

REVUE DE CHIMIE INDUSTRIELLE

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

N° 171

TOME XV

MARS 1904

LES PROGRÈS DE LA SIDÉRURGIE ET LEURS CAUSES

Par BRACONNIER

A côté du carbone les aciers et les fontes contiennent d'autres éléments qui leur communiquent des propriétés différentes et dont il est nécessaire de connaître l'action : les uns tels que le phosphore, le soufre proviennent des matières premières employées, d'autres de la fabrication même, c'est le cas du silicium, venant de la sole siliceuse des fours, certains sont, au contraire, ajoutés intentionnellement en vue d'obtenir des qualités particulières, ce sont : le manganèse, le nickel, le chrome, le tungstène, le molybdène, le titane, le vanadium, le cuivre, etc ; les premiers n'existent toujours qu'en faible quantité, les seconds peuvent atteindre de très fortes proportions, leur teneur peut même dépasser celle du fer auquel ils sont alliés, quoi qu'il en soit on a conservé aux métaux ainsi constitués le nom générique d'aciers.

L'influence de ces divers éléments sur les propriétés physiques et mécaniques des aciers, l'état auquel ils se trouvent dans les produits sidérurgiques ont fait l'objet de nombreuses recherches que nous allons résumer en insistant de préférence sur celles qui ont trait aux *aciers spéciaux*, c'est-à-dire aux métaux ayant subi une addition intentionnelle d'un corps étranger.

1° *Silicium*. — On sait depuis longtemps que le silicium diminue la ductilité de l'acier et augmente sa résistance aux chocs ; l'acier au silicium est aujourd'hui employé pour la fabrication des ressorts (1) à une teneur d'environ 1 à 2 0/0, évidemment obtenue par l'addition au métal d'une certaine quantité de ferro-silicium. En chauffant ensemble au four électrique du silicium et du fer M. Lebeau a pu obtenir les trois composés suivants Si^2Fe , SiFe , SiFe^2 , les deux derniers ont été isolés par MM. Carnot et Gontal en partant du ferro-silicium industriel ; le produit attaqué à l'abri de l'air par HCl à 7 0/0 laisse un résidu attirable à l'aimant composé de SiFe avec un peu de graphite, ce SiFe au contact des alcalis se décompose en dégageant de l'hydrogène ; si le même échantillon est soumis à l'action de SO^2H^2 étendu et froid il laisse un résidu que l'on traite avec de la potasse à chaud afin de détruire le protosiliciure SiFe , la poudre restante est magnétique et répond à la formule SiFe^2 ; enfin en présence de notables quantités de manganèse il peut se former des siliciures doubles de constitution SiM^2 , M représentant la somme fer + manganèse. Il est à remarquer que l'on ne peut, ni dans les fontes ordinaires, ni dans les aciers, réussir à isoler ces composés ; il semble donc qu'ils s'y trouvent à l'état de solution solide ou de mélange homogène. Cette hypothèse trouve d'ailleurs un appui

(1) On substitue quelquefois au silicium, le tungstène.

dans le fait que la résistance électrique de ces aciers croît proportionnellement à la quantité de silicium contenu, ce qui n'aurait pas lieu si cet élément y était sous forme de combinaison.

2° *Soufre*.—Le soufre rend l'acier *rouverin*, c'est-à-dire fragile à chaud. L'attaque d'une fonte ou d'un acier par un acide produit le départ du soufre à l'état d'hydrogène sulfuré, mais certains sels métalliques, le chlorure double de cuivre et de potassium, par exemple permettent de dissoudre le fer en laissant le soufre en entier dans le résidu insoluble; en opérant ainsi MM. Carnot et Gontal ont remarqué que cette partie insoluble, quoique renfermant quelquefois du FeS, était le plus souvent constituée de CuS, cependant la même attaque opérée sur un mélange de fer et de sulfure de fer permettait bien d'isoler ce dernier, on devait donc penser que dans le métal étudié le soufre était allié à un élément autre que le fer, cet élément est le manganèse, et en effet le sulfure de manganèse est bien transformé par le réactif cupropotassique en sulfure de cuivre; la trempe ne modifie pas l'état du soufre dans l'acier.

MM. H. Le Chatelier et Ziégler dans une importante étude micrographique du sulfure de fer (1) ont élucidé tout à fait cette question; en examinant au microscope une surface polie de sulfure ils ont trouvé trois constituants:

1° Des grains jaunes essentiellement constitués par le sulfure et qui occupent la majeure partie de la préparation;

2° Des parties brillantes de couleur blanche, d'éclat métallique qui, dans une solution, étendue de sulfate de cuivre, se recouvrent d'un dépôt de cuivre: c'est du fer métallique;

3° Un entectique formé de lamelles très fines alternantes de sulfure et d'oxyde de fer.

De l'examen micrographique découlent les conclusions suivantes:

1° Les produits ayant une teneur en soufre inférieure à celle qu'indique la formule FeS et qui avaient été décrits comme des sous-sulfures ne sont que des mélanges de sulfure et de fer;

2° La présence de cristaux de fer développés, montre que dans les mélanges riches en fer, c'est ce métal qui se solidifie d'abord, c'est l'élément de première consolidation.

L'examen métallographique d'un culot de fer à 1 0/0 de soufre environ, montre le sulfure sous forme de taches rondes ou ovales, la teneur augmen-

tant, ces taches s'allongent, se réunissent, forment un réseau qui enserre tous les grains cristallins du fer, on comprend aisément que cette enveloppe de sulfure peu solide diminue la résistance du métal à froid et l'annule complètement à chaud, sa température de fusion étant 950°.

Si le manganèse contre-balance si heureusement l'action pernicieuse du soufre, la raison en est qu'il forme avec lui un sulfure peu fusible, ayant un point de fusion supérieur à celui du métal, il s'ensuit que le sulfure de manganèse est l'élément de première consolidation et qu'il ne vient pas, comme le sulfure de fer, former entre les grains métalliques un point peu résistant; de plus le manganèse prend avec lui tout le soufre et en isole la majeure partie du métal fondu; c'est la raison de la pratique industrielle qui consiste à ajouter aux fontes trop sulfureuses du ferro-manganèse.

Phosphore.—MM. Carnot et Gontal, réussirent à isoler des produits sidérurgiques un phosphore de fer Fe³P, mais une étude beaucoup plus importante fut publiée par M. I. E. Stead dans l'*Iron and Steel Institute*; (vol. 58), en voici un résumé très succinct:

1° De 0 à 1,70 0/0 de phosphore, le fer renferme une solution solide de Fe³P, les métaux de cette classe soumis au recuit peuvent abandonner un peu de leur phosphore à l'état de phosphore libre qui se loge entre les grains de fer, la grosseur de ces grains et par conséquent la fragilité du métal augmente, toutes choses égales d'ailleurs, avec la teneur en phosphore, la dureté du métal croît en même temps.

2° Au delà de 1,70 0/0 de phosphore, le phosphore Fe³P ne peut plus rester complètement en solution dans le fer, il s'en sépare, et les deux corps en présence, phosphore de fer et solution, solide forment un entectique contenant 10,2 0/0 de phosphore et composé de 61 parties de Fe³P pour 39 parties de la solution saturée de Fe³P dans Fe; en résumé de 1,70 0/0 à 10,2 0/0 le métal est formé de deux constituants: solution solide et entectique; à 10,2 0/0 l'entectique seul existe.

3° De 10,2 à 15,58 0/0 de phosphore, on trouve des cristaux de Fe³P entourés par le même entectique que précédemment; à 15,58 0/0 l'entectique disparaît et il reste une masse homogène de Fe³P.

4° Au delà de 15,58 0/0 apparaît un phosphore plus riche de constitution Fe²P, il est moins attaquant par les acides, moins magnétique et doit avoir un point de fusion plus élevé; de 15,58 à 21,68 les métaux étudiés contiennent ces deux phosphures.

(1) *Bulletin de la société d'encouragement*, septembre 1902.

La présence du carbone modifie les résultats obtenus en son absence; elle diminue la solubilité du phosphore dans le fer, ce phosphore par conséquent passe à l'état d'entectique et inversement un acier peut d'autant moins absorber de carbone qu'il est plus riche en phosphore.

Arsenic. — MM. Carnot et Gontal en soumettant un acier lentement refroidi à l'action d'acide chlorhydrique dilué à l'abri du contact de l'air ont obtenu un résidu insoluble formé d'arsenic libre; cet élément semble donc ne pas former de combinaison avec le fer lentement refroidi et se trouver simplement dissous dans le métal. Dans un acier trempé, attaqué, toujours à l'abri de l'air, par de l'acide sulfurique à 7 0/0, il est resté une partie insoluble composée d'arsenic et de fer et répondant à la formule probable Fe^2As ; on voit que l'arsenic se comporte dans les produits sidérurgiques d'une façon tout autre que le phosphore, celui-ci est toujours combiné, le premier existe à l'état libre dans les aciers lentement refroidis, ceci peut expliquer la différence très grande dans l'action, que ces deux éléments, cependant si voisins, exercent sur les propriétés de l'acier.

(A suivre)

— La solidité des Peintures

AU LITHOPONE

Par Ch. COFFIGNIER

L'importance considérable, prise depuis quelques années par la couleur blanche généralement connue maintenant sous le nom de *lithopone*, nous a déjà conduit à écrire un long article sur ce sujet (1).

A cette époque, nous annoncions qu'il ne nous était pas encore possible de fournir des renseignements précis, relativement à la solidité des peintures obtenues.

Nous sommes en mesure de donner aujourd'hui les résultats d'une longue série d'essais.

Devant la difficulté, que nous avons déjà constatée, d'obtenir des peintures siccatives, nous avons préparé des peintures blanches en détrempeant, *uniquement* à l'essence de térébenthine, des lithopones de divers fabricants et à titres différents. Nous avons ajouté 10 0/0 de siccatif liquide pâle. La couleur ainsi obtenue ne sèche qu'en 36 heures, mais elle ne *durcit* jamais. Voici, d'ailleurs, les constatations fai-

(1) *Revue de chimie industrielle*, septembre 1902.

tes sur un panneau, peint avec ces peintures et exposé à l'air.

Exposition à l'air le 8 août 1902

Cachet jaune A, à 15 0/0 de ZnS

Le 2 octobre 1902, pas dur; a jauni un peu; s'en va facilement par frottement.

Le 3 novembre 1902, légèrement durci; a jauni un peu; s'en va moins facilement par frottement.

Le 3 décembre 1902, pas encore dur; a jauni un peu; s'en va encore par frottement.

Le 6 janvier 1903, pas encore dur; a jauni un peu; s'en va encore par frottement.

Le 7 février 1903, pas encore dur; a jauni davantage; s'en va encore par frottement.

Le 10 mars 1903, pas encore dur; a jauni davantage; s'en va encore par frottement.

Le 8 mai 1903, pas encore dur; a jauni davantage; s'en va encore par frottement.

Cachet jaune B

Le 2 octobre 1902, pas dur; a jauni; s'en va par frottement.

Le 3 novembre 1902, pas dur; a jauni; s'en va par frottement.

Le 3 décembre 1902, a durci un peu; a jauni; s'en va un peu moins par frottement.

Le 6 janvier 1903, pas encore dur; a jauni; s'en va un peu moins par frottement.

Le 7 février 1903, pas encore dur; passe au gris; s'en va un peu moins par frottement.

Le 10 mars 1903, pas encore dur; passe au gris; s'en va un peu moins par frottement.

Le 8 mai 1903, pas encore dur; passe au gris; s'en va un peu moins par frottement.

Cachet jaune C

Le 2 octobre 1902, pas dur; a jauni légèrement; s'en va légèrement par frottement.

Le 3 novembre 1902, pas dur; a jauni légèrement; s'en va légèrement par frottement.

Le 3 décembre 1902, a durci un peu; a jauni légèrement; s'en va légèrement par frottement.

Le 6 janvier 1903, pas encore dur; a jauni légèrement; s'en va légèrement par frottement.

Le 7 février 1903, pas encore dur; passe au gris; s'en va légèrement par frottement.

Le 10 mars 1903, pas encore dur; passe au gris; s'en va légèrement par frottement.

Le 8 mai 1903, pas encore dur; passe au gris; s'en va légèrement par frottement.

Ce dernier type a durci d'une façon bien plus sensible que les deux premiers. Il a également mieux résisté au frottement.

Cachet vert A, à 33 0/0 de ZnS

Le 2 octobre 1902, pas dur; reste blanc; s'en va facilement par frottement.

Le 3 novembre 1902, pas dur; reste blanc; s'en va moins facilement par frottement.

Le 3 décembre 1902, un peu plus dur; reste blanc; s'en va moins facilement par frottement.

Le 6 janvier 1903, pas complètement dur; reste blanc; s'en va encore un peu par frottement.

Le 7 février 1903, pas complètement dur; reste blanc; s'en va encore un peu par frottement.

Le 10 mars 1903, pas complètement dur; reste blanc; s'en va encore un peu par frottement.

Le 8 mai 1903, pas complètement dur; reste blanc; s'en va encore un peu par frottement.

Cachet vert B

Le 2 octobre 1902, pas dur; reste blanc; s'en va un peu par frottement.

Le 3 novembre 1902, pas dur; reste blanc; s'en va un peu par frottement.

Le 3 décembre 1902, a durci un peu; reste blanc; s'en va très peu par frottement.

Le 6 janvier 1903, a encore durci; reste blanc; s'en va très peu par frottement.

Le 7 février 1903, pas complètement dur; légèrement gris; s'en va très peu par frottement.

Le 10 mars 1903, pas complètement dur; légèrement gris; s'en va très peu par frottement.

Le 8 mai 1903, pas complètement dur; légèrement gris; s'en va très peu par frottement.

Cachet vert C

Le 2 octobre 1902, pas dur; reste blanc; s'en va un peu par frottement.

Le 3 novembre 1902, pas dur; reste blanc; s'en va un peu par frottement.

Le 3 décembre 1902, a durci un peu; reste blanc; s'en va très peu par frottement.

Le 6 janvier 1903, a encore durci; reste blanc; s'en va très peu par frottement.

Le 7 février 1903, pas complètement dur; légèrement gris; s'en va très peu par frottement.

Le 10 mars 1903, pas complètement dur; légèrement gris; s'en va très peu par frottement.

Le 8 mai 1903, pas complètement dur; légèrement gris; s'en va très peu par frottement.

Bien que ces peintures n'aient jamais durci com-

plètement, elles ont toujours été très sensiblement plus durs que celles préparées avec le cachet jaune.

Voici comment se sont comportées des peintures au blanc de zinc et à la céruse, appliquées en même temps, sur le même panneau.

Céruse

Le 2 octobre 1902, très dur; a jauni; ne s'en va pas par frottement.

Le 3 novembre 1902, très dur; a jauni beaucoup; ne s'en va pas par frottement.

Le 3 décembre 1902, très dur; a jauni beaucoup; ne s'en va pas par frottement.

Le 6 janvier 1903, très dur; a jauni beaucoup; ne s'en va pas par frottement.

