le treillis cathodique plat ou ondulé est placé à une faible inclinaison dans l'appareil ; une inclinaison de $1/20$ suffit pour laisser facilement échapper les bulles d'hydrogène. Mais le bon fonctionnement de cette disposition ne pouvait être assuré que par le choix judicieux de diaphragmes appropriés. Il fallait créer des diaphragmes dont la perméabilité aux liquides peut être réglée exactement, sans qu'ils n'opposent au courant une grande résistance, et qui épousent bien les formes de la cathode. Tous les diaphragmes solides, tels que corindon, ciment, carton d'amiante, etc., ne conviennent pas pour cet

emploi. Les diaphragmes pulvérulents ne conviennent également pas, puisqu'on ne peut pas les mouler, et parce qu'ils ne sont pas constants.

Mais, l'auteur de l'invention est arrivé au résultat voulu, en couvrant le treillis cathodique en fil métallique, d'une simple toile d'amiante 1 (fig. 1) telle qu'on la trouve dans le commerce, et en couvrant cette toile d'amiante d'un diaphragme pulvérulent spécial 2 (fig. 1). Les diaphragmes pulvérulents connus sont inapplicables aux surfaces inclinées, parce que la poudre descend bientôt ; de plus, ils présentent le défaut de s'agglomérer et de devenir bientôt imperméables ; pour cette dernière raison, on ne peut même pas les utiliser en combinaison avec des nervures fixes. Mais ces deux défauts ont été supprimés à la fois, en formant une masse de diaphragme avec des mélanges de poudres insolubles, par exemple avec du sulfate de baryum, de l'alumine, etc., et de fibres d'amiante, dont on forme dans des dissolutions de sel de cuisine, une masse plastique, mais tenace et consistante. De tels mélanges de poudres appropriées et de fibres d'amiante, peuvent être préparés très vite et avec facilité. Tandis qu'en effet le sulfate de baryum par exemple demanderait plusieurs heures pour se déposer sous forme de limon, un mélange de sulfate de baryum pulvérisé et de fibres d'amiante, suspendu dans une dissolution de sel de cuisine à 20 p. o/o, se précipite en quelques minutes. Ce précipité qui possède d'abord la consistance d'un limon tenace, peut être séché avec facilité et prendre n'importe quelle forme voulue, qu'il conserve lors de son emploi ultérieur, même en séjournant longtemps dans des liquides.

Ces diaphragmes sont excessivement résistants ; ils se conservent pendant des mois et des années et, au contraire des diaphragmes pulvérulents, on peut les remplacer ou les renouveler rapidement et avec facilité. On n'a qu'à enlever la couche de fibres d'amiante et de poudre et la remplacer par une nouvelle, ce qui peut être fait en quelques minutes, ou on sort la toile d'amiante, on en met une autre à la place et on rétablit le diaphragme. Cette opération ne demande que quelques minutes. A l'air, ces diaphragmes se dessèchent parfaitement au bout de quelque temps et ils durcissent, mais ils reprennent leur élasticité et leur perméabilité primitives quand on les fait séjourner un peu de temps dans l'eau ou dans une dissolution.

En variant les proportions du mélange de fibres d'amiante et de sulfate de baryum pulvérisé ou d'alumine, ainsi que l'épaisseur des diaphragmes, on peut régler à volonté la perméabilité de ces diaphragmes. Pour obtenir des liqueurs de 8 à 13 o/o, on emploie,

en général, par 100 mètres carrés de surface de fond, 190 grammes de sulfate de baryum avec 3 à 6 grammes de fibres d'amiante. Pour obtenir des liqueurs de 13 à 18 o/o, on emploie 275 grammes de sulfate de baryum avec 8 à 10 grammes de fibres d'amiante et pour obtenir des liqueurs encore plus concentrées, on emploie 350 grammes de sulfate de baryum avec 15 grammes de fibres d'amiante.

Lors de l'électrolyse dans l'appareil décrit, il se forme dans le récipient 10, de la liqueur de soude, tandis que les ions de chlore se dirigent vers l'anode, y sont déchargés et s'échappent sous forme de chlore gazeux. L'arrivée de nouvelles quantités de dissolution a lieu par le tuyau d'admission 12, qui descend près du diaphragme. Pendant l'électrolyse, les couches supérieures de la dissolution s'appauvrissent donc en sel, tandis que le poids spécifique des couches inférieures augmente et en raison des différences des poids spécifiques, il se forme, directement au-dessus du diaphragme, une couche de séparation très nette. Pour faciliter encore la formation des couches, on peut appliquer à la cloche 11, une chambre ou une poche 9 en matière imperméable (fig. 2) que l'on charge de sel de cuisine solide, afin que la couche de liquide directement voisine du diaphragme, soit constamment saturée de sel de cuisine et que son plus grand poids spécifique soit maintenu.

Cette mesure se recommande particulièrement quand, en vue de l'obtention de liqueurs très concentrées, l'arrivée de la dissolution est très ralentie, car, dans ce cas il se produit facilement un trop grand appauvrissement en sel.

Mais la dissolution n'arrive pas à la cathode exclusivement par le diaphragme, elle est au contraire obligée encore de déborder sur un barrage 5 (fig. 2) pour mouiller aussi la cathode par-dessous. A la place du barrage 5, on peut aussi disposer une cloison 14 (fig. 3) qui possède, à une hauteur convenable, un orifice de sortie. Par cette disposition, on compense d'une part les irrégularités de l'admission ou de la perméabilité du diaphragme, et d'autre part, ce qui est le point le plus important, la disposition offre encore le grand avantage suivant : par suite du déplacement des ions OH vers l'anode ou par suite d'un fonctionnement imparfait du diaphragme, un peu de liqueur de soude peut parvenir dans la couche inférieure du liquide et l'électrolyse ultérieure peut la transformer avec le chlore en hypochlorite de soude, qui causerait des troubles et diminuerait le rendement. Or, la dissolution dans la cloche étant continuellement forcée de déborder sur le barrage, toute trace de liqueur de soude passant par

diffusion dans la cloche, est entraînée, puisque les dispositions particulières assurent précisément le débordement des couches inférieures directement voisines du diaphragme.

Comme il est dit plus haut, le liquide doit se trouver dans le récipient extérieur à une hauteur telle, qu'il mouille juste le treillis cathodique. Mais ceci n'est pas indispensable et le niveau du liquide peut être plus bas si le treillis cathodique est continuellement mouillé par le liquide qui passe par le diaphragme et par celui qui déborde le barrage 5. (Pour plus de clarté, l'écartement entre le barrage 5 et la cloche 11 est représenté plus grand dans la figure 2 qu'il ne l'est en réalité ; en pratique cet écartement doit être aussi étroit que possible pour éviter une diffusion.)

L'appareil a été essayé par plusieurs électrolyses ininterrompues de six semaines chacune, et pendant toute la durée de l'électrolyse, son rendement moyen à une tension de 4 à 5 volts était de la liqueur de soude à 12 p. o/o avec un rendement de 90 à 95 o/o, rarement de 85 à 90 p. o/o du rendement théorique, tandis qu'on obtenait en même temps du chlore à 99 o/o, c'est-à-dire du chlore chimiquement pur en pratique.

L'obtention de liqueurs de soude de 10 à 15 o/o et même de liqueurs plus concentrées, n'offre aucune difficulté. Un appareil dont le treillis cathodique présente une surface d'un mètre carré fonctionne à une tension de 4 à 5 volts et à une température de 60° C. avec une force de courant d'environ 600 ampères.

Quant à la construction des appareils, on peut y employer des matières différentes. On peut les composer de plaques de verre, de verre armé ou de faïence, qu'on insère dans du ciment ou dans de l'asphalte, comme la figure 1 l'indique par exemple, ou on peut les composer de plaques de ciment armé ou de plaques de pierre.

Aux petits appareils (jusqu'à 100 ampères) il est utile de fixer la toile d'amiante à la cloche. La cloche entière avec le diaphragme peut alors être posée sur un treillis métallique ondulé, dont la forme correspond à celle du récipient extérieur 10 ; ce treillis repose sur le fond du récipient 10 et offre une résistance suffisante. Le récipient 10 sera utilement construit en tôle de fer et sert alors directement à l'adduction du courant au treillis cathodique.

Aux appareils plus grands (au-dessus de 100 ampères), cette disposition n'est guère pratique, et il est préférable de réunir solidement le treillis cathodique à la cloche.

Pour qu'on puisse facilement remplacer au besoin le diaphragme, sans avoir à sortir la cloche, le couver-

cle de celle-ci peut être enlevé et la cloison 14, figure 3, peut être sortie avec facilité. La toile d'amiante n'est pas rigidement fixée à la cloche, elle est serrée à l'aide d'un cadre 18 en pierre ou autre matière appropriée et à l'aide de coins. Pour assurer l'étanchéité, on peut y utiliser au besoin une poudre insoluble.

On dépose alors sur le diaphragme, le mélange de poudre et d'amiante. Pour remplacer le diaphragme, il suffit d'enlever le couvercle, et de sortir la cloison et le cadre, pour qu'on puisse remplacer le diaphragme avec facilité en quelques minutes.

La figure 3 représente un appareil dans lequel, il devient aussi possible de recueillir séparément l'hydrogène. A cet effet, un bout 15 est posé à jonction étanche, sur une saillie circonférentielle de la cloche et sur le bord du récipient extérieur 10. La jonction étanche peut encore être facilitée par une couche de liquide 16. La pression sous laquelle l'hydrogène sort par la tubulure 17, peut être réglée avec facilité par le réglage du niveau de l'écoulement par la sortie 13.

L'hydrogène peut être recueilli comme tel ; ou, en le combinant avec le chlore simultanément recueilli dans un brûleur ressemblant au chalumeau à gaz fulminant, on obtient directement de l'acide chlorhydrique chimiquement pur.

Afin que l'hydrogène soit entièrement débarrassé des petites bulles entraînées de liqueur de soude, il faut naturellement le faire passer par une longue conduite ou le diriger sur des corps à grande surface avant de l'amener au chlore.