Le 7 février 1903, très dur; a jauni beaucoup; ne s'en va pas par frottement.

Le 10 mars 1903, très dur; a jauni beaucoup; ne s'en va pas par frottement.

Le 8 mai 1903, très dur; a jauni beaucoup; ne s'en va pas par frottement.

Blanc de zinc

Le 2 octobre 1902, bien dur; reste blanc; ne s'en va pas par frottement.

Le 3 novembre 1902, bien dur; reste blanc; ne s'en va pas par frottement.

Le 3 décembre 1902, bien dur; reste blanc; ne s'en va pas par frottement.

Le 6 janvier 1903, bien dur; reste blanc; ne s'en va pas par frottement.

Le 7 février 1903, bien dur; reste blanc; ne s'en va pas par frottement.

Le 10 mars 1903, bien dur; reste blanc; ne s'en va pas par frottement.

Le 8 mai 1903, bien dur; reste blanc; s'en va légèrement par frottement.

A partir du neuvième mois, toutes les peintures au lithopone, quelle que soit la teneur de la poudre, s'en vont de plus en plus facilement par frottement; un certain nombre d'entre elles commencent à craquer.

La résistance à l'extérieur est donc très nettement inférieure à celle du blanc de zinc et de la céruse. Au bout d'une année, la peinture au blanc de zinc craque légèrement, celle à la céruse est restée parfaite.

Il résulte donc de ces expériences que la céruse présente, au point de vue solidité à l'extérieur, une supériorité marquée sur le blanc de zinc et sur le lithopone.

La campagne menée contre la céruse est basée sur des considérations humanitaires et auxquelles on ne saurait trop applaudir ; mais il n'en reste pas moins certain qu'au point de vue solidité aucune autre couleur blanche ne peut lui être comparée.

D'ailleurs, la façon de l'employer est pour beaucoup dans les accidents qu'on lui reproche. On l'a compris de tout temps, mais on ne l'a peut-être pas dit assez. Nous ne pouvons résister au désir de citer les lignes suivantes, imprimées en 1773 ; elles sont de pleine actualité (1).

« Le Jardinier, dont le Manipulateur (2) nous raconte l'accident, d'après M. Tissot, étoit dans le cas des fondeurs ; il brûle dans un lieu clos de vieux treillages empreints de vert-de-gris et de céruse, c'est mettre le cuivre et le plomb en fusion ; il n'est pas étonnant que le sel arsenical, que ce feu a chassé de ces métaux, ait frappé ceux qui se chauffoient à ce feu, et qu'ils aient eu, comme le raconte M. Tissot, des coliques occasionnées par la vapeur de métaux : un pareil procédé peut faire plus de mal en une demi-heure que l'emploi ou l'usage des couleurs en un demi-siècle.

« La colique n'est point un accident que les peintres ne peuvent pas éviter, s'ils prenoient des précautions pour ne pas respirer, soit par le nez soit par la bouche, les couleurs qu'ils pilent, s'ils ne mettoient pas leur pain dans leurs tabliers chargés de la poudre des couleurs pilées, s'ils secouoient leurs habits, s'ils lavoient leurs bras et leurs mains avant de toucher à leurs aliments ; enfin, s'ils n'introduisoient pas de couleurs dans leur estomac, ils n'auroient jamais la colique : c'est le meilleur avis qu'on puisse leur donner, avis confirmé par l'expérience de tous les peintres qui ont échappé à ce mal par ces précautions ».

Tous ceux qui ont vu travailler dans les fabriques de couleurs savent que beaucoup des conseils ci-dessus sont encore à donner aux peintres et aux ouvriers.

Les études qui ont été la conséquence de la campagne contre la céruse ont permis à M. Livache de publier dans le *Bulletin de la Société d'Encouragement*, des observations intéressantes. Prévoyant l'objection qui ne manquerait pas de lui être faite, sur quantités de couleurs aussi toxiques que la céruse, M. Livache a dit que l'on remplaçait déjà les jaunes de chrome par des jaunes de zinc, et les verts anglais (au plomb), par des verts de zinc.

(1) *Traité des couleurs et des vernis*, par M. Maclerc, marchand épiciier, p. 68.

(2) Maclerc désigne Watin sous le nom de Manipulateur.

Cela n'en est malheureusement, qu'en partie exact. Les jaunes et les verts au zinc ne se vendent encore qu'en quantité extrêmement faible, comparativement aux jaunes et aux verts de plomb. La proportion est même si minime, surtout pour les jaunes, qu'il convient à peine de la faire entrer en ligne de compte.

Mais, ce qui n'a pas été dit, c'est que tous les rouges rehaussés aux couleurs d'aniline sont à base de mine orange ou de minium : ils sont donc toxiques et l'on en vend encore à l'heure actuelle des quantités considérables.

Les remarques que nous avons faites plus haut ne doivent pas conduire au rejet absolu du lithopone ; mais elles montrent que ce produit, simplement broyé, ne peut donner que des peintures de qualité inférieure.

Nous basant sur nos travaux antérieurs sur le lithopone, travaux dans lesquels nous avons montré la présence de sels de zinc solubles, nous avons fait subir une série de traitements au lithopone et nous avons obtenu, avec cette couleur blanche, un nouveau produit donnant des peintures qui, obtenues avec la formule suivante :

Blanc broyé.....	40 kil.
Huile.....	0 kil. 750
Essence.....	1 kil. 400
Siccatif en poudre..	0 kil. 350

sèchent à fond en 16 heures.

La présence de l'huile leur donne une solidité plus grande à l'extérieur. Leur propriété de sécher et de durcir les rend bien supérieures aux peintures au lithopone.

Convenablement traité, le lithopone peut donc donner des peintures très blanches et relativement solides. Leur prix de revient, inférieur aux peintures au blanc de zinc, leur assure un large débouché.

Des essais faits aux chantiers Normand, au Havre, et à la Société des chemins de fer économiques, ont prouvé la supériorité très marquée de ces peintures sur les peintures au lithopone commercial.

Il reste néanmoins entendu que les peintures à la céruse ont une solidité plus grande ; mais il ne faut pas oublier qu'elles jaunissent très rapidement.

CH. COFFIGNIER.

Préparation de Résinates et d'Oléates métalliques⁽¹⁾

Il est constaté de plus en plus que l'évaporation d'oléates et surtout de résinates métalliques dans l'huile de lin, lors de la préparation de vernis, répond parfaitement aux exigences d'une peinture ordinaire, sans qu'il soit nécessaire de soumettre préalablement l'huile à une ébullition prolongée avec les oxydes de plomb ou de manganèse ou bien de leurs sels. Il suffit d'incorporer des quantités relativement faibles de résinates ou d'oléates dans l'huile, par simple mélange à la température ordinaire ou bien en chauffant à 140° à 150° C., pour obtenir des vernis séchant dans un délai de 6 à 15 heures. Il faut considérer le délai de 5 heures à 6 heures comme étant la limite minima pour la dessiccation d'une couche de vernis sur une surface dure (verre, métal, etc.), tandis que 15 heures est la limite maxima de dessiccation de semblables essais. Les vernis exigeant plus de 15 heures pour leur dessiccation ne répondent nullement aux besoins actuels, d'autant plus que s'il y a des couleurs de fond susceptibles de diminuer le pouvoir siccatif du second, il n'en existe point, pas même le blanc de céruse ou le minium pouvant élever celui du vernis siccatif en 6 heures.

Connaissant par expérience l'action exercée sur l'huile de lin par les oxydes de plomb et de manganèse, au point de vue des qualités qu'il lui faut acquérir, on a essayé entre les résinates et oléates de plomb et de manganèse l'emploi d'autres oxydes métalliques, tels ceux de cuivre, fer, zinc, etc., mais les résultats obtenus ont totalement fait abandonner cet ordre d'idées.

Parmi les produits similaires on rencontre les suivants dans le commerce : résinate de plomb précipité et fondu, résinate de manganèse précipité et fondu, résinate mangano-plombique précipité et fondu. Ces produits diffèrent d'une part par le mode de production, d'autre part, par le mode d'emploi et la solubilité.

Pour obtenir des résinates fondus, on introduit les composés de plomb ou de manganèse, en chauffant continuellement et élevant la température jusqu'à production de réaction, caractérisée d'abord par un fort épaissement et par une plus

grande fluidification ; on abandonne le produit obtenu au refroidissement.

Les résinates précipités exigent un mode opératoire plus long, consistant dans la dissolution de la résine dans une lessive alcaline ; d'autre part dissolvant dans l'eau les quantités nécessaires de sels de plomb et de manganèse et mélangeant les deux solutions, d'où se précipite le nouveau composé. On lave ce dernier à plusieurs reprises avec de l'eau pour en retirer les matières étrangères, le passe au filtre-pressé, sèche et pulvérise s'il y a lieu. Non seulement ce procédé est plus pénible, mais par le matériel nécessaire, le prix de revient se trouve sensiblement élevé.

La différence au point de vue de l'emploi des deux espèces de résinates, consiste en ce que le produit fondu exige pour sa dissolution une température plus élevée, tandis que le produit précipité se dissout facilement et rapidement à froid. Toutefois dans l'essence de térébenthine, le produit fondu se dissout, s'il a été pulvérisé à froid, bien qu'il soit plus facile de le chauffer d'abord avec une partie du dissolvant et ajouter ensuite le reste.

Les résinates de plomb et de manganèse précipités sont seulement exceptionnellement complètement solubles dans l'essence de térébenthine ; c'est pourquoi on les fait rentrer plus rarement dans la composition des siccatifs.

Préparation du résinate de plomb par fusion. — On fond dans une chaudière convenable 150 kil. de résine jusqu'à ce qu'elle devienne bien fluide et puis on introduit petit à petit 18 kil. de litharge finement pulvérisée ; en agitant continuellement. Cette agitation doit absolument être continue, sans quoi la litharge par suite de sa densité élevée, se dépose au fond. Si on n'observe pas cette recommandation, d'une part l'oxyde de plomb sera « brûlé » dans le fond de la chaudière, d'autre part la combinaison avec la résine sera imparfaite et le produit obtenu de qualité inférieure. Il faut continuer l'agitation jusqu'à combinaison complète de l'oxyde de plomb avec la résine. Alors on l'abandonne au refroidissement, après l'avoir coulé préalablement dans des récipients. Le produit obtenu ne diffère de la résine primitive que par une coloration plus foncée.

Préparation du résinate double de plomb et de manganèse par fusion. — Ce produit est probablement demandé par quelques industriels seulement, bien que son emploi soit moins rationnel que celui des composés simples de plomb ou de manganèse. De plus on se servant de l'un des composés décrits plus haut,

(1) *Farb. Zeit.*, d'après *Oil Point and Drug Rep.*, 1903, LXIV, n° 3, p. 24.

on peut ultérieurement additionner le vernis soit d'un composé plombique, soit d'un composé manganique; alors il y a remplacement partiel du composé employé à l'origine par celui qu'on a additionné. Dans la préparation du résinate double, on peut obtenir un composé où prédomine à volonté, soit le plomb, soit le manganèse, suivant qu'on a employé plus de l'un ou de l'autre de ces composés. Le procédé est exactement semblable à celui décrit pour les composés simples de plomb ou de manganèse; mais dans tous les cas il faut introduire d'abord le composé de plomb, puis celui de manganèse. Un bon résultat est obtenu avec 150 kil. de résine, 6 kil. de litharge pulvérisée et 2 kil. de bioxyde de manganèse, ou 150 kil. de résine, 4 kil. de litharge et 4 à 5 kil. de bioxyde de manganèse.

Préparation du résinate de manganèse par fusion. — Dans la préparation de ce composé on peut utiliser soit le peroxyde naturel, soit celui obtenu par précipitation. Toutefois ce dernier est préférable, car le minerai contient toujours des matières étrangères ne se combinant pas aux acides de la résine, et restant non seulement sans action, comme une substance inerte, mais de plus formant un dépôt lors de la dissolution du résinate manganique dans l'essence de térébenthine ou l'huile de lin. Pour cette préparation on fond 100 kil. de colophane et chauffe jusqu'à expulsion totale de l'eau, puis en brossant énergiquement on introduit petit à petit 6 kil. de manganèse naturel ou 5 kil. de bioxyde de manganèse précipité. Dans cette opération, la masse mousse toujours et il faut n'ajouter une nouvelle portion de manganèse que lorsque la précédente est entrée en combinaison; en agitant énergiquement tout le temps.

La masse se colore en brun foncé et pour s'assurer que la réaction est achevée et que le produit est limpide, il faut en prélever un peu et étaler sur une plaque de verre. La coloration noire due au manganèse, doit complètement disparaître et le produit final, bien que restant légèrement foncé, doit être limpide.

Le procédé suivant a été également appliqué dans la pratique: la résine est fondue et on commence à incorporer les produits à 150° C., la température pouvant s'élever à 200° et même à 220°. Le composé métallique doit être introduit petit à petit, en agitant continuellement, et en n'introduisant une nouvelle fraction que lorsque la mousse produite par la précédente addition est tombée. Lorsqu'on a tout introduit, on brosse en raclant les parois, jusqu'à disparition de l'écume et jusqu'au moment où on peut

sentir avec l'agitateur le fond de la chaudière sans aucun dépôt. Pour 100 kil. de colophane, il faut 10 kil. d'hydrate manganique. Ce produit peut être facilement préparé, en employant un excès de sel manganique et évitant un excès d'alcali. On introduit dans 510 kil. d'une solution de chlorure manganique à 14 1/2° B., chauffée à 80° C., une quantité de 180 kil. de lessive de soude à 25° B., chauffée aussi à 80° C., en agitant continuellement le mélange et le chauffant à l'ébullition. Le précipité est recueilli sur une toile, pressé, séché à une douce chaleur et réduit en poudre fine.

Des résinates fondus de bonne qualité peuvent aussi être obtenus avec les proportions suivantes:

Résinate de plomb. — 200 kil. de colophane et 60 kil. de litharge pulvérisée.

Résinate double de manganèse et de plomb. — 250 kil. de colophane, additionnée à la température de 240° C., de 45 kil. de litharge finement pulvérisée et après achèvement de la réaction incorporation de 5 kil. de manganèse gris, en opérant cette deuxième addition à la température de 200° C. Après la fin de la réaction on ajoute 20 kil. d'huile de résine.

Ou bien 200 kil. de colophane, 30 kil. de plomb métallique précipité et 4 kil. de borate de manganèse.

Préparation de résinates par précipitation. — Le procédé de préparation par précipitation repose sur le traitement de solutions aqueuses de résinates alcalins par une solution d'un sel métallique. Bien que le procédé paraisse simple, il ne l'est pas tout à fait en réalité, par suite de circonstances variées rendant difficile l'obtention d'un produit facilement soluble. Il importe aussi lors de la préparation du savon de résine, de calculer chaque fois la quantité exactement nécessaire d'alcali. La résine est essentiellement constituée par des acides, quelques anhydrides d'acides (acide abiétique, acide sylvique, acide dextronique, acide levopimarique) et un peu d'insaponifiable. La composition varie, suivant l'origine; ainsi les provenances autrichienne et américaine sont particulièrement caractéristiques et se distinguent des autres; aussi la quantité d'alcali que nécessite la saponification de chaque variété, est très différente, contrairement à ce qui a lieu pour un corps gras déterminé, par exemple le suif de bœuf ou l'huile d'olive, cas où les variations sont très peu sensibles. On le constate par l'indice de saponification des différentes provenances de colophane, qui varie considérablement. L'indice de saponification de la colophane est déterminé de la manière suivante:

On chauffe pendant 1/2 heure, au bain-marie, environ 1 gr. de résine finement pulvérisé avec 20 cc. de lessive demi-normale environ, dans une fiole de 100 cc. de capacité pourvue d'un bouchon, muni d'un tube de verre de 2 m. de longueur, en même temps qu'on fait un essai à blanc, c'est-à-dire comme celui ci-dessus, moins la résine. On titre le contenu de deux fioles avec de l'acide chlorhydrique demi-normal et la différence des deux titrages, calculée en alcali, indique la quantité nécessaire à la saponification de la résine employée. Par exemple, si on opère sur 1 gr. 05 de colophane et 20 cc. de lessive et qu'après traitement il ait fallu utiliser 15 cc. d'acide chlorhydrique demi-normal ; d'autre part si 20 cc. de lessive équivalent à 21 cc., d'acide demi-normal, on en déduit que 1 gr. 05 = 6 cc. ClH demi-normal ou $6 \times 0 \text{ gr. } 028 \text{ KoH} = 0 \text{ gr. } 168 \text{ KoH}$.

L'indice de saponification sera $\frac{168}{1,05} = 160$. Pour calculer la quantité de soude nécessaire à la saponification d'une quantité déterminée de résine, c'est-à-dire pour l'obtention d'un savon neutre, on utilise le rapport à $\frac{56}{40} = 114,3$. Il faudra donc pour la saponification complète de 1 kil. de résine, 114 gr. de soude caustique.

Pour la préparation du savon de résine, on procède de la manière suivante : on fond 300 kil. de résine à la température de 150° à 160° C., puis on ajoute une solution de 30 kil. de soude caustique dans 15 à 20 fois son volume d'eau chaude.

On abandonne au repos pendant 14 jours ; pendant ce délai une lessive foncée se sépare à la surface qu'on soutire. On dissout ensuite le savon de résine dans de l'eau chaude et de cette manière on obtient une solution claire de savon qu'on précipite avec un sel de plomb ou de manganèse ; les liqueurs soutirées retiennent les éléments insaponifiables de la colophane.

En général on ne procède pas comme ci-dessus, mais on dissout la résine dans une lessive de soude (moins chère que celle de potasse) et utilise la solution telle que, retenant l'insaponifiable et le petit excès d'alcali.

Résinate de plomb précipité. — On introduit dans une chaudière, 200 kil. de colophane avec 320 kil. d'eau et 30 kil. de soude caustique à 77 0/0 et fait bouillir jusqu'à obtention d'une solution claire de savon de résine. D'autre part on dissout 200 kil. d'acétate de plomb dans 840 kil. d'eau à 100° C. et y ajoute la solution du savon de résine, ce qui détermine la pré-

cipitation de masses visqueuses de résinate de plomb. On le filtre, lave et sèche. Les données ci-dessus ne présentent qu'un caractère général, à titre d'exemple ; la résine n'est pas aussi facilement et rapidement saponifiée, parce que la résine fond dans la lessive bouillante, avant d'être saponifiée. Pour cela, on pulvérise préalablement la résine et l'introduit dans la lessive bouillante petit à petit, en brassant continuellement et n'ajoute une nouvelle fraction qu'après clarification préalable de la liqueur. Ce point est très important à observer, car il pourrait rester de la résine non saponifiée qui, mêlée au résinate, serait d'une part sans effet dans le produit final, d'autre part pour se dissoudre dans l'huile de lin, exigerait de la chaleur. Une fois la solution de savon obtenue, on la laisse refroidir à 50° à 60° C. et la mélange ensuite lentement en agitant avec la solution également chaude d'acétate de plomb.

Si les deux solutions sont bouillantes, le précipité se produit sous forme de masses collantes, s'agglutinant plus ou moins ensemble et devant être concassé après refroidissement ; si au contraire on opère avec des solutions tièdes, le précipité se dépose à l'état de poudre fine ; précisément ce qu'on recherche. La solution d'acétate de plomb est trouble, si on se sert d'eau ordinaire, par suite des substances minérales qui y sont contenues ; aussi doit-on laisser reposer cette solution, ou mieux la filtrer, ce qui est plus rapide.

Si on se sert d'une solution trouble d'acétate de plomb, les produits insolubles resteront dans le résinate de plomb obtenu et ce dernier sera incomplètement soluble. Ainsi qu'on le voit, des détails secondaires, peuvent influencer sensiblement la qualité du produit final.

Résinate de manganèse précipité. — Pour ce produit, on prépare le savon de résine comme ci-dessus et précipite avec 75 kil. de chlorure de manganèse, aussi exempt de fer que possible. Le procédé suivant donne un produit complètement soluble dans l'huile de lin, l'essence de térébenthine et la benzine :

On dissout 100 kil. de colophane dans 35 kil. de lessive de soude à 25° B. et 345 kil. d'eau en poursuivant l'ébullition jusqu'à dissolution aussi complète que possible ; puis en agitant, on introduit encore 620 kil. d'eau, de façon à avoir en tout 1000 kil. de liquide dans la chaudière ; l'eau évaporée ayant été remplacée à fur et à mesure, pendant la saponification. On y ajoute alors, en agitant, une solution de chlorure de manganèse, également chaude, jusqu'à com-

binaison complète de la résine et excès de manganèse.

Pour cela il faut employer 200 kil. de chlorure de manganèse à 14 1/2° B., soit 55 kil. de chlorure de manganèse existant en solution dans 250 kil. d'eau. La masse qui tout d'abord est très épaisse et ne peut être que difficilement brassée redevient fluide après achèvement de la réaction; l'eau est chassée par ébullition et le produit lavé deux fois avec de l'eau fraîche, pressé, séché et pulvérisé. Le chlorure de manganèse doit être exempt de fer et l'eau utilisée ne pas donner de précipité lorsqu'on l'additionne d'alun.

Oléates métalliques. — Les oléates métalliques ont été depuis longtemps utilisés dans l'industrie des laques et vernis et c'est sur leur emploi qu'étaient fondée la préparation du vernis à l'huile de lin et particulièrement celle des siccatifs rapides de l'huile de lin. Dans la fabrication des vernis à l'huile de lin, avec les composés de plomb et de manganèse, une partie de ces derniers se combine à l'acide oléique, combinaison se redissolvant dans l'huile de lin. Dans la préparation du siccatif, on chauffe relativement peu d'huile de lin avec une proportion élevée de composés de plomb ou de manganèse, et alors la totalité de l'acide oléique entre en combinaison; on obtient une masse solide ou presque solide.

Cette masse est l'oléate, qu'on peut facilement dissoudre dans l'huile de lin et l'essence de térébenthine. Les oléates métalliques peuvent par conséquent être facilement produits par chauffage d'huile de lin avec de la litharge, manganèse pur ou des composés manganiques, en ayant soin de n'introduire que la quantité nécessaire à la combinaison avec l'acide oléique en présence et du minium, du manganèse naturel, du bioxyde de le convertir en emplâtre. Il est également important que ces produits soient complètement solubles dans l'huile de lin ou la térébenthine, ce qui n'est pas le cas s'ils contiennent des oxydes métalliques en excès ou non combinés; en cas d'excès de ces oxydes, le pouvoir siccatif n'est nullement augmenté, par contre s'il y a de l'acide oléique non combiné, ce pouvoir siccatif est notablement diminué. Les inconvénients à éviter sont d'une part la diminution de solubilité, d'autre part l'abaissement du pouvoir siccatif que ces composés communiqueraient à l'huile de lin, ce qui entraînerait une consommation plus élevée en oléate, dans la fabrication des vernis à l'huile de lin. Les oléates métalliques sont solides, mais non cassants et fragiles (sauf à des températures supérieures

à la température normale); d'habitude ils se présentent sous forme de masse agglutinée, ne pouvant être pulvérisée.

Préparation de l'oléate de plomb par fusion ou chauffage. — On chauffe dans une chaudière 7 p. d'huile de lin avec 2 p. de litharge (pulvérisée) et une quantité égale de minium, en prenant note que la capacité de la chaudière doit être au moins cinq fois plus grande que le volume du contenu. On continue le chauffage jusqu'à ce que la coloration rouge ait disparu et soit remplacée par une coloration brun-foncé; dans ce procédé la masse mousse et exhale des vapeurs malsaines. Lorsque la formation de l'oléate a eu lieu, une prise d'essai portée sur une plaque de verre devient par refroidissement dure et cassante (bien qu'à 15° R. il soit encore un peu grasieux), et coulée en couche mince transparente. Si on ne constate pas ces caractères, il faut poursuivre le chauffage.

La litharge et le minium peuvent être employés en proportion variable et il y a lieu de remarquer que le minium produit toujours une coloration plus foncée que la litharge. L'un des deux oxydes de plomb peuvent en totalité ou en partie être remplacés par de l'acétate de plomb fondu et exempt d'eau.

Préparation de l'oléate de manganèse. — Le procédé à employer est le même comme ci-dessus, sauf qu'on remplace les composés de plomb par une quantité correspondante de manganèse naturel, de bioxyde de manganèse ou de borate de manganèse et cela en proportions faciles à déterminer par l'expérience. En chauffant, le produit devient noir ou blanc-jaunâtre et il y a lieu, dans cette préparation, de prolonger un peu plus longtemps le chauffage, pour déterminer la combinaison de l'acide oléique avec l'oxyde métallique.

Préparation des oléates par précipitation. — On prépare d'abord un savon d'huile de lin, en chauffant 100 kil. d'huile de lin avec une lessive de soude (15 kil. NaOH et 150 kil. à 225 kil. d'eau) et remplaçant à fur et à mesure l'eau évaporée. Lorsque la solution savonneuse est parfaitement limpide, on la précipite par une solution d'acétate de plomb (60 kil. de sel dans 150 à 200 kil. d'eau), en l'ajoutant petit à petit; lave le précipité d'oléate de plomb et finalement le sèche.

Si au lieu d'acétate de plomb on emploie une quantité équivalente de chlorure de manganèse, il se précipite de l'oléate de manganèse. Dans le commerce on mélange fréquemment par considération d'économie, des oléates avec des résinates.

ACTION DE LA LUMIÈRE

sur les réductions et les oxydations électrolytiques

Note de M. D. TOMMASI.

J'avais observé depuis longtemps déjà ce fait singulier, que dans un accumulateur la plaque négative qui est exposée à la lumière se forme plus rapidement que celle qui se trouve placée à l'ombre (1); et cette action réductrice de la lumière se manifeste toujours, quelles que soient d'ailleurs : la composition de la matière active contenue dans les plaques d'accumulateurs, la densité de l'acide sulfurique qui sert d'électrolyte et la température à laquelle on opère.

Pour établir d'une façon plus précise le rôle que joue l'énergie lumineuse dans la formation, ou plus exactement dans la réduction en plomb spongieux, de la matière active des plaques négatives, j'ai fait les expériences suivantes.

Deux accumulateurs de mon système (2), composés chacun d'un vase en verre rempli d'eau acidulée contenant 3 plaques négatives et 2 plaques positives, furent placés : l'un A à l'action des rayons solaires, l'autre B dans une boîte en carton bitumée close de tous les côtés, de manière à soustraire complètement l'accumulateur B à l'action de la lumière.

Les deux accumulateurs A et C furent reliés en tension et soumis à une charge de 2 à 3 ampères (3).

Pendant les trente premières heures on ne remarque pas de différence sensible, mais à partir de ce moment on ne tarde pas à s'apercevoir que les négatives exposées à la lumière commencent à prendre une teinte plus grise, ce qui indique qu'elles sont plus avancées, que les négatives qui sont placées dans l'obscurité.

Cette différence de teintes qui est due à des quantités plus ou moins grandes d'oxyde de plomb réduit va d'abord en augmentant, puis elle diminue et finalement disparaît lorsque les négatives sont presque complètement formées, c'est-à-dire réduites en plomb spongieux.

D'après ces expériences, que j'ai répétées un cer-

(1) On sait que dans tous les types d'accumulateurs les deux plaques extrêmes sont toujours constituées par des négatives.

(2) Voir les *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, du 29 décembre 1902, page 1328.

(3) Le poids des plaques de chaque accumulateur est de 2 kgs et la surface des dites plaques est de 3,9 dm².

tain nombre de fois (1), il en résulte : *que les négatives d'un accumulateur se forment, toutes choses égales d'ailleurs, plus rapidement à la lumière que dans l'obscurité.*

Ce point étant acquis, il était intéressant de rechercher quelle était l'influence exercée par la lumière sur la vitesse de formation des plaques positives des accumulateurs.

Dans ce but, j'ai monté deux accumulateurs de mon système (2) contenant chacun 3 positives et 2 négatives, de façon à ce que les deux plaques extrêmes fussent constituées par des positives.

L'un des accumulateurs A' fut exposé à la lumière et l'autre B' fut placé dans l'obscurité. Ces accumulateurs, réunis en tension, furent soumis à un régime de charge de 2 à 3 ampères.

Après une vingtaine d'heures, on peut constater déjà que les positives placées dans l'obscurité ont une teinte beaucoup plus foncée, c'est-à-dire qu'elles sont plus peroxydées que les positives exposées à la lumière. Cette différence de teintes augmente d'abord, puis elle diminue et finalement cesse d'être appréciable lorsque les positives des accumulateurs A' et B' sont presque entièrement formées, c'est-à-dire converties en peroxyde de plomb.

De ce qui précède, il résulte donc : *que les positives d'un accumulateur se forment, toutes choses égales d'ailleurs, plus rapidement dans l'obscurité qu'à la lumière.*

En outre, les positives formées dans l'obscurité ont une teinte brune foncée, tandis que les positives formées à la lumière sont d'un brun rougeâtre. Cette différence de teintes persiste même au bout de quelques heures, mais à la longue elle finit par disparaître complètement, c'est-à-dire que la couleur rougeâtre des positives qui avaient été exposées à la lumière devient de plus en plus foncée, jusqu'à atteindre la couleur brune des positives qui avaient été formées dans l'obscurité.

On observe également que les négatives formées à la lumière ont une teinte plus claire que les négatives formées dans l'obscurité, mais cette différence de teintes est à peine visible.

Quant à la capacité des accumulateurs formés dans l'obscurité ou à la lumière : elle est sensiblement la même.

(1) Ces expériences, au nombre de 18, ont été exécutées pendant les mois de : juin, juillet, août et septembre.

(2) Ces accumulateurs sont absolument pareils aux précédents A et B comme poids et surface d'électrodes, matière active et densité de l'acide.

BREVETS D'INVENTION ⁽¹⁾NOUVEAUX PRODUITS ET PROCÉDÉS
RÉCEMMENT BREVETÉSProduction d'air ou d'oxygène fortement
ozoné.