375.921. — Procédé et dispositif pour la préparation des amides des acides gras supérieurs,

CHEMISCHE WERKE HANSA

Comme on le sait, les amides des acides gras supérieurs se forment en chauffant les sels ammoniacaux de ces derniers dans un autoclave. A ce procédé sont toutefois inhérents divers inconvénients qui en rendent impossible la réalisation économique. D'une part les sels ammoniacaux des acides gras supérieurs sont très difficiles à préparer, d'autre part l'eau qui se forme pendant la réaction dans l'autoclave a pour effet, dans le procédé mentionné, de dissocier les amides déjà formés. Comme en outre, l'eau de réaction reste dans l'autoclave, elle gêne pendant toute la durée de l'opération en particulier en exerçant, par suite du chauffage nécessaire, une pression de 25 à 30 atmosphères qui, au début du chauffage des sels ammoniacaux des acides gras, est encore augmentée par la pression de l'am-

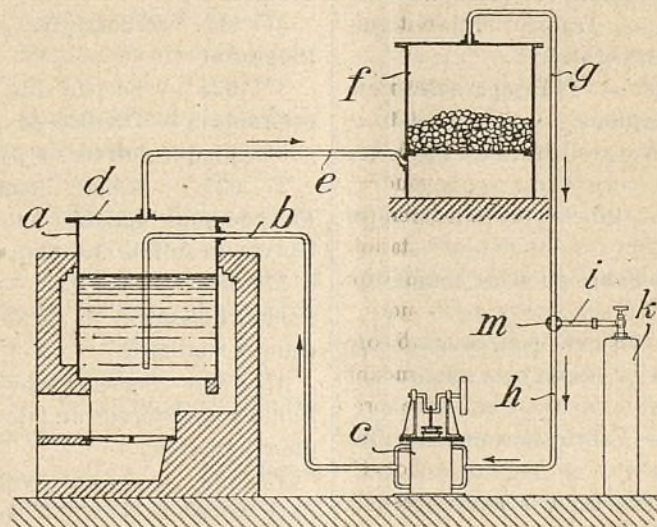
moniac qui se sépare, de sorte que, pour la mise en pratique du procédé, un appareil très robuste est nécessaire.

Ces inconvénients sont évités par le présent procédé, grâce auquel la préparation d'amides des acides gras supérieurs de grande valeur technique est réalisée d'une façon extrêmement économique.

Le procédé consiste à traiter les acides gras supérieurs à travailler par de l'ammoniac gazeux avec chauffage en vase clos sous pression réglable.

Le dessin annexé représente schématiquement une forme d'exécution d'un dispositif réalisant le procédé.

Le dispositif comprend un vase clos *a* susceptible d'être chauffé, par exemple un autoclave qui est relié, d'une part, par une conduite *b* descendant jusque tout près de son fond, avec une pompe de circulation *c*, d'autre part, par une conduite *e* débouchant dans son couvercle *d* avec un appareil dessiccateur *f*. L'espace interne de l'appareil dessiccateur *f* communique par une conduite *g* avec la conduite d'aspiration *h* de la pompe *c* et avec la conduite de branchement *i* d'un réservoir à ammoniac *k*. Au point de croisement des conduites *g*, *h* et *i*, est avantageusement installé un robinet à trois voies *m*.



Le fonctionnement est le suivant :

Le vase à réaction susceptible d'être chauffé *a* est chargé d'une certaine quantité d'un acide gras supérieur, par exemple d'acide stéarique, et chauffé à la température voulue. Puis du réservoir *k*, qui contient de l'ammoniac sous forme liquide, par les conduites *i*, *h* et *b*, avec mise en fonctionnement simultanée de la pompe *c*, du gaz ammoniac desséché est introduit dans la charge du vase *a*. L'ammoniac en excès monte dans l'acide gras fondu en entraînant l'eau de réaction formée, et arrive avec celle-ci par la conduite *e* dans l'appareil dessiccateur *f* où il est débarrassé de l'eau entraînée par des matières appropriées, par exemple de la chaux vive. L'ammoniac exempt d'eau revient par la conduite *g* dans la conduite d'aspiration *h* de la pompe pour être utilisé de nouveau. Le gaz ammoniac absorbé dans le vase *a* dans l'acide gras est remplacé par l'ammoniac arrivant du réservoir *k* dans la conduite *h*.

Comme il est visible sur le dessin, la pompe *c* a pour effet de faire circuler le gaz ammoniac constamment dans la direction décrite, indiquée sur le dessin

par des flèches. Le pression régnant alors dans l'ensemble du dispositif se règle d'après la pression dans le récipient d'approvisionnement *k* et peut, par chauffage ou refroidissement de ce dernier, être augmentée ou diminuée suivant le besoin.

Les avantages du procédé décrit résident en ce que l'eau de réaction est immédiatement enlevée de l'autoclave et que la pression régnant dans celui-ci est indépendante du degré de chaleur employé. Par le fait que le gaz ammoniac se meut en cycle fermé et revient toujours sec dans le vase à réaction *a*, il est complètement utilisé, de sorte que le procédé devient extrêmement économique.

L'appareil décrit peut aussi être appliqué à la réalisation d'autres procédés chimiques dans lesquels il s'agit de faire réagir directement des gaz en cycle fermé sur les matières à traiter sans qu'il se produise une pression plus élevée que celle qui règne dans le réservoir à gaz.

- 376.339. — Schroetter. — Procédé pour faire détoner les charges de poudres pyroxyliées humides.
- 376.340. — Schroetter. — Procédé pour la préparation d'explosifs.
- 377.341. — Koch. — Procédé pour la production du camphène.
- 377.325. — Hanauer. — Procédé de fabrication des produits celluloses de tous genres.
- 377.382. — Farbenfabriken. — Production de dérivés oxyalcoylés de la xanthine ou de ses homologues.
- 377.381. — Farbenfabriken. — Nouvelles matières colorantes monoazoïques teignant sur mordant.
- 377.262. — Dreyman. — Transformation d'huiles siccatives en huiles non siccatives.
- 377.273. — Dumouchel. — Diffuseur défécateur continu pour toutes applications.
- 377.274. — Benoit. — Appareil destiné à filtrer les liquides.
- 377.259. — Rathburs. — Pince pour la tension du cuir.
- 377.267. — Debant. — Fabrication de feuilles de gélatine.
- 377.257. — Raky. — Procédé pour agglomérer sous forme de briquettes les déchets de minerais et autres matières analogues.
- 377.307. — Trenail. — Fabrication de chevilles en bois créosotées à refus.
- 377.442. — Bender. — Obtention à hautes températures de combinaisons oxygénées.
- 377.429. — Steinau. — Blanc de lithophone résistant à l'action de la lumière et de l'air.
- 377.513. — Hermie. — Pâte devant empêcher l'humidité et le salpêtre de pénétrer dans les murs.
- 377.533. — Badische Anilin. — Colorants finement divisés.
- 377.538. — Ditmar. — Factice perfectionné et son procédé de fabrication.
- 377.540. — Farbwerke. — Fabrication de matières colorantes brunes formant cuve.
- 377.425. — Diamanti. — Fabrication de la nitro-cellulose.
- 377.509. — Ermel. — Fabrication des explosifs à base de nitrates.
- 377.628. — Riché. — Epuration des gaz.
- 377.631. — Platel. — Filtre à vins et autres liquides.
- 377.646. — Pope. — Extraction des sous-produits du bois.
- 377.557. — Wagner. — Procédé destiné à faciliter la pénétration de la chaleur.
- 376.987. — Davidson (F. S.) et Burra (W. P.). — Procédé d'extraction des huiles essentielles du houblon.
- 377.197. — Procédé pour la désodorisation et le dessoufrage des huiles minérales.
- 377.010. — Lederer (L.). — Procédé pour la fabrication des substances ressemblant au celluloïd.
- 376.972. — Aitken (H.-W.) et Nackie (W.). — Appareil à séparer les liquides des vapeurs.
- 376.978. — Heinz (J.-H.). — Système perfectionné de filtrage.
- 377.134. — Reichling (R.). — Système de filtre composé.
- 377.117. — Thorer (N.). — Dispositif pour teindre les peaux.
- 377.024. — Société dite Manufacture de matières colorantes. — Procédé de préparation d'une leucogalloycyanique dérivée du pyrogallol.
- 377.027. — Société Chemische Fabrik Buikau. — Procédé pour régénérer l'acide chromique par l'électrolyse du sulfate chromique.
- 377.086. — Barr (J.). — Perfectionnements dans le blanchissage de la farine fossile et d'autres substances similaires.
- 377.130. — Société Farbwerke vorm Meister Lucius Buning. — Procédé de fabrication de la 4-antipyril-diméthylamine.
- 377.189. — Société Westdeutsche Thomasphosphat Werke Gesellschaft Mit Beschänkter Haftung. — Procédé de fabrication des composés oxygénés de l'azote.
- 377.008. — Labourel (Mlle G.). — Pâte pour nettoyer et faire briller les poêles, cuisinières.
- 377.039. — Decorce (L.-L.). — Glaçage prospecteur solide et ininflammable pour papiers, cartons, étoffes, etc.
- 377.088. — Perrier (G.). — Procédé de déodorisation des hydrocarbures.
- 377.103. — Purstenhoff (J. A.). — Explosif de sûreté.
- 376.986. — Davidson (F. S.) et Bura (W. P.). — Appareil d'extraction des huiles essentielles du houblon.
- 376.490. — Rømer (F. W.) et Von Lom (G.). — Perfectionnements dans les machines à battre le caoutchouc.
- 376.496. — Hallet (A.), Sabbattier (G.) et Senderens (J.-B.). — Procédé d'épuration et de désodorisation des huiles de pétrole, essences, éthers, benzines, huiles de schistes de résines et produits similaires.

376.655. — Andersson (A. E.) — Séparateur d'huiles.

376.671. — Planckh (R.) — Appareil de chauffage et de distillation.

376.425. — Daltroff. — Mode et fabrication de produits de savonnerie et de parfumerie à base de menthol.

376.269. — Rouxville. — Fabrication d'un produit à base de cellulose.

376.399. — Pascal. — Procédé pour rendre le celluloïd incombustible et non inflammable.

376.448. — Rochefort. — Régénération du caoutchouc manufacturé.

376.326. — Reichluig — Epuration de l'eau.