Par M. Auguste DECHAUX.

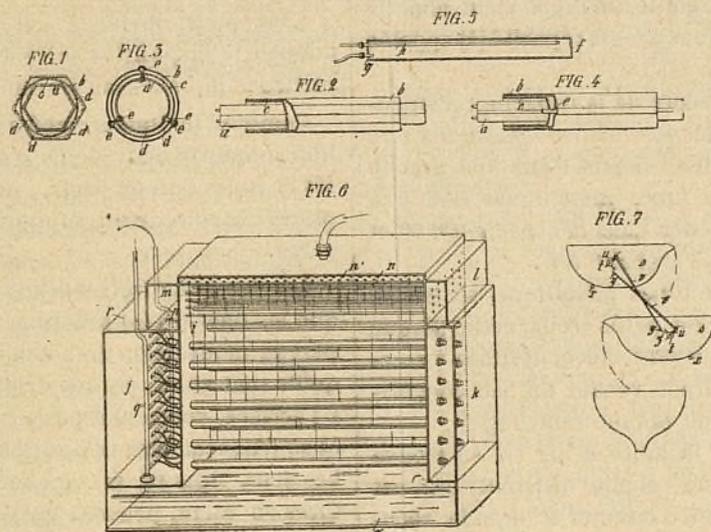
La présente invention a pour objet un appareil à effluves électriques, pour une production importante d'air ou d'oxygène fortement ozoné.

Cet appareil ozoneur est constitué par le groupement d'éléments ou tubes ozoneurs, assemblés de

façon à former une grande surface d'effluves dans un espace très restreint, et combiné de manière à opérer économiquement à basse température.

Chaque élément ou tube ozoneur se compose de trois tubes, dont deux métalliques et un en verre, entrant à frottement (voir fig. 1 et 2) l'un dans l'autre.

Dans le modèle représenté par ces figures, les deux tubes métalliques (*a*) et (*b*) sont à pans, le tube en verre (*c*) est cylindrique et est placé entre les deux tubes métalliques; les trois tubes montés l'un dans l'autre sont représentés vus en bout par la fig. 1, le tube en verre débordé à chaque extrémité (fig. 2) d'une longueur suffisante pour éviter les décharges



directes; le tube métallique extérieur est relié à l'un des pôles d'une machine électrique, et le tube métallique intérieur est relié à l'autre pôle.

Sous l'action du courant, les effluves se produisent dans les parties vides (*d*) (fig. 1). Les facettes des deux tubes sont placées de façon être bien parallèles et le nombre de ces facettes doit être d'autant plus grand que l'on veut les rapprocher davantage l'un de l'autre.

Dans le modèle, représenté par les figures 3 et 4, les tubes métalliques (*a*) et (*b*) sont cylindriques, seulement le métal est légèrement repoussé dans trois places, à égale distance, de dedans en dehors pour le tube extérieur et de dehors en dedans pour le tube intérieur.

Ces parties repoussées, en forme demi-cylindrique sont destinées à recevoir des baguettes de verre (*e*) qui, débordant intérieurement d'une part, et exté-

rieurement de l'autre, servent à isoler le tube cylindrique en verre et à le maintenir à égale distance des deux tubes métalliques.

Bien entendu, les deux tubes métalliques sont d'un diamètre assez différent pour permettre de placer le tube en verre et de laisser des espaces annulaires vides (*d*) où se produiront les effluves.

Le refroidissement du tube métallique ozoneur intérieur (*a*) de l'un ou l'autre modèle est pratiqué de la façon suivante:

Ce tube, dont la section est représentée figure 5, est fermé à l'une de ses extrémités en (*f*); l'autre extrémité est fermée par un tampon soudé, dans lequel passent deux petits tubes (*g*) et (*h*) dont l'un, le tube (*h*), vient aboutir près du fond intérieur du tube et dont l'autre, le tube (*g*), vient déboucher à l'extrémité opposée du tube.

Le liquide réfrigérant introduit par le tube (*h*) vient se déverser dans l'intérieur qu'il remplit entièrement, et il vient ressortir par le tube (*g*).

(1) NOTE DE LA RÉDACTION. — Cette publication n'implique à aucun point de vue une appréciation de la Rédaction N. CH.

Chaque élément ou tube ozoneur étant connu, voici comment s'opère le groupement ou assemblage, des tubes de l'un ou l'autre modèle pour constituer un appareil à grande surface permettant d'opérer économiquement à basse température, et par conséquent dans les conditions les plus favorables pour obtenir le maximum de rendement.

Soit figure 6, une grande capacité rectangulaire (*i*) complètement fermée, dans laquelle se trouvent assemblés par rangées une quantité déterminée de tubes ozoneurs.

Une extrémité de ces tubes vient, en passant à travers le fond de la boîte rectangulaire auquel ils sont soudés, déboucher dans la capacité (*j*) appelée boîte à air ; l'autre extrémité des tubes vient aboutir dans les mêmes conditions dans la capacité (*k*) appelée boîte à ozone.

Dans la partie supérieure de la capacité rectangulaire (*i*) sont placés dans les mêmes conditions que les tubes ozoneurs, et au-dessus d'eux, une grande quantité de très petits tubes métalliques dont une extrémité vient déboucher dans la capacité (*l*) et l'autre extrémité dans la capacité (*m*).

Au-dessus des petits tubes métalliques se trouve une plaque (*n*) percée de petits trous, cette plaque forme le fond d'une capacité fermée, destinée à recevoir le liquide réfrigérant venant du bac congélateur (*o*), et élevé par une pompe centrifuge.

Dans l'intérieur de la boîte à air (*j*) se trouve placé un appareil appelé échelle distributrice ; cet appareil est destiné à faire circuler le liquide réfrigérant dans tous les tubes ozoneurs centraux. Il comprend un tube (*p*) sur lequel sont soudés et échelonnés une certaine quantité d'autres tubes d'une longueur déterminée, fermés au bout, mais garnis de petites tubulures par lesquelles peut s'écouler le liquide circulant dans l'intérieur ; un tube (*q*) est disposé de même façon, les petits tubes qu'il supporte sont placés dans les intervalles des premiers.

Toutes les tubulures du tube (*p*) sont reliées par des ajustages à vis ou des raccords en caoutchouc à tous les tubes (*h*) (fig. 5) venant déboucher au fond du petit tube ozoneur.

Les tubulures du tube (*q*) sont reliées de même façon à tous les tubes (*g*). L'échelle distributrice est supportée par des pieds en verre pour l'isoler du fond sur lequel elle repose ; elle doit être suffisamment éloignée des parois intérieures de la capacité dans laquelle elle est placée pour éviter les décharges directes.

Les gros tubes, l'un d'arrivée du liquide réfrigé-

rant, l'autre de retour, sont isolés par des colliers en verre ou porcelaine du fond (*r*), à travers duquel ils passent, car cette échelle, indépendamment du liquide réfrigérant, est destinée à transmettre le courant électrique à tous les tubes ozoneurs intérieurs.

Le liquide réfrigérant, élevé du bac congélateur par la pompe centrifuge, est divisé en deux parties : l'une destinée à la capacité (*n'*) percée de trous, l'autre partie destinée à l'échelle distributrice ; seulement comme ce liquide se trouve relié à l'un des pôles de la machine électrique, et que l'échelle est reliée à l'autre pôle, il s'ensuit que le courant serait transmis d'un pôle à l'autre par le liquide déversé dans l'échelle distributrice.

C'est pour obvier à cet inconvénient qu'a été adoptée la disposition suivante, qui permet de transmettre le liquide sans transmettre le courant.

Comme l'indique le schéma figure 7 cette disposition comporte deux petits réservoirs (*s*) (*s*) superposés et isolés l'un de l'autre, dont les axes (*t*) (*t*) sont placés chacun sur un support isolant à monture de verre.

Les deux manivelles (*u*) (*u*) fixées sur les axes ainsi que les tiges (*v*) (*v*) reliées aux manivelles prennent part au mouvement de bascule des réservoirs ; lorsqu'ils sont vides, ces réservoirs qui sont plus lourds à l'arrière, viennent reposer sur deux supports (*x*) (*x*) et se trouvent dans la position indiquée par la fig. 7. Les deux tiges (*v*) (*v*), qui sont isolées par des montures en verre, peuvent glisser par leurs extrémités sur les points fixes (*y*) (*y*). Voici ce qui se passe : le liquide élevé par la pompe vient tomber dans le réservoir supérieur ; lorsque le liquide s'est élevé à une certaine hauteur, l'équilibre est rompu et le réservoir bascule en déversant son contenu dans le réservoir inférieur ; mais en même temps la tige (*v*) descend et vient se placer devant le butoir (*z*), empêchant celui-ci de basculer sous la charge. Le réservoir supérieur étant vidé, reprend sa place, et la tige en remontant vient dégager le réservoir inférieur, qui bascule à son tour, empêchant de la même façon celui qui est au-dessus de se vider pendant son mouvement ; la même disposition est prise pour le retour du liquide au bac congélateur.

L'air destiné à être ozoné doit être desséché et débarrassé des poussières qu'il tient en suspension. Pour cela on le fait passer dans des appareils disposés pour le faire barboter dans de l'acide sulfurique concentré, puis, de là, il est introduit dans des récipients remplis de cristaux de potasse, où il se débar-

rasse des particules d'acide qui auraient pu être entraînées.

Il est ensuite introduit dans la capacité (*l*) (fig. 6), de là, il passe dans les nombreux tubes refroidis par le liquide réfrigérant, et dont il prend la température pour se rendre dans la capacité (*m*), puis dans la boîte à air (*j*) d'où il passe dans tous les tubes ozoneurs à travers les effluves jusque dans la boîte à ozone (*k*), où il arrive fortement ozoné et où il est puisé pour les usages auxquels on le destine.

Pendant ce temps, le liquide congélateur suffisamment refroidi dans le bac congélateur par une machine à glace convenable, est élevé par la pompe centrifuge et déversé, en partie, dans la capacité percée de trous ; il retombe en pluie sur les tubes à air et à ozone et retourne au bac congélateur par le fond.

L'autre partie est déversée par le moyen isolant expliqué plus haut dans un des tubes de l'échelle distributrice, puis il retourne par l'autre tube et le même moyen dans le bac congélateur.

Un des pôles d'une machine électrique donnant un courant d'une tension suffisante est relié au bac portant les tubes ; l'autre pôle est relié à l'échelle distributrice.

Il est bien entendu qu'il sera possible d'employer à volonté le modèle fig. 1 et 2 ou le modèle fig. 3 et 4 des tubes ozoneurs ; de même pour les tubes isolants ou diélectriques, on pourra employer le verre, la porcelaine, la micanite, ou autre ; les tubes métalliques pourront être également en tel métal qu'il sera jugé convenable, tels que l'aluminium, le cuivre, le nickel, ou autre métal composé ou doublé.

L'appareil peut être disposé pour employer l'air comprimé refroidi, sous pression et détendu, ce qui permet d'abaisser la température d'une manière notable.

On peut opérer de trois façons : par refoulement de l'air, par aspiration, et par aspiration et refoulement en même temps.

Dans le cas où la pression intérieure ou extérieure pourrait dépasser une limite nuisible, on peut adapter à la boîte à air deux soupapes : l'une s'ouvrant de dehors en dedans, l'autre de dedans en dehors. Ces soupapes seraient réglées de façon à laisser rentrer ou sortir l'air aussitôt que la pression extérieure ou intérieure deviendrait inquiétante.

L'appareil pourra être utilisé pour traiter l'air, l'oxygène et d'une façon générale les gaz susceptibles d'être ozonés.

Il est bien entendu que dans l'ozoneur qui vient

d'être décrit il sera possible d'employer de l'air comprimé refroidi sous pression et détendu dans la boîte à air.

Fabrication de l'air liquide.

Par M. Jean LOUMIET.

Cette invention a pour objet un procédé nouveau pour la fabrication de l'air liquide et en général pour la production du froid à basse température.

Il est basé sur la combinaison du procédé de production de froid par transformation d'énergie calorifique interne d'un fluide gazeux en énergie cinétique, allié comme il est indiqué ci-dessous avec la détente avec ou sans travail extérieur.

Disons d'abord que le principe de la production du froid par transformation d'énergie calorifique en énergie cinétique fut affirmé dans mon brevet du 1^{er} août 1902, n^o 323400 ; que le moyen de l'utiliser en fut donné et qu'il était l'objet de la deuxième revendication.

Cependant j'admettais à ce moment et j'admets encore (j'en donnerai ci-dessous les raisons majeures) que le froid produit ainsi est produit principalement à des températures relativement peu basses. On ne pourrait donc l'utiliser directement à la production de l'air liquide qui nécessite un grand froid à des températures très basses ; et c'est ce qui m'avait porté dans le même brevet à rechercher — pour les températures basses — une nouvelle source de froid qui était l'objet de ma troisième revendication.

J'ai cherché depuis un moyen d'améliorer le froid ainsi obtenu par production d'énergie cinétique et de l'améliorer jusqu'à la température nécessaire pour liquéfier l'air, car les avantages d'un tel procédé seraient nombreux et incontestables.

Ce moyen consiste en l'utilisation de la détente avec ou sans travail extérieur, suivant la méthode détaillée ci-dessous.

Appareil. — L'appareil de production d'air liquide représenté schématiquement sur le dessin se compose :

- 1^o D'un compresseur à forte pression *a*.
- 2^o D'un système de sécheurs *b* et d'épurateurs *c* pour enlever à l'air comprimé son humidité et son acide carbonique.
- 3^o D'un tube de détente *d* de préférence conique.
- 4^o D'un tube-manchon *e* enveloppant le premier avec un faible intervalle.
- 5^o D'une bouteille *f* faisant suite au tube *d*.
- 6^o D'un détendeur *g* qui réunit le tube *e* à la bou-

teille *f*. Ce détenteur est remplacé par une turbine à air lorsqu'on utilise la détente avec travail extérieur.

7° D'une turbine *h* utilisatrice de la force vive de l'air sortant du tube *d*.

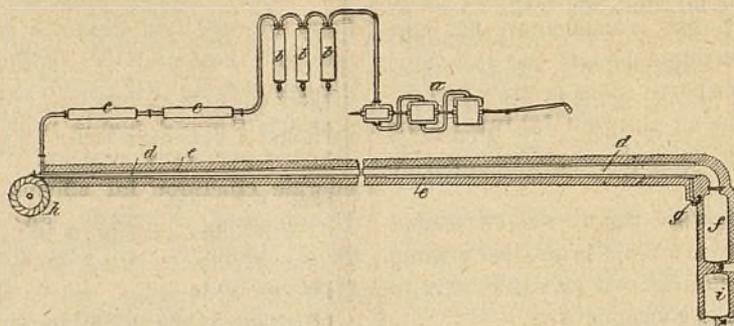
8° D'un système quelconque de récepteur *i* à la suite de la bouteille *f* et propre à recueillir l'air liquide.

Fonctionnement. — L'air sortant du compresseur *a* est envoyé dans le tube-manchon *e*. De là il passe en *g* où il se détend pour arriver dans la bouteille *f*,

d'où il suit par le tube *d*, où il finit de se détendre en gagnant une grande force vive qui est utilisée à la sortie sur la turbine motrice *h*.

Les deux détentes en *g* et dans le tube *d* sont des sources de froids. Ces froids se transmettent à l'air comprimé qui arrive, à travers les parois du tube *d*.

Le nouvel air comprimé arrive donc plus froid et subit en outre les deux mêmes causes de froid. Les effets se superposent pour produire un froid plus intense qui sera intégralement transmis à l'air com-



primé arrivant à nouveau en *e*. Par la superposition d'effets successifs la température s'abaisse ainsi d'une façon continue en *f* et jusqu'à la température de l'air liquide.

Le froid produit à partir de ce moment sert à la production de l'air liquide qui s'accumule en *f* et est recueilli en ce point par un des procédés connus.

De la nécessité absolue de la détente en g. — La chose ainsi dite, il semblerait à première vue, que la détente en *g* a le seul but de créer une source de froid supplémentaire et que, somme toute, sa nécessité n'est pas absolue. Je vais préciser — en détaillant mieux le phénomène — combien en réalité elle est nécessaire, et montrer le réel effet de ce moyen qui constitue la différence essentielle entre ce procédé et celui qui fait l'objet de la deuxième revendication de mon brevet français n° 323400 déjà cité.

Supposons par exemple le compresseur donnant l'air à 100 atmosphères. Imaginons un appareil en tous points semblable sauf le détenteur qui n'existe pas, la pression en *f* et *e* restant la même. Supposons qu'on puisse arriver avec cet appareil aux températures de l'air liquide. Un état de régime se produira à ce moment.

Il entre par *e* un poids d'air P_1 .

Il sort par *d* un poids d'air P .

$P_1 - P$ est l'air liquide produit.

Suivons dans le tube *d* les variations d'état du gaz.

Au début sa vitesse et sa pression sont peu varia-

bles, mais il n'y a aucune raison pour qu'il en soit de même de la température. Dans ces conditions le poids P d'air passera de 140° à 100° par exemple en accroissant sa vitesse de telle façon que la force vive correspondante est négligeable.

Le froid produit serait donc simplement

$$P \int_{-140}^{-100} c dT \quad (c \text{ chaleur spécifique sous pression}$$

constante, T température).

Mais en sens inverse il nous faut faire passer l'air P_1 de — 100° à — 140° un froid

$$P_1 \int_{-140}^{-100} c_1 dT$$

Mais la pression ayant peu varié, les chaleurs spécifiques c_1 sont sensiblement égales aux chaleurs spécifiques c correspondantes

$$\int_{-140}^{-100} c_1 dT = \int_{-140}^{-100} c dT \text{ très sensiblement}$$

D'où $P_1 = P$ très sensiblement.

C'est-à-dire qu'avec le froid produit par P kilos d'air passant de — 140 à — 100 on ne pourra refroidir en sens inverse que P kilos d'air de — 100 à — 140 et puisque nous n'avons pas de froid supplémentaire sensible en ces points.

La quantité d'air à laquelle on pourra donc don-

ner assez de froid à cette température pour la liquéfier est nulle ou insignifiante.

Par contre au point où la vitesse croîtra jusqu'à 600 mètres par seconde, la variation de force vive crée un froid de

$$\frac{1}{2} \times 9,81 \times \frac{360.000}{425} = 43 \text{ calories environ,}$$

chiffre très respectable et qui permet de refroidir de 0° à -100° une masse d'air complémentaire relativement grande.

Mais cette masse d'air une fois arrivée à -100° on est dans l'impossibilité de la refroidir plus loin et de la liquéfier, comme nous l'avons vu.

Le procédé peut être bon pour produire du froid et nous l'avons breveté en ce sens, mais il ne saurait être utilisé pour la production de l'air liquide sans modification.

La modification qui lui permettra d'être utilisé pour la production de l'air liquide ce sera la détente avec ou sans travail extérieur qui va accroître la qualité de ce froid produit et jusqu'à maintenant inutilisable, en le faisant passer à des températures très basses et jusqu'à la température de l'air liquide.

On sait en effet que l'accroissement de pression sur une masse d'air fait accroître dans un grand rapport sa chaleur spécifique. Ainsi si l'air comprimé à 20 atmosphères a pour chaleur spécifique à 0° : 0,247 et à -50° : 0,257 ; l'air comprimé à 100 atmosphères à des chaleurs spécifiques à 0° de 0,298 à 50° de 0,412. La différence entre ces chaleurs spécifiques s'accroît encore davantage au fur et à mesure que baisse la température.

Il en résulte que si on prend par exemple une masse d'air à 100 atmosphères et à 0° et qu'on la refroidisse à -75° elle fixe un froid :

$$\int_{-75}^0 C dT$$

la même masse sous la pression de 20 atmosphères fixerait un froid bien plus faible et à peu près moitié

$$\int_{-75}^0 c dT$$

Si donc on détend la masse jusqu'à 20 atmosphères et lorsqu'elle est déjà sous 100 atmosphères à -75° et que dans cette détente on ne lui laisse pas prendre de chaleur, son énergie interne n'est pas suffisante pour rester à la température T sous la pression de 20 atmosphères et il s'en faut de

$$\int_{-75}^0 C dT - \int_{-75}^0 c dT$$

la température de la masse se refroidit donc et jusqu'à un tel point -T₁ tel que

$$\int_{-75}^0 C dT - \int_{-T_1}^0 c dT$$

Autrement dit la moitié du froid environ soit :

$$\int_{-75}^0 c dT$$

reste sur la masse entre -75 et 0, l'autre moitié est rejetée à une température plus basse que -75 — sa température s'est abaissée — sa qualité de froid s'est accrue.

Le même phénomène se produit dans l'appareil.

La détente en g que nous supposons par exemple porter le fluide de 100 atmosphères à 20 atmosphères — porte au moment où l'état de régime est atteint — la moitié environ du froid à une température plus basse ou égale à celle de l'air liquide sous 100 atmosphères. Voici une source supplémentaire de froid aux basses températures qui permettra la liquéfaction d'une masse d'air supplémentaire. Mais ce froid transporté ainsi aux températures plus basses nous manquerait pour refroidir aux températures moins basses l'air comprimé car nous n'avons pas accru la quantité de froid par rapport à la température ambiante, mais seulement sa qualité en le reportant à plus basse température. Le froid qui est reporté à -140° n'existe plus de 0 à 100°. Mais nous avons vu qu'à ce moment intervient justement la production de froid par formation d'énergie cinétique. Cette source compense le froid rétrogradé aux températures plus basses et permet même le refroidissement jusqu'à -100° de l'air que le froid rétrogradé finira de refroidir jusqu'à la liquéfaction.

Somme toute la détente sert à accroître la qualité du froid produit par transformation d'énergie interne en énergie cinétique — en le faisant passer à des températures plus basses — et jusqu'à la température de l'air liquide.

En plus la détente avec ou sans travail extérieur produit un froid qui lui est propre. Ce froid produit à la plus basse température s'ajoute aux autres effets.

Le procédé met en jeu des appareils simples, les organes agissent à la température ambiante.

En plus le rendement sera très bon et c'est à l'avance certain, car il utilise de fortes détente et sous les meilleures conditions thermiques.

On atteindra sûrement pour 20 atmosphères en f une vitesse de 600 mètres par seconde.

La force vive correspondante représente un froid de 43 calories qui sera utilisé parfaitement si on fait arriver en e l'air à 100 atmosphères et qu'en g on le détende de 100 atmosphères à 20 atmosphères. Les pertes sont amplement compensées par le froid que la détente produit.

On doit ainsi obtenir 1 kilo d'air liquide sur 3 kilos d'air utilisé. L'air à comprimer est ainsi réduit au minimum. Aussi l'énergie mécanique nécessaire qui ne sera guère supérieure à 2/3 cheval si on tient compte de ce que rend la turbine à la sortie du tube T. Ce résultat est loin d'être obtenu pratiquement à l'heure actuelle par les autres procédés.

Imperméabilisation et coloration du papier et du carton.

Par E. RUCH.

Nous avons remarqué qu'en appliquant sur du papier ou du carton, même non collés, une ou plusieurs couches de la couleur que nous avons introduite, en 1902, dans le commerce, sous le nom d'*euchromine*, il se forme un enduit superficiel absolument imperméable à l'eau.

Poussant plus loin nos recherches, nous avons reconnu que le résultat ci-dessus pouvait également être obtenu par les peintures vendues sous le nom générique de peintures à l'eau froide, ainsi qu'au moyen de la silice et des silicates, soit seuls, soit en combinaison ou en mélanges avec différentes bases ou leurs sels, d'aluminium, de calcium, de magnésium, etc.

Ces corps étant intimement mélangés entre eux peuvent s'employer directement en les délayant à l'eau. Pour donner plus de souplesse à l'enduit, on peut ajouter de la glycérine, de l'huile, du savon, du suif, ou toute autre substance émoulliente. L'application peut se faire soit à la brosse, soit au rouleau, soit par projection, par vaporisation ou tout autre système. On obtient ainsi des papiers ou cartons couchés absolument imperméables.

L'imperméabilisation peut se faire sur une ou deux faces, soit en feuilles, après la fabrication finie, soit en rouleaux, par une machine juxtaposée à la suite de la machine à fabriquer le papier ou le carton.

L'enduit imperméable est une couleur d'un blanc

vif, qui peut facilement se teinter en toutes nuances, par l'addition de matières colorantes minérales ou végétales, naturelles ou artificielles, soit à leur état normal, soit transformées en laques ou autrement.

On peut lustrer cet enduit et le rendre plus lisse, en faisant passer le papier ou le carton entre deux cylindres ou en le soumettant à une forte pression, à froid ou à chaud.

En prenant une feuille de carton non collé recouverte d'un seul côté de l'enduit ci-dessus, et en présentant cette face sous un robinet d'eau ouvert en grand, on constatera, après quelques minutes, que l'épaisseur du carton est restée absolument sèche, résultat qui n'avait pas pu être obtenu jusqu'ici en blanc, ou en toute couleur, à volonté.

L'application industrielle de ce nouveau procédé d'imperméabilisation du papier et du carton est des plus variées et de nature à remplacer, dans la pratique, tous les emballages et enveloppes usités actuellement, papiers cirés, parcheminés, goudronnés ou autres, papier d'étain, boîtes de fer-blanc, etc. Dans la fabrication des papiers de tenture, l'emploi de papier, pouvant supporter l'eau et le lavage, est précieux à plus d'un titre.

On peut noter également la fabrication de tonneaux, bacs, récipients divers, fixes ou mobiles, pour les liquides, les toitures économiques, par l'application de papier, carton tuiles de carton imperméabilisé, et en général tous autres emplois où on a besoin de produits imperméables.

Procédé nouveau pour la production de l'anhydride azoteux et de sels de l'acide azoteux.

Par MM. FRÉD. BAYER et Cie.

L'objet de la présente invention concerne un nouveau procédé pour préparer l'anhydride azoteux et les sels de l'acide azoteux (NO^2Na , etc.). Ce procédé consiste à faire passer de l'ammoniaque avec de l'air ou de l'oxygène en excès dans un récipient contenant des oxydes de métaux lourds, comme p. ex. l'oxyde de fer, l'oxyde de cuivre, etc., ou un mélange de ces oxydes qui sont chauffés à des températures élevées, comme p. ex. à une température de 650-750° environ. Il est convenable d'employer comme oxyde métallique des pyrites grillées et désulfurées d'abord qui consistent, comme on sait, pour la plus grande partie en oxyde de fer et une petite quantité d'oxyde de cuivre.

Pour la production de sels de l'acide azoteux on fait réagir l'anhydride azoteux résultant sur les alcalis

caustiques ou sur le carbonate de soude ou de potassium, les oxydes métalliques, etc.

Exemple. — On fait arriver un mélange de l'ammoniaque avec de l'air en excès (2.3 pour 100 d'ammoniaque) dans un récipient contenant de l'oxyde de fer chauffé à 700° environ durant toute l'opération. On obtient ainsi un courant d'anhydride azoteux qu'on fait passer dans un condenseur pour en séparer de l'eau et de petites quantités de produits accessoires et alors dans une solution de soude caustique. On obtient ainsi une solution de nitrite de soude.

Il va sans dire qu'on peut varier et modifier dans certains degrés la manière d'opérer décrite dans l'exemple sans subir des changements essentiels du résultat.

Nouveau procédé de fabrication de la soude caustique

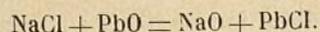
Par MM. Georges LATHAM et Georges KINSBOURG

Cette invention est relative à un nouveau procédé de fabrication de la soude caustique basé sur l'emploi du plomb ou oxyde de plomb et caractérisé en ce que la transformation chimique du chlorure de sodium en soude caustique s'opère par la voie sèche.

Pour mettre en pratique ce procédé on opère de la manière suivante :

On met dans une cuve ou marmite chauffée par un moyen convenable quelconque une quantité déterminée de chlorure de sodium. On chauffe jusqu'à la fusion complète de ce sel et on ajoute ensuite une quantité voulue de plomb métallique ou de litharge (protoxyde de plomb). A la température de fusion du sel qui est de 750° centigrades, le plomb ou la litharge entrent rapidement en fusion. On brasse alors intimement la masse au moyen d'un malaxeur approprié, et pendant un temps suffisant pour que toutes les réactions chimiques s'accomplissent.

Le plomb, fondu à une température deux fois supérieure à son point de fusion, s'oxyde rapidement, et, comme dans cet état il a une très grande affinité pour le chlore, il se combine à celui-ci pour former un chlorure de plomb insoluble; en même temps l'oxyde de plomb cède son oxygène au sodium pour former de l'oxyde de sodium ou soude caustique. La réaction peut donc se traduire de la manière suivante :



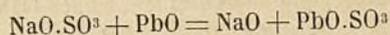
A la fin de l'opération, après refroidissement il reste un gâteau que l'on concasse et pulvérise; puis le tout est mis à digérer dans l'eau. La soude s'y

dissout seule. On décante alors le liquide et on fait évaporer à siccité par les moyens ordinaires. On obtient ainsi de la soude caustique (NaO.HO).

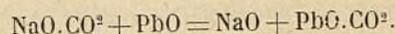
Le chlorure de plomb qui reste comme résidu de l'opération est desséché à son tour et le plomb peut être récupéré par la voie ordinaire et servir indéfiniment à d'autres opérations.

Il est indifférent, dans cette opération, de se servir de plomb métallique ou de litharge, car le plomb a besoin de s'oxyder préalablement pour se combiner. L'emploi de l'une ou l'autre de ces substances est donc subordonné aux moyens d'approvisionnement des régions où seront exploités ces procédés.

Ce procédé peut être appliqué également pour la production de la soude avec du sulfate ou carbonate de soude au lieu de chlorure de sodium. Dans ce cas il se forme un sulfate de soude insoluble ou bien du carbonate de plomb ou céruse également insoluble, conformément aux formules suivantes :



et



On voit d'après cette dernière réaction, qu'on a un moyen nouveau et économique de produire non seulement de la soude caustique, mais encore de la céruse en quantité considérable.