376.352. — Barbet. — Distillation destiné à faire des eaux-de-vie fines.

376.391. — Boby. — Epuration chimique de la filtration de l'eau et autres liquides en proportions déterminées.

376.332. — Acheson. — Desintégration de corps amorphes.

376.426. — Morel. — Procédé permettant la deshydratation des substances ne pouvant supporter sans altération l'action de la chaleur.

376.057. — Gosselin. — Ozoneur.

376.065. — Boucquoy — Dissolution de cellulose par un sel de cuivre quelconque

376.095. — Badische Anilin. — Production d'indoxyle et de ses homologues analogues et dérivés.

376.262. — Bemberg. — Fabrication du formiate de cellulose.

376.058. — Plounis. — Peinture résistance aux influences atmosphériques.

376.084. — Henry. — Préparation de matières colorantes avivées et virées.

376.135. — Farbenfabriken. — Nouvel acide chloroaminophénol-sulfonique.

376.206. — Chemische Industrie. — Combinaisons hydrosulfitées stables applicables au rongage des couleurs.

376.122. — De Grousseau. — Saponification des corps gras à l'état globulaire par les carbonates alcalins et ses applications.

376.151. — Carroll. — Appareil pour la distillation et le traitement des spiritueux.

376.244. — Usina. — Fabrication des courroies en cuir pour transmission des harnais, etc.

376.248. — Dada et Fuchs. — Procédé pour l'imprégnation des bois.

375.792. — Gaillot. — Transformation de l'azote de la tourbe en ammoniacque.

BREVETS ALLEMANDS

Analysés par M. J. DESALME

180.947. — Procédé de transformation de photocopies aux sels cobaltiques en images à sels de manganèse

Par NEU PHOTOGRAPHISCHE GESELLSCHAFT
à Steglitz, près Berlin.

Le virage des photocopies au cobalt présente des difficultés qu'il est facile de surmonter en employant le procédé suivant :

Les épreuves sont plongées dans un bain d'acétate de manganèse, ou d'un autre sel manganéux, additionné d'acétate alcalin, acétate de soude par exemple

L'image se transforme en image manganésienne qui est ensuite plongée dans un bain colorant formé au moyen d'amines oxydables ou de leurs sels ou de leurs dérivés, suivant la méthode bien connue.

Ces deux opérations (virage du cobalt en sel de manganèse, puis oxydation du bain organique par le sel de manganèse) peuvent être réunies en une seule en additionnant le bain de sel manganéux de la dissolution destinée à développer la coloration et l'on obtient ainsi un véritable bain de virage pour images au cobalt.

181.192. — Préparation d'un substitut d'huile de lin

Par Auguste WILKENING, à Hanovre.

Ce substitut est obtenu en mélangeant 25 parties d'huile verte à savon, 17 parties de vernis d'ambre, 3 parties de siccatif; puis en cuisant ce mélange.

181.727. — Procédé de déchaulage des peaux

Par Arthur WEINSCHENK, à Mainz.

Lorsque l'on enlève les dépilants chaux ou sulfure de sodium) au moyen d'acides organiques, par exemple l'acide acétique ou l'acide lactique, il se produit un gonflement de la peau.

Cet inconvénient peut être évité lorsque l'on ajoute aux sels de chaux d'acides monocarboxylés solubles dans l'eau, ainsi formés, de la pyridine ou les homologues de la pyridine ou de la série quinoléique en quantité telle que le papier méthylorange ne rougisce plus.

On obtient ainsi facilement un bain d'un degré d'acidité tel que le gonflement ne se produit plus.

182.454. — Procédé de préparation de sels de bases organiques colorantes solubles dans l'eau, dans les graisses et dans les huiles.

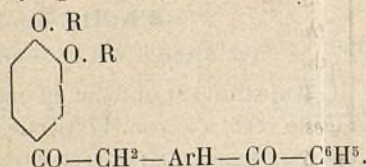
Par FARBERWERKE VORM. MEISTER LUCIUS et BRUNING, à Höchst-a. — Mein.

Dans ce procédé on prépare d'abord les oléates ou sels des acides gras des bases colorantes, par exemple les oléates de violet méthyle 6 B, de bleu Victoria, de Rhodamine, etc., puis on les incorpore dans une solution de sel alcalin de l'acide benzylaminesulfonique ou de ses homologues (benzyltoluidine, benzylxyldine sulfonique). La solution obtenue peut être étendue d'eau mais peut aussi se mélanger avec les huiles, les graisses et les vernis.

183.598. — Préparation d'éther benzoyl-amidoacétopyrocatéchique.

Par FARBEN FABRIKEN VORM. FRIED BAYER, à Elberfeld.

On obtient une pyrocatéchine substituée par un reste acide hippurique lorsque l'on fait agir le chlorure d'hyppuryle non pas sur la pyrocatéchine elle-même, mais sur l'éther pyrocatéchique et cela en présence de chlorure d'aluminium on obtient le produit de condensation suivant, dans lequel R est un radical alkyl, (éthyle par exemple) :



Ce produit présente de l'importance en ce qu'il est une matière intermédiaire servant à la préparation de produits thérapeutiques. On met en suspension 60 p. de chlorure d'acide hyppurique dans 300 p. de sulfure de carbone, on ajoute 40 p. de chlorure d'aluminium finement divisé; le mélange fond et on élimine le sulfure de carbone, en le coulant, puis on ajoute au résidu 50 p. de vétratol et l'on chauffe 10 à 15 heures en montant progressivement jusqu'à 80-110°; après refroidissement on ajoute de l'eau et l'on élimine le vétratol non transformé par entraînement à la vapeur d'eau. Le résidu est traité à l'éther; il reste une partie du produit cherché sous forme de poudre blanche que l'on filtre.

La solution étherée est lavée à l'eau, séchée et l'éther distillé. Dans le résidu cristallise le N. Benzoylaminoacétovératrol, aiguilles vermicellées fondant à 155°.

186.738. — Préparation de chlorure de baryum au moyen de sulfate de baryum.

Par RUD HEINZ, à Hannover.

Le chlorure de baryum peut-être préparé au moyen du sulfure de baryum et du chlorure de magnésium (résidu de l'industrie des sels de potassium) avec production de magnésie pure, en chauffant le sulfure de baryum et le chlorure de magnésium en solution aqueuse, à l'autoclave sous pression.

Le sulfure de baryum brut est obtenu à l'état de masse gris-noirâtre par réduction à haute température du sulfate de baryte (spath pesant) avec du charbon. La décomposition du sulfure par une solution aqueuse de MgCl_2 a déjà lieu à froid avec production de BaCl_2 et de magnésie; cette dernière se trouve colorée en gris foncé par les impuretés du sulfure et est sans valeur. Au contraire lorsque l'on chauffe sous pression à l'autoclave, on obtient du chlorure de baryum et la magnésie sous la forme volumineuse et blanche.

186.263. — Préparation d'un produit de condensation au moyen de formaldéhyde et de goudron de bois.

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

Modification de la patente 184.269 consistant à chauffer sous pression réduite le mélange formaldéhyde et goudron. Par exemple : on chauffe dans une marmite à agitateur, à une température d'environ 115° un mélange de 6 k. de goudron de bois et 1 k. 600 de paraformaldéhyde, sous une pression de 100 à 200 mm. de mercure. Il distille à 70° l'eau contenue dans le goudron, puis on maintient 2 ou 3 heures la température à 110°. Par refroidissement on obtient, avec un rendement de 90 0/0 une masse brunâtre solide employable sous forme de poudre en dermatologie. Le produit est plus soluble dans l'acétone, le chloroforme et les alcalis, que celui du brevet principal.

Le directeur gérant : Bernard TIGNOL.

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

COMPTE RENDU DES SOCIÉTÉS SAVANTES

FRANÇAISES ET ÉTRANGÈRES

Académie des sciences. — Séance du 1^{er} juillet 1907. — Présidence de M. A. Chauveau.

Sur l'hydrogénation directe des anhydrides d'acides forméniques, note de MM. Paul Sabatier et A. Mailhe. Les auteurs ont appliqué aux anhydrides forméniques la méthode générale d'hydrogénation par le nickel divisé.

L'anhydride acétique se scinde en une molécule d'acide acétique et une molécule d'aldéhyde; cette dernière s'hydrogène en alcool éthylique qui s'éthérifie partiellement en acétate d'éthyle au contact des vapeurs d'acide acétique.

Les autres anhydrides : propionique, butanoïque, méthylpropanoïque, méthylbutanoïque, ont donné des résultats analogues.

L'hydrogénation par le cuivre vers 200-210° conduit à des résultats identiques, mais avec une activité plus faible.

Sur la synthèse de l'alcool isoamylique secondaire, par M. Louis Henry.

L'auteur, en faisant réagir l'oxyde d'isobutylène $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$ en solution étherée, a obtenu contre toute prévision l'alcool amylique secondaire, ce qui implique dans cette réaction l'isomérisation, au moins théorique, de cet oxyde en aldéhyde isobutyrique.

A noter que ce même oxyde se transforme instantanément en glycol isobutylénique $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})-\text{CH}_2\text{OH}$ sous l'influence de l'eau et d'une trace d'acide sulfurique.

MM. Leduc et Labrouste envoient une note *sur l'électrolyse de solutions très étendues d'azotate et d'oxyde d'argent*, d'où il ressort comme conclusion que l'argent libéré par électrolyse, sous un voltage suffisant, se conduit comme un métal alcalin, c'est-à-dire réagit sur l'eau en donnant un oxyde qui se dissout en totalité ou en partie à l'état d'oxyde basique, probablement AgOH.

MM. Jungfleisch et Godchot présentent une note *sur l'acide diglycolique et ses dérivés* $\text{CO}_2\text{H}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$.

M. Haller présente les notes suivantes :

1° De MM. Blaise et Maire *sur les synthèses au moyen des dérivés organo-métalliques mixtes du zinc et les cétones non saturées $\alpha\beta$ acycliques*, où les auteurs montrent que l'emploi des dérivés organo-métalliques mixtes du zinc constitue, dans ce cas, de bonnes méthodes de préparation et présente un grand caractère de généralité;

2° De M. Blanc *sur l'action de quelques éthers γ et δ bromés sur les éthers cyanacétique, malonique et méthylmalonique et la formation d'acides cyclopropane-carboniques*.