Procédé pour la production et la séparation simultanées de l'acide muriatique et de l'acide sulfurique.

ELEKTROCHEMISCHE INDUSTRIE Gesellschaft

On sait que le chlore et l'acide sulfureux additionnés d'eau réagissent en formant de l'acide muriatique et de l'acide sulfurique. Cette méthode a été souvent proposée pour la production simultanée des acides en grand. Le produit de réaction consiste, lorsque l'addition d'eau est modérée, après quelque temps dans un mélange de saturation d'acide muriatique et d'acide sulfurique. Lorsqu'on continue à ajouter à ce mélange de saturation du chlore et de l'acide sulfureux, l'acide sulfurique nouveau qui se forme élimine une partie de l'acide muriatique du mélange, de sorte que sa richesse en acide sulfurique augmente, tandis que sa richesse en acide muriatique diminue. L'acide muriatique éliminé par l'acide sulfurique s'échappe simultanément avec l'acide muriatique qui vient de se former, à l'état gazeux. Par une conduite systématique du procédé, on réussit à obtenir comme produit final de la réaction, du gaz acide muriatique presque pur d'une part et de l'acide sulfurique pur d'autre part.

On peut obtenir ce résultat en dirigeant les gaz et l'eau suivant le principe du contre-courant. Lorsque, par exemple, on introduit les gaz par le fond d'une tour dans laquelle par en haut entre l'eau ou de l'acide sulfurique aqueux, il se produit au commencement de l'opération, et au point de la rencontre des gaz avec le liquide, une réaction violente dont le produit consiste dans un mélange d'acide muriatique aqueux et d'acide sulfurique aqueux. Ce produit descend dans la tour et rencontre dans son parcours de nouvelles quantités de mélange gazeux avec formation de nouvelles quantités d'acides jusqu'à ce qu'il se forme un mélange de saturation d'acide muriatique et d'acide sulfurique. Lorsque ce point est atteint, l'acide sulfurique qui se forme lors de la continuation de la réaction du mélange de gaz avec le liquide, élimine l'acide muriatique du mélange d'acides, de telle façon que l'acide sulfurique qui devient de plus en plus concentré, descend au fond, tandis que l'acide muriatique s'échappe par en haut à l'état gazeux. Cet acide n'est pas absorbé, parce que sur son chemin il ne rencontre, lorsqu'on n'emploie pas trop d'eau, que des mélanges d'acides saturés d'acide muriatique. Au-dessus de l'espace où se produit la réaction principale entre le mélange de gaz et le liquide, il se trouve donc, lorsque l'admission d'eau ou d'acide muriatique est continue, à côté de gaz neutres et, éventuellement, de faibles restes de gaz non combinés, seulement de l'acide muriatique gazeux, de la vapeur d'eau et de l'acide muriatique aqueux. Une partie du gaz d'acide muriatique qui traverse cette couche est absorbée, lorsqu'on emploie de l'eau, par cette eau à son entrée et ramenée de cette façon à la couche de réaction, tandis que le reste d'acide muriatique gazeux quitte, éventuellement mélangé avec de la vapeur d'eau et d'excédents de gaz, la tour par en haut pour subir un traitement ultérieur convenable.

La quantité de chaleur qui se dégage au cours de l'opération favorise la séparation des acides du mélange d'acide. La séparation peut être facilitée par l'introduction de gaz pyriques chauds qui contribuent également à la concentration de l'acide sulfurique. Aux gaz qui entrent dans les espaces de réaction, on peut ajouter du sulfure hydrique, pendant l'oxydation duquel il se produit des phases qui sont analogues à celles qui viennent d'être décrites. Les acides obtenus sont, lorsque les courants de gaz sont maintenus uniformes, presque purs, c'est-à-dire par exemple que l'acide muriatique n'est mélangé qu'avec des traces de l'acide sulfurique formé et

avec des traces de l'acide sulfurique qui s'est formé par l'oxydation de l'acide sulfureux avec de l'oxygène atmosphérique.

Une difficulté de l'opération consiste en ce que par suite des fluctuations de l'admission du gaz, l'acide muriatique peut être rendu impur par l'acide sulfurique. Pour cette raison il est nécessaire de pouvoir exercer un contrôle sur les proportions du mélange des gaz réagissants, d'une manière rapide et continue. L'inventeur se sert pour cela du dispositif suivant :

On fait passer une partie du mélange de gaz d'une manière continue dans de l'eau constamment renouvelée et on fait l'épreuve d'excédent de l'un ou de l'autre des gaz en mesurant le potentiel que cette solution donne à une électrode neutre (charbon, platine) par rapport à une électrode quelconque à potentiel constant. Les potentiels de l'oxydation et de la réduction des deux gaz se trouvent assez écartés pour qu'un dispositif de mesurage convenable permette à tout moment de constater d'une manière indubitable l'excédent le plus faible de l'un ou de l'autre gaz. En outre on peut, au moyen d'un relais convenable, en combinaison avec ce dispositif, produire une influence automatique sur l'admission de l'un ou de l'autre gaz.

Il est indifférent pour le procédé que la quantité de gaz qui entre, contienne déjà des traces d'acide muriatique, telles que celles qui peuvent s'échapper avec l'acide sulfurique de l'espace de réaction, et qu'on utilise pour concentrer l'acide sulfurique formé par la chaleur des gaz pyriques et pour le débarrasser ainsi des traces d'acide muriatique, de chlore et de bioxyde de soufre.

Le dispositif de mesurage décrit peut être employé sur tous les points de l'appareil, par exemple aussi, lorsque, pour des raisons de convenance pratique, on ajoute au mélange de gaz qui entre, en des endroits différents, des quantités nouvelles et variables de chlore et d'acide sulfureux.

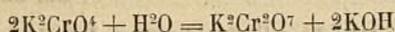
Lorsqu'il s'agit de la production d'acide muriatique aussi exempt que possible d'acide sulfurique, un excédent de chlore est utile pour débarrasser autant que possible le mélange de gaz, avant son entrée dans le dispositif pour condenser l'acide muriatique, du bioxyde de soufre. Pour éliminer du gaz d'acide muriatique l'excédent de chlore qui existe alors, avant sa condensation ou son traitement ultérieur, on emploie un système intercalé entre le dernier espace de réaction et le dispositif d'absorption d'acide muriatique, dans lequel système les gaz chloriques

sont mis en contact avec un agent de réaction, par exemple du chlorure de fer, du sulfide hydrique, des sulfides métalliques, etc., ou bien avec un agent qui absorbe le chlore, de sorte que le chlore se trouve retenu de la manière connue.

Transformation des chromates en bichromates avec production d'alcali

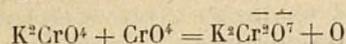
CHEMISCHE FABRIK GRIESCHEIM-ELEKTRON

Il est possible de décomposer les chromates alcalins quantitativement en bichromates et alcalis suivant l'équation :

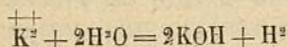


lorsqu'on place une solution de chromate neutre dans les deux chambres, séparées par un diaphragme, d'une cuve électrolytique et qu'on électrolyse à l'aide d'une anode inattaquable et d'une cathode à laquelle le chromate n'est pas réduit.

Dans la chambre anodique, on obtient du bichromate de l'oxygène suivant l'équation :



tandis que dans la chambre cathodique, la réaction suivante :



produit de la potasse caustique et de l'hydrogène. Dans le cas où la solution cathodique n'a pas une teneur en alcali trop grande, les rendements s'élèvent à 80-90 0/0 du rendement théorique.

Il est vrai que Häussermann a déjà proposé de transformer des chromates neutres par l'électrolyse, en bichromates en plaçant le chromate dans la chambre anodique et en chargeant la chambre cathodique d'eau (Dingler's Polyt. J. 288.161). Mais ce procédé n'est pas sans inconvénient, au commencement de l'électrolyse, en effet, il faut une tension très élevée, parce que la liqueur cathodique est très mauvaise conductrice et de plus le rendement en alcali et en bichromate devient très faible par suite du passage des ions-OH dans la chambre anodique.

Mais, en procédant conformément à cette invention, c'est-à-dire en remplissant la chambre cathodique également d'une solution de chromate, on a l'avantage d'un rendement élevé à une basse tension, le transport de l'électricité négative vers l'anode étant uniquement effectué par les ions-CrO₄.

Exemple.

Dans une auge en fer, reliée au pôle négatif d'une source de courant, on place une cuve établie avec

quelque matière de diaphragme convenable, de manière à diviser l'espace en deux compartiments. Dans la chambre extérieure ou chambre cathodique, ainsi que dans la cuve, on verse une solution de chromate saturée, puis on place dans la cuve une anode insoluble, par exemple de plomb ou de platine et on électrolyse jusqu'à transformation de tout le chromate en bichromate. Le volume de la chambre cathodique est calculé de manière que la solution ait une teneur en alcali d'environ 100 grammes par litre, lorsque la transformation du chromate en bichromate est terminée dans la chambre anodique. Mais on peut également, indépendamment de la durée de la réaction anodique, employer un électrolyte cathodique animé d'un mouvement de circulation. Pour maintenir une basse tension il convient d'élever la température du bain à 80-90°.

On concentre la solution cathodique lorsqu'elle présente la teneur convenable en alcali et alors le chromate, qui s'y trouve encore, est précipité quantitativement, tandis qu'il reste une lessive alcaline accusant 50° Baumé. Aussitôt après la transformation complète du chromate en bichromate, la solution anodique peut immédiatement être soutirée dans des cristallisoirs.

Procédé de production de bases aminiques des séries grasse et aromatique au moyen de la réduction électrolytique.

Par M. P. KNUDSEN

Cette invention a trait à la production de bases aminiques des séries grasses et aromatique par la réduction électrolytique des produits de condensation d'aldéhydes grasse ou aromatiques avec de l'ammoniaque ou de l'ammoniaque substituée (amine).

Il est connu depuis longtemps que beaucoup de ces produits de condensation se laissent transformer en bases aminiques par le moyen de l'hydrogène à l'état naissant. O. Fischer a produit de la benzylamine en traitant de l'hydrobenzamide par la réduction avec du sodium et de l'alcool et, dans la série grasse, on a transformé de l'hexaméthylèneamine en méthylamine par la réduction avec du zinc et de l'acide chlorhydrique (brevet allemand 73.812).

Néanmoins jusqu'à ce jour un procédé d'une application générale, lequel serait capable de transformer ces produits de condensation, aussi bien ceux de la série grasse que ceux de la série aromatique, en bases aminiques, tout en laissant la possibilité d'une bonne exploitation.

Le présent procédé, basé sur la réduction électro-

lytique des composés dénommés ci dessus est précisément susceptible d'application générale.

Si, pendant longtemps, on n'a pas essayé de réduire ces composés par l'électrolyse, c'est simplement parce que, d'après les observations faites jusqu'ici, en agissant sur les produits de condensation dont il s'agit avec des acides minéraux énergiques, tels qu'ils sont nécessaires dans la réduction électrolytique, ils se décomposaient facilement — à la température ordinaire et avec adjonction d'eau — en aldéhyde et ammoniacque (ou amine).

Les essais qui ont conduit à l'invention ci-après ont néanmoins démontré que :

1^o Beaucoup de produits de condensation des aldéhydes avec de l'ammoniacque ou des amines se dissolvent sans décomposition appréciable dans l'acide sulfurique concentré quand on les incorpore lentement — en employant éventuellement un dissolvant approprié — dans l'acide suffisamment refroidi, en ce sens que les sulfates qui en résultent, une fois formés sont — même à des températures sensiblement au-dessus de 0° — suffisamment stables pour pouvoir être réduits en bases aminiques par l'électrolyse avec un bon rendement.

2^o Dans les produits de condensation des amines aromatiques avec aldéhydes, dont la stabilité dans une solution concentrée d'acide sulfurique était connue d'après le brevet allemand 72.173, la réduction électrolytique en amines était réalisable seulement à des températures peu éloignées de 0°, après que le produit de condensation ait été incorporé préalablement dans l'acide sulfurique refroidi au-dessous de 0°.

On exécute le procédé d'une façon pratique en ce sens qu'après avoir dissous dans l'acide sulfurique les produits que l'on veut réduire — en observant les conditions indiquées ci-dessus, — on réduit la solution par l'électrolyse à l'aide d'un vase poreux, de préférence dans l'espace externe de la cellule, en refroidissant l'espace cathodique aussi bien que l'espace anodique, au moyen de glace ou d'un mélange réfrigérant.

Comme matière cathodique on peut employer n'importe quel métal utilisable dans une solution fortement acide ; dans beaucoup de cas on a employé des cathodes en plomb superficiellement oxydé, tels que ceux employés primitivement par J. Tafel. (*Compte rendu de la Société allemande de chimie.* — 33, 2.209).

En général, des couches basses du courant don-

nent les meilleurs résultats, tant comme courant que comme résultat d'exploitation.

Exemples :

A. — SÉRIE GRASSE

Méthylamine. — On dissout 20 grammes de hexaméthylèneamine dans 120 centimètres cubes d'acide sulfurique à 41° Baumé et 30 centimètres cubes d'acide acétique, avec réfrigération telle que la température ne dépasse pas 14 à 16°. On fait couler cette solution dans l'espace cathodique d'une cellule électrolytique rafraîchie au moyen de glace. Le cathode consiste en un cylindre de plomb oxydé superficiellement et se trouve dans l'espace externe de la cellule ; l'anode est également un cylindre de plomb placé, dans le vase poreux, dans de l'acide sulfurique à 41° Baumé. On électrolyse avec 6 ampères environ (concentration de courant d'environ 30 ampères par litre de liquide cathodique) ; durée de l'électrolyse, un peu plus de 8 heures.

On sursature le liquide cathodique avec de la lessive sodique, on distille la base et on recueille dans de l'acide chlorhydrique.

Ethylamine. — 30 grammes d'éthylidèneimine $C^6H^{15}N^3$, obtenu d'après le procédé de Délépine (*Comptes rendus* 125, 952 ; 128, 105) en laissant reposer plusieurs jours dans le vide de l'aldéhydammioniacque sur de l'acide sulfurique, sont incorporés lentement dans 120 centimètres cubes d'acide sulfurique à 41° Baumé, en ayant soin que la température ne dépasse pas 0°.

La solution est soumise à l'électrolyse, comme ci-dessus, en en rafraichissant l'espace cathodique au moyen d'un mélange réfrigérant, de manière que la température ne dépasse pas 10 à 12°. Le reste de l'opération comme ci-dessus.

Diéthylamine. — On mélange, sous réfrigération, 10 grammes d'aldéhyde avec la quantité calculée de solution alcoolique d'éthylamine ; on fait calculer la base anhydrique qui en résulte mélangée à 100 centimètres cubes d'acide sulfurique à 41° Baumé fortement refroidi, dans l'espace cathodique d'une cellule électrolytique rafraîchie au moyen de glace, comme déjà dit aux exemples précédents ; on soumet à l'électrolyse et on opère le produit comme dit ci-dessus.