Séance du 8^{er} juillet. — Présidence de M. A. Chauveau.

M. Haller présente les notes suivantes :

De M. C. Marie *sur l'oxydation électrolytique du platine*, dans laquelle l'auteur montre que, contrairement à l'opinion généralement admise, le platine, même en lame, est susceptible de s'oxyder facilement sous l'influence du courant continu.

De M. Paul Woog *sur l'oxydation directe du toluène par catalyse*, dans laquelle l'auteur étudie l'action de différents oxydes

métalliques, à diverses températures, sur un mélange d'air et de toluène.

De M. H. Gault *sur une nouvelle méthode de préparation des aminoalcools à fonction alcoolique primaire*, consistant à réduire, par la méthode Boucault et Blanc, les amionéthers à fonction amine secondaire et surtout tertiaire.

De M. R. Dionneau *sur les dérivés asymétriques de l'hexane-diol 1,6 et le glycol heptaméthyllénique*.

De M. A. Richard, relative à l'action des dérivés halogénés des acétones sur quelques amines aromatiques.

M. Armand Gautier présente une note de M. A. Barbieri *sur l'analyse immédiate du jaune d'œuf*, dans laquelle l'auteur, comme conclusions, fait prévoir que, sous le nom de lécithine, on a probablement désigné un mélange de quelques-uns des principes préexistants du jaune d'œuf et que l'auteur a isolés : 1° la tristéarine et la trioléine; 2° l'ovine, substance azotée, sulfurée, riche en phosphore qui se rapproche de l'ancienne cérébrine de Gobley; 3° la cholestérine; 4° du soufre cristallisé dont l'origine reste douteuse.

Séance du 16 juillet. — Présidence de M. A. Chauveau.

M. Haller annonce la mort de sir W. H. Perkin, membre de la Société royale de Londres, auteur de la mauvéine, la première matière colorante dérivée du goudron de houille.

De M. Louis Henry une communication *sur la stabilité structurale de l'oxyde d'éthylène*.

M. Haller présente la série de notes suivantes :

1° De M. C. Chabrie *sur l'obtention des températures élevées dans les recherches de laboratoire*, où l'auteur préconise l'emploi de l'aluminothermie (combustion de l'aluminium en poudre, plus ou moins mélangé de magnésium, par l'oxyde de fer);

2° De MM. Whal et A. Meyer *sur l'hexahydrobenzoylacétate d'éthyle*;

3° De M. Favrel *sur l'action des chlorures diazoïques sur les éthers acétylacétiques chlorés*, conduisant aux hydrazones 3 des éthers chloro-1-butanedione-2,3-oïques;

4° Une note de M. R. Fosse *sur le triphénylcarbinol et l'action des acides malonique et cyanacétique sur ce corps*;

5° Une note de M. Alexandre Leys *sur la recherche des graisses étrangères dans le saindoux*, consistant à extraire les glycérides concrets privés d'oléine (au moyen d'acide acétique cristallisable tenant en solution de l'acétate mercurique) et en caractérisant les constantes physiques;

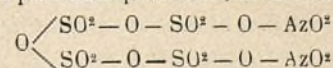
6° Une note de MM. E. Charabot et Laloue *sur le partage des principes odorants dans la plante*.

M. Ditte présente une note de M. Paul Lebeau *sur l'analyse de l'hexafluorure de sélénium*.

Séance du 22 juillet 1907. — Présidence de M. A. Chauveau.

M. Arm. Gautier communique une note de MM. A. Pictet et G. Karl *sur un anhydride mixte de l'acide sulfurique et de l'acide azotique*.

En dissolvant l'anhydride azotique dans l'anhydride sulfurique, on obtient un produit possédant probablement la constitution :



M. Haller présente les notes suivantes :

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

De MM. Barbier et Grignard *sur l'acide menthane dicarbonique 1,8 et sur une nouvelle cétone bicyclique*.

M. Ditté présente les notes suivantes :

De M. Binet du Jassonneix *sur les combinaisons du nickel et du cobalt avec le bore*.

De MM. Lebeau et Novitzky *sur un nouveau siliciure de platine* SiPl.

MM. E. Briner et Durand communiquent, par l'intermédiaire de M. G. Lemoine, leurs études *sur l'action de l'étincelle électrique sur le mélange azote-oxygène aux basses températures*, d'où il résulte que la fixation de l'azote s'effectue le mieux à l'état d'oxyde.

Séance du 29 juillet 1907. — Présidence de M. A. Chauveau.

De M. E. Jungfleisch une note *sur l'oxydation directe du phosphore* où l'auteur montre qu'après une légère oxydation, faite avec de l'air ou de l'oxygène à faible pression, le phosphore devient spontanément inflammable à l'air libre.

Sur quelques dérivés de la menthone, note de M. Eyvind Bødtker présentée par M. Halier, qui communique également une note de M. Klobb *sur deux nouveaux glucosides, la linarine et la pectolinarine*, extraits des feuilles du *Linaria vulgaris* (scrofulari-nées).