B. — SÉRIE AROMATIQUE

Méthylbenzylamine. — On mélange 16 gr. 9 de benzaldéhyde avec 15 grammes de solution alcoolique de méthylamine. La base anhydrique est incorporée — sous forte réfrigération et sans que la température dépasse 0° — dans 120 centimètres cubes d'acide

sulfurique à 41° Baumé saturé d'éther, on électrolyse puis on opère comme dit ci dessus.

Ethylbenzylamine. — On l'obtient de la même manière avec du benzaldéhyde et de l'éthylamine au moyen de la réduction électrolytique.

Méthylaniline. — On dissout, à une température au-dessous de 0°.20 grammes d'anhydroformaldéhyd-aniline dans 90 centimètres cubes d'acide sulfurique à 61° Baumé et on réduit, à une température voisine de 0°, au moyen d'un cathode de plomb superficiellement oxydé, avec une concentration de 30 ampères par litre de liquide cathodique. Après la fin de l'électrolyse, le produit est alcalinisé, la base est décantée au moyen de vapeur d'eau et le peu d'aniline qui s'est formée postérieurement est séparée de la manière connue.

Procédé de fabrication de la soude caustique

Par M. Clinton Emerson DOLBEAR

La présente invention se rapporte à un certain mode de fabrication par lequel la soude caustique peut être préparée ou produite avec des terres alcalines ou mieux par lequel l'alcali contenu dans ces terres peut être transformé en soude caustique. Le but de l'invention consiste à réduire matériellement les frais de fabrication de la soude caustique, à simplifier la préparation de ce produit et, en même temps d'utiliser, pour en obtenir un article commercial, les dépôts d'alcalis trouvés dans les régions arides et non asséchées de la surface terrestre, comme dans les lacs ou égouts alcalins.

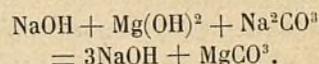
Dans l'exécution de la présente invention, il n'y a pas lieu de s'occuper particulièrement des sels de magnésium ni du chlorure de sodium présents dans la matière à traiter, car ces corps peuvent être éliminés de diverses manières ; lorsque les proportions de ces sels sont faibles, on peut les laisser, le seul résultat que l'on obtiendra alors sera de la soude caustique de moindre pureté.

L'alcali, dans les régions arides, apparaît ou est présent dans l'écorce extérieure de la surface terrestre, et ce sont ces débris ou produits inutilisés que la présente invention vise à transformer en soude caustique de valeur commerciale.

Le procédé consiste à dissoudre dans de l'eau la terre alcaline, si elle n'est pas en solution naturelle, comme c'est le cas pour les lacs ou égouts alcalins ; la solution alcaline ainsi formée est alors mise en contact avec de la chaux caustique, ce qui peut se faire en incorporant la chaux caustique à la solution

alcaline, ou en filtrant celle-ci à travers une couche de chaux caustique. Il en résulte des composés calcaires insolubles et de la soude caustique qui est soluble dans l'eau. Les seuls autres composés solubles qui sont dans la solution dès le début, ou qui subissent une transformation et sont rendus solubles, sont le chlorure de sodium et des sels de magnésium. Toutefois, les sels de magnésium n'existent pas souvent, comme c'est le cas pour les carbonate et sulfate de soude en grande quantité dans les alcalis ; et le carbonate de magnésie est insoluble dans l'eau et soluble légèrement seulement dans une solution de carbonate de soude. Par conséquent, il n'est pas nécessaire d'éliminer les sels de magnésium, si ce n'est lorsque l'on a besoin d'obtenir une soude caustique d'une pureté exceptionnelle. Au cas où il y aurait lieu d'éliminer les sels de magnésium, cette élimination peut se faire comme suit : ou bien l'on fait bouillir la solution alcaline primitive pour dissoudre le sel double de carbonate de soude et de magnésium, ce qui le précipite ; ou bien l'on ajoute à la solution d'hydrate de sodium une quantité suffisante de carbonate de soude pour amener le magnésium à se transformer complètement en carbonate et pour qu'il n'y ait plus en dissolution un excès de carbonate de soude.

La réaction, dans ce cas, sera la suivante :



Le carbonate de magnésium ainsi formé sera insoluble, et par conséquent, pourra être séparé facilement de la solution d'hydrate de sodium.

La solution ne contiendra alors que de l'hydrate de sodium et du chlorure de sodium. L'hydrate de sodium est soluble dans une fraction de son poids d'eau, tandis que le chlorure de sodium demande plusieurs fois son poids d'eau pour se dissoudre. Le chlorure de sodium peut donc être séparé par tout procédé ordinaire de cristallisation, par évaporation, par exemple, et l'on enlève la liqueur mère qui renferme la soude caustique, lorsque le sel est pratiquement éliminé.

La dernière opération du procédé consiste à évaporer la solution mère renfermant la soude caustique, en vue de sécher celle-ci et de lui donner une forme commerciale. Si le produit doit être employé immédiatement, c'est-à-dire au cas où la fabrication de la soude caustique se fait à l'endroit même où cette dernière doit être employée, l'évaporation n'est pas nécessaire, puisque la soude caustique est alors en

dissolution ou dans les conditions requises pour être utilisée immédiatement.

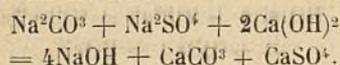
Ainsi qu'il a été expliqué plus haut, il n'est pas nécessaire d'enlever le chlorure de sodium et les sels de magnésium, sauf dans le cas où il s'agit d'obtenir une soude caustique excessivement pure.

Les proportions requises pour l'exécution du procédé sont, à peu près, les suivantes :

L'on dissout une tonne de terre alcaline dans environ dix fois son poids d'eau, en vue de faire la solution d'alcali, à laquelle on incorpore environ une demi-tonne de chaux caustique. Avec ces proportions, l'on obtient, après le traitement, environ une demi-tonne de soude caustique livrable au commerce.

En termes plus précis, l'on peut dire que le procédé consiste à former d'abord une solution de terre alcaline, ou à prendre une solution naturelle, à y ajouter de la chaux caustique en quantité suffisante pour transformer la solution alcaline en solution de soude caustique, puis à réduire cette solution à l'état de soude caustique sèche ou commerciale, si le produit est destiné à être embarqué.

En ne tenant pas compte du chlorure de sodium et des sels de magnésium que renferme la solution primitive, voici comment se formule la réaction résultant de l'introduction de la chaux caustique dans la solution alcaline :



Le CaCO^3 et le CaSO^4 étant insolubles, la solution ne renfermera donc que 4NaOH et NaCl . L'on évapore alors cette solution jusqu'au moment où le NaCl est cristallisé en grande partie ou totalement. La liqueur ne renferme alors que du NaOH , qui est le produit désiré et qui, pour être expédié, peut être récupéré, par évaporation, comme produit commercial.

Procédé pour l'épuration de l'anhracène brut

Par M. Ludwig SCHOLVIEN

Le procédé a pour but la production d'un anhracène de commerce ayant une teneur d'environ 45 à 50 p. 100 telle que les fabriques de couleurs l'emploient comme matière première pour la production d'un anhracène de la teneur d'environ 90 p. 100.

Jusqu'à présent on opère de manière qu'on lave l'anhracène brut avec des huiles de goudron légères ou lourdes, ou qu'on la chauffe simplement jusqu'à la fusion d'une petite partie (environ à 45° C.) pour éliminer ensuite, par la pression ou par la succion, les parties fondues. Le premier mode d'opérer fait

bien obtenir un produit avec plus de 40 pour 100 d'anhracène, mais en raison de l'emploi d'huiles de goudron au lavage, le procédé n'est nullement rationnel. Le second mode d'opération est bien moins coûteux, mais il ne produit que rarement un produit commercial d'une teneur supérieure à 40 p. 100 ; en général le produit ne contient qu'environ 38 p. 100 d'anhracène pur.

En faisant l'application du présent procédé on obtient toujours et sûrement un produit ayant une teneur d'environ 45 p. 100 et au dessus. Ce procédé consiste en ce qu'on chauffe l'anhracène brut, sans aucune addition d'huile, jusqu'à sa fusion totale. Pour obtenir cette fusion, il suffit de chauffer à environ 100° C.

Quand toute la masse est fondue, on la refroidit uniformément jusqu'à environ 50° C. et ensuite on sépare par la succion la masse cristallisée de la partie restée liquide. Après le traitement dans la turbine centrifuge, on obtient directement une anhracène ayant une teneur de 45 à 50 p. 100.

ERRATA

Dans notre précédent article sur *Les Nouveaux Progrès de la Séparation Magnétique des Minerais* :

Page 52, texte de la 1^{re} colonne, lire fig. 2 au lieu de fig. 3.
Page 52, texte de la 2^e colonne, lire fig. 2 au lieu de fig. 4.
Page 54, texte de la 1^{re} colonne, lire fig. 5 au lieu de fig. 7.
Page 54, texte de la 2^e colonne, lire fig. 4 au lieu de fig. 6.
Page 55, texte de la 2^e colonne, lire fig. 6 au lieu de fig. 10.
Page 53, figure de la 1^{re} colonne. Le cliché du séparateur à cylindre est celui de la fig. 8 de la page 55 et vice versa.

LOSAGE DE LA SUBSTANCE PEAU

Recherche du degré de tannage des cuirs en cours de fabrication

Par Ed. NIHOUL.

Dans un travail publié dans le courant de l'année dernière (1), j'ai étudié entre autres points, d'une façon particulière, le dosage de la substance peau par la méthode de Kjeldahl.

Pour déterminer la substance peau dans le cuir, on se base sur la composition élémentaire de la peau d'une part, du tanin de l'autre. Ce dernier corps ne renferme que du carbone, de l'hydrogène et de

(1) *Contribution à l'étude chimique des cuirs* (Collegium. Central-Organ des internationalen Vereines der Leder-Industrie-Chemiker, 32).

l'oxygène, tandis que la peau renferme de l'azote en plus. Or les recherches de von Schroeder et Paessler (1) ont démontré que la teneur en azote des différentes sortes de peau en tripe était sensiblement constante pour une même espèce de peau.

Voici les chiffres admis par ces auteurs, chiffres qui résultent d'un très grand nombre d'analyses :

a) 17.80 0/0 d'azote se trouvent dans les peaux de vache, bœuf, veau, génisse, cheval, porc ;

b) 17.40 0/0 d'azote se rencontrent dans les peaux de chèvre, chevreuil, cerf ;

c) 17.10 0/0 seulement dans celles de mouton.

Ces chiffres sont indiqués naturellement sur la matière sèche. Il suit de là que :

1° 1 0/0 d'azote dans la première catégorie correspond à 5,62 0/0 de substance peau ;

2° 1 0/0 d'azote dans la seconde équivaut à 5,75 0/0 de substance peau ;

3° 1 0/0 d'azote dans les peaux de mouton correspondant à 5,85 0/0 de substance peau.

Toute la question revient donc à doser l'azote organique dans la substance cuir, c'est-à-dire dans le cuir débarrassé de sa graisse et de son extrait aqueux.

Fahrion a publié récemment (2) une autre méthode de détermination de la substance peau. D'après quelques essais auxquels j'ai soumis la méthode, la teneur en tanin combiné obtenue de cette façon est trop élevée. Il semble d'ailleurs que le procédé en lui-même amène la résinification de ce tanin.

Voici quelques conclusions auxquelles j'étais arrivé :

1° L'emploi de l'acide sulfurique concentré peut se limiter à 10 centimètres cubes pour 0 gr. 7 de matière attaquée ;

2° La durée d'ébullition doit être d'une demi-heure ; une ébullition de plus longue durée est inutile ;

3° L'addition de permanganate de potasse est indispensable dans les conditions précédentes ; une ébullition ultérieure à la décoloration est dans ces conditions inutile ;

4° L'addition de sulfate de cuivre est aussi sans effet et allonge les opérations ; il en est de même du mercure, du sulfate de potasse, etc.

Après avoir vérifié l'exactitude de ses conclusions, le Dr G. Parker, à la suite de l'importante et intéressante étude de tannage comparé communiquée à la Section de Nottingham de la Société de chimie industrielle, dans sa séance du 28 mai dernier, disait :

(1) Von Schroeder et Paessler, *Untersuchung verschiedener Blossen* (Dingler's Journal, 1893, 11, 12, 13).

(2) *Chemiker Zeitung*, XXIII, 43, p. 452.

« that Nihoul's modification of Kjeldahl's method, which he had described, answered the purpose for leather better than any other method (1) ».

Cette confiance dans mes résultats n'a pas été partagée par M. H. D. Law, qui vient de présenter à ce sujet quelques observations à la dernière séance de la Yorkshire section (2).

Disons tout d'abord que le contrôle qu'il a fait de mes essais nous trouve d'accord sur la plupart des points ; il en est cependant un pour lequel nous avons trouvé des chiffres un peu différents ; c'est pourquoi je désire répondre au travail de M. Law, d'autant plus qu'il semble annoncer comme conclusions de ses analyses des déductions qui résultent de mon travail et qui s'y trouvent énoncées tout au long.

La petite note publiée par Procter et Turnbull concernant le sujet qui nous occupe n'a pas été, comme le dit M. Law, une série d'expériences en vue de déterminer le meilleur oxydant à employer dans la méthode de Kjeldahl. Nous n'y constatons, en effet, que quatre analyses, la première faite au moyen du mercure, la seconde au moyen d'oxyde de cuivre, la troisième et la quatrième au moyen de sulfate de cuivre cristallisé et anhydre ; le mercure accuse un résultat un peu plus faible que les autres. Leur quatre analyses ont porté sur de la poudre de peau et non sur du cuir, c'est-à-dire sur une matière plus azotée que ce dernier et, par conséquent, plus facilement attaquant encore. L'emploi des sels de cuivre dans la méthode de Kjeldahl n'est nullement dû à MM. Procter et Turnbull. Ces deux collègues ont, en effet, constaté comme moi que lorsque nous avons visité ensemble, lors du Congrès de Copenhague en 1899, le laboratoire de Kjeldahl à l'École de Carlsberg, on employait concurremment avec la méthode primitive le procédé à l'oxyde et au sulfate anhydre de cuivre dans les analyses agricoles courantes. L'introduction des sels de cuivre dans la méthode date de 1885 et est due à Willfarth. Si j'ai fait quelques essais sur le dosage de la substance peau par le procédé Kjeldahl, c'est que, lors d'un travail sur la composition des cuirs belges (3), la méthode telle qu'elle était recommandée par mes collègues anglais ne m'avait pas donné des résultats satisfaisants.

La méthode de travail que j'ai suivie est la méthode ordinaire, mais nullement le dispositif quelque peu primitif recommandé par Procter et Turnbull, dis-

(1) *Journal of the Society of chemical Industry*, 12, vol. 21, 30 juin 1902.

(2) *Ibidem*, p. 847.

(3) *Bourse aux cuirs de Liège*, septembre 1901.

positif que M. Law a employé. L'attaque se fait dans le ballon même qui plus tard sert à la distillation ; ils n'emploient pas de réfrigérant pour condenser le liquide distillé ; ce réfrigérant est remplacé par une pipette se rendant dans un petit matras, qui lui-même plonge dans un vase de Berlin renfermant de l'eau (1).

Pour la détermination de l'excès d'acide, l'auteur s'est servi d'une solution de carbonate sodique avec le méthylorange comme indicateur. Je dois avouer que si je conçois l'emploi de cet indicateur lorsqu'il s'agit du dosage d'un carbonate soluble au moyen d'un acide titré, je ne conçois nullement que l'on emploie le procédé inverse pour le dosage d'un acide ; car, indépendamment du fait que l'acidimétrie est beaucoup plus rapide, plus exacte et plus commode quand on fait usage d'une solution titrée de soude, de potasse ou d'ammoniaque, l'emploi du méthylorange pour le dosage des carbonates alcalins ne conduit à des résultats exacts que lorsque l'on possède une très grande habitude de ce réactif.

M. Law a trouvé dans une série de dosages pour lesquels la durée d'attaque avait varié d'une demi-heure à deux heures et demie, que les résultats les plus faibles avaient été obtenus par un chauffage d'une demi-heure, le liquide n'étant d'ailleurs pas limpide ; c'est à cette dernière cause qu'il attribue les effets obtenus. Dans mes essais avec le sulfate de cuivre, je ne me suis arrêté que lorsque le liquide était complètement limpide et de coloration verte ou bleue, ce qui fut obtenu, comme je l'ai indiqué, au bout de trois quarts d'heure ; cette cause n'a donc pu intervenir dans mes résultats, et je ne puis m'expliquer le peu de différence obtenue par M. Law entre le premier et le dernier dosage.

Quant à la concordance des résultats obtenus par Procter et Turnbull, indépendamment de la question de savoir si cette concordance eût persisté s'ils avaient aussi fait un essai au permanganate, il faudrait peut-être en chercher la cause dans la nature du produit examiné. Ces auteurs ont en effet opéré sur de la peau exempte de toute autre substance, et je crois que la présence de matières étrangères non azotées (le tannin pourrait être dans ce cas) a une influence assez considérable sur la rapidité d'attaque.

En ce qui concerne la durée de l'attaque dans les analyses ordinaires, durée à laquelle M. Law n'attache aucune importance, je crois utile de rapporter

(1) Voir description et figure dans *Journ. of the Soc. of chem. Ind.*, vol. 19 130.

ici un passage du travail publié en octobre 1900 par M. Van Engelen (1) :

« Hâter l'opération en diminuant la durée du temps de chauffe a toujours été le but que se proposaient les chimistes apportant quelque modification au procédé Kjeldahl. C'est précisément cette diminution dans la durée de l'action de la chaleur qui est une des causes d'infidélité reprochées à la méthode de Kjeldahl. On se trompe étrangement en pensant que la transformation intégrale de l'azote des albuminoïdes en azote ammoniacal peut être obtenue dans l'espace d'une heure ou d'une heure et demie. La décoloration de l'acide sulfurique, terme d'arrêt pour la plupart des chimistes, n'est nullement l'indice de la fin de l'opération. »

Le professeur Van Engelen démontre expérimentalement que pour l'analyse des tourteaux, par exemple, il est indispensable de chauffer pendant trois heures ; ce n'est guère qu'après ce laps de temps que les résultats deviennent constants. « Il n'est du reste pas nécessaire, ajoute-il, de pousser la chose aussi loin pour se convaincre du temps exigé pour la transformation de l'azote organique en azote ammoniacal. Quand on distille, après s'être arrêté dans la désagrégation sulfurique à la décoloration, il se dégage une odeur d'ammoniaque composée rappelant fortement la triméthylamine. »

M. Law a voulu aussi faire quelques recherches sur l'emploi du permanganate pour finir l'opération. Contrairement à ce qu'il affirme, l'emploi du permanganate n'amène aucune précaution spéciale, si ce n'est de faire refroidir le ballon de Kjeldahl avant d'ajouter le permanganate et d'ajouter celui-ci par petite quantité. Les résultats qu'il publie à ce sujet confirment ceux figurés dans mon travail sous les nos 11, 12, 13, c'est-à-dire qu'il est inutile de prolonger l'ébullition une fois l'oxydation obtenue. La quantité de réactif qu'il emploie est beaucoup trop considérable ; quelques cristaux suffisent si l'on a fait bouillir pendant une demi-heure le mélange de poudre de cuir et d'acide sulfurique. C'est cet excès de réactif qui produit les soubresauts indiqués par lui et qui retarde la décoloration, par suite des composés de manganèse mis en liberté.

Ajoutons qu'il est absolument inutile de continuer à faire bouillir le liquide pendant une demi-heure après l'addition de permanganate ; quelques minutes suffisent si l'on chauffe légèrement et progressivement le liquide sitôt le réactif ajouté.

(1) *Bull. Assoc. belge des chim.*, XIV, 40, p. 398,

L'emploi du permanganate n'est nullement d'introduction récente ; il fait partie du procédé tel qu'il fut imaginé par Kjeldahl lui-même (1). Après avoir été abandonné pendant quelque dix ans, il est revenu à la mode depuis le Congrès de Chicago (1894). C'est le procédé au permanganate qui est employé depuis cette époque au laboratoire de chimie industrielle de l'Université de Liège ; il a toujours donné de très bons résultats.

En conclusion, le permanganate de potasse est l'agent oxydant le plus rapide, le plus commode et le moins sujet à variations dans le dosage de l'azote organique, par la méthode de Kjeldahl, dans le cuir ou les produits similaires. L'emploi des autres oxydants allonge et complique inutilement l'opération, tout en amenant de nombreuses casses d'appareils. Je crois aussi devoir insister sur le temps employé pour expulser l'ammoniaque et sur la dilution préalable à donner à la solution ; trois quarts d'heure sont nécessaires pour expulser complètement l'ammoniaque du liquide, porté préalablement à 400 c. c., les trois cinquièmes de ce volume devant passer à la distillation.

Cette méthode de dosage de la substance peau pourrait évidemment être employée avantageusement pour déterminer les progrès du tannage pendant la fabrication. En tannerie, on opère plus simplement : on se borne à couper une lanière mince du cuir en préparation et l'on examine l'aspect de la section récemment faite.

Nous sommes parvenu, à l'École de tannerie de Liège, à rendre ce procédé beaucoup plus sensible en faisant une coupe au rasoir ou au microtome et en colorant la préparation par le réactif de Biandi (2). Par ce réactif, préparé de la façon que nous allons indiquer, la substance peau se colore en rouge rosé, tandis que la partie tannée prend une coloration vert foncé ; la transition est très nette et très visible.

Le fragment de cuir en travail de passerie ou de tannage est passé par les alcools habituels (50°, 70°, 94° absolu) pour déshydrater les tissus, de là dans le chloroforme, puis dans une solution saturée de paraffine dans le chloroforme. On imprègne ensuite de paraffine de moins en moins fusible, puis on enrobe dans la paraffine dure. Les coupes faites au microtome sont ensuite déparaffinées par le chloroforme ou le xylol, passées par les alcools en sens inverses, puis plongées dans l'eau distillée.

M. Palmer, professeur à notre école de tannerie,

(1) *Jahresbericht des chemische Techn.*, 1883.

(2) A. Bolles Lee, *Microtomist's Vade Mecum*, p. 219, 1896.

modifie comme suit la préparation du réactif de Biandi-Heidenhaim :

1 c. c. de la solution de Biandi est dilué au moyen de 40 c. c. d'eau distillée à laquelle on ajoute goutte à goutte et avec précaution une solution centinormale d'acide acétique jusqu'à coloration franchement jaune. On y plonge la coupe pendant une nuit ; toute la partie attaquée par le tanin se colore en vert franc. On ajoute alors encore quelques gouttes de la solution centinormale d'acide acétique jusqu'à teinte légèrement rosée. On abandonne jusqu'au lendemain ; le tissu non tanné se colore en rouge. La préparation peut alors être examinée.

Si l'on désire la conserver pour comparer au jour le jour ou d'une semaine à l'autre l'effet produit par les jus tannants, on peut la monter dans le baume. Il faut savoir, en effet, que lorsqu'on s'y prend de la façon indiquée plus haut, la teinte verte résiste parfaitement à l'action des alcools ; il faut toutefois éviter soigneusement l'emploi de l'huile de girofle.

Il est bien évident qu'avec un peu d'habitude, on peut se passer du microtome et de toute la technique ordinaire des préparations anatomiques, et qu'en faisant les coupes à la main et les colorant directement, on peut suivre à tout moment le travail de l'usine.

REVUE DES PÉRIODIQUES FRANÇAIS & ÉTRANGERS

Les matières premières des engrais, par B. CHANZIT
(*Rev. Vit.*, 1903, n° 519, p. 526).

La fabrication des engrais comporte l'emploi de matières premières à base d'azote, d'acide phosphorique et de potasse.

Pour l'azote on a recours au nitrate de soude ou au sulfate d'ammoniaque.

Le nitrate de soude est un produit importé du Pérou et du Chili, titrant 15 à 16 0/0 d'azote et valant 22 à 25 fr. les 100 kilos. On le choisit pour les sols compacts, car dans les sols légers, il risquerait d'être entraîné par les pluies ; convenant à toutes les cultures, on le répand à la dose de 300 à 400 kil. par hectare.

Le sulfate d'ammoniaque apporte de l'azote ammoniacal ; son assimilabilité est moindre que celle du nitrate de soude, car avant son absorption, il doit se nitrifier, transformation s'effectuant en 20 à 25 jours. Ce composé s'obtient dans les usines de vidange et dans les usines à gaz. La première provenance est meilleure, car dans la seconde, on rencontre de minimes quantités de cyanures, nuisibles à la végétation.

Il titre 20 à 21 0/0 d'azote et est coté 34 francs les 100 kil. On le répand à la dose de 250 à 300 kil. par hectare.

L'acide phosphorique est emprunté aux superphosphates aux scories de déphosphoration ou aux phosphates fossiles. Les superphosphates titrent de 14 à 16 0/0 d'acide phosphorique et valent 6 fr. 25 environ les 100 kil. On les emploie pour les sols compacts et calcaires à la dose de 400 à 500 kilogr. par hectare.

Les scories sont des phosphates métallurgiques, d'assimilation assez bonne.

Leur emploi comporte 1.000 kil. par hectare et leur richesse varie de 12 à 16 0/0 d'acide phosphorique ; quant à leur prix, il dépend essentiellement de la distance du lieu de production.

Entin les phosphates fossiles, d'assimilation lente, ne doivent être employés que lorsque le sol n'a pas un pressant besoin d'engrais phosphaté.

La potasse, complétant les éléments nécessaires, est fournie par le sulfate de potasse, contenant 50 0/0 de potasse et valant 56 francs les 100 kil.

Il est employé à raison de 100 à 200 kil. par hectare. Les autres sels de potasse sont trop coûteux ou de valeur inférieure. L'application des engrais phosphatés et potassiques, peut se faire en automne et en hiver.

Sur la théorie de la saponification, par L. BALBIANO (*Ber. der Deut. Chem. Ges.* 1903, 1571).

L'auteur a traité la tribenzoïne $C^3H^5 (COOC^6H^5)^3$ par des quantités insuffisantes de potasse alcoolique, pour s'assurer si le produit obtenu est un mélange de mono et de dibenzoïne ou un mélange de tribenzoïne inaltérée avec de l'acide benzoïque et de la glycérine. De ces essais, il résulte que la saponification est totale et que la quantité de tribenzoïne saponifiée est proportionnelle à la quantité de substance saponifiante. Donc l'hypothèse de Lewkowitsch sur la saponification graduelle de la tribenzoïne est non fondée.

Dosage de l'acide sulfurique, par F. RASCHIG (*Zeit. f. ang. Chem.* 1903, 617).

L'auteur ajoute à froid à la solution acide ou neutre à analyser 150 cc. d'une solution de chlorhydrate de benzidine (18 gr. 5 de benzidine par litre) par décigr. de SO^2H^2 à précipiter, filtre à la trompe après 5 minutes de repos, et lave avec un peu d'eau.

Le filtre est alors introduit dans une fiole d'Erlenmeyer avec 50 cc. d'eau et on agite fortement pour le désagréger, ce qui donne une bouillie de papier et de sulfate de benzidine, qu'on titre avec de la soude décimale à la température de 50°, après addition d'une goutte de phénolphtaléine. Vers la fin du titrage, pour s'assurer de la décomposition totale du sulfate de benzidine, on porte à l'ébullition.

Ce procédé est applicable à l'acide libre aussi bien qu'aux sulfates. La présence de sels ferriques entrave son emploi et l'amidon empêche la complète précipitation du sulfate de benzidine.

Nouvelle composition à base de cire applicable en galvanoplastie, par Dr. ARMIN FISCHER (*Chem. Zeit.*, 1903, 1107).

La composition suivante convient pour la confection des moules galvanoplastiques (pour cuivre, argent, etc.) : fondre ensemble de cire jaune et 9 p. de césine et y incorporer 1 p. de graphite finement lévigné. La composition obtenue est coulée en plaques comme d'habitude.

Graisse des peaux de mouton (*The Oil and Colouring Journal*, sept. 1903).

Toutes les peaux animales contiennent une certaine quantité de corps gras, et même les peaux de mouton en contiennent une quantité notable, dont il importe pour le tanneur d'opérer la séparation. On a essayé de le faire sur les peaux brutes, toutefois il a paru plus pratique de procéder préalablement au délainage.

Ce corps gras se compose de cholestérines et est analogue sous bien des rapports au suint. Certaines peaux de mouton contiennent jusqu'à 40 0/0 de ce corps gras.

Dans certaines tanneries importantes d'Angleterre et d'autres pays, ce dégraissage s'opère par pression hydraulique à chaud des peaux délainées et humides.

Toutefois par ce procédé on n'extrait pas tout le corps gras et dans les établissements importants de l'Argentine on applique la méthode par extraction.

Les peaux délainées et humides sont introduites dans l'appareil à extraction, constitué par un tambour rotatif revêtu de zinc et l'épuisement se fait par la benzine et l'alcool méthylique, en prolongeant le traitement pendant 1 h. à 1 h. 1/2. Le rôle de l'alcool méthylique est de faciliter le mélange de la benzine avec l'eau. Les peaux retirées sont rapidement pressées et la majeure partie du corps gras extraite à l'état liquide. On régénère le dissolvant avec une perte de 30 0/0. Un nouvel appareil a été breveté par Turney, permettant la régénération presque intégrale du dissolvant.

Les corps gras extraits sont blancs ou bruns et sont employés pour la fabrication des savons et bougies.

Huile de térébenthine russe (*Oil and Colourman's Journal*, 1903, sept.)

L'huile russe brute a une mauvaise odeur et ses propriétés siccatives sont imparfaites. On a vainement et souvent tenté de le déodoriser, l'odeur caractéristique persiste dans toutes les huiles épurées. Toutes les huiles de térébenthine se composent d'hydrocarbures de la formule $C^{10}H^{16}$; la provenance américaine