M. Armand Gautier présente une note de M. A. Hebert *sur la toxicité relative des sels de chrome, d'aluminium et de magnésium; comparaison avec les propriétés analogues des terres rares*; les métaux se classent ainsi par ordre de toxicité décroissante : zirconium, thorium, chrome, aluminium, cérium, lanthane, magnésium.

M. Muquenne communique une note de MM. Kayser et Marchand relative à l'influence des sels de manganèse sur les levures alcooliques.

×

Chemical Society. — Séance du 2 mai 1907. — Présidence de sir W. Ramsay.

De Sir W. Ramsay : *Action chimique de l'émanation du radium*.
1. *Action sur l'eau distillée*.

Le bromure de radium décompose l'eau en hydrogène et oxygène. Au bout de 100 heures, 1 gramme de radium produit 32 centimètres cubes d'un mélange explosif contenant un excès encore inexpliqué d'hydrogène.

L'émanation agit de même et décompose l'eau en fournissant un gaz tonnant contenant également un excès d'hydrogène.

Ch. K. Tinkler : *Recherches sur les sels perhalogénés*. L'auteur examine le spectre d'absorption ultraviolet des solutions d'iodure additionnées d'iode.

Séance du 16 mai 1907. — Présidence de M. R. Meldola.

Recherches expérimentales sur la teinture, par J. Hubner. L'auteur a déterminé quantitativement l'absorption des matières colorantes bassiques, acides et directes, par le coton, la laine et la soie à différentes températures avec addition de différentes substances au bain de teinture. Il a constaté que les fibres animales se comportent envers les couleurs comme le charbon de bois, tandis que le coton exerce une action semblable à celle du graphite.

Séparation du cadmium et du zinc à l'état de sulfure, en présence d'acide trichloracétique, par J. Fox.

Pour 100 cc. de solution, il faut employer 10 gr. d'acide trichloracétique au minimum; une quantité plus élevée n'est pas nuisible, on peut même prendre 30 gr. d'acide pour 100 cc., alors que la solution ne contient que 5 milligrammes de Cd dans 100 cc.

J. Th. Hewitt et F. Winmill : *Diodure d'arsenic*. Les auteurs ont préparé l'iodure As_2I_4 .

R. E. Slade étudie les divers procédés de réduction de la magnésie par le charbon.

Séance du 6 juin 1907. — Présidence de sir W. Ramsay.

J. C. Cain discute la constitution des combinaisons diazoïques et n'admet la forme quinoï le $H-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{Az}$ que pour les

sels de diazobenzol (chlorure).

J. H. Hewitt et N. Walker : *Dibromaminobenzol*. Par l'action du brome sur l'aminoazobenzol en solution acétique, ils ont obtenu le benzolazo-o,o-dibromaniline.

S. Smiles et P. Hilditch : *Sur le paracrésolsulfoxyde et le sulfure de paracrésol*.

Les auteurs ont obtenu le premier de ces corps en faisant agir le chlorure de thionyle sur le paracrésol en présence de chlorure d'aluminium. Par réduction du sulfoxyde on obtient le sulfure.

W. H. Perkin fr. : *Quelques recherches sur l'action oxydante de l'eau oxygénée*.

En faisant agir ce corps sur la brasiléine $C^{16}H^{10}O^2(OH)^3$, l'auteur a obtenu une substance $C^{16}H^{14}O^9$ cristallisée en aiguilles brunes.

Le benzile chauffé doucement avec un peu d'acide acétique et d'eau oxygénée a fourni, à côté de beaucoup d'azide benzoïque, une huile jaunâtre.

La phénanthrènequinone a donné de l'acide diphénylique pur.

De Ch. Ray, *sur les nitrites doubles de mercure et des métaux alcalins*.

Une molécule de sel de Hg se combine à 1, 1/2, 2, 3 et 4 molécules de sel alcalin.

×

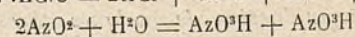
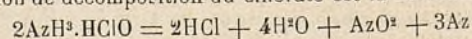
Société chimique de Rome. — Séance du 5 mai 1907. — Présidence du prof. Ampola.

Action des sels neutres sur la température de coagulation de quelques albumines, par G. Bonmartini.

Synthèse de l'éther 1.2.2 trichlor-n-propylique, par G. Cusmano, au moyen d' α -monochlorpropionaldéhyde et d'alcool allylique en mélange équimoléculaire qui est saturé d'acide chlorhydrique gazeux, etc.

Sur le chlorate et le perchlorate d'hydrazine, par R. Salvadori. Ces sels ont été préparés directement en mélangeant les acides et la base, puis évaporant dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique. Le chlorate est instable et se décompose déjà à 80° en explosant avec une violence inouïe, produisant environ trois fois plus d'effet que le fulminate de mercure.

L'équation de décomposition du chlorate est la suivante :



Le chlorate explose également au contact d'une flamme.

Le perchlorate, plus facile à préparer, forme de belles aiguilles prismatiques; il est stable jusqu'à 100°, aux environs de son point de fusion il éprouve déjà un commencement de décomposition, et aux environs de 240° il se produit une violente explosion.

Allumé au moyen d'une flamme, il brûle sans détoner.

J. D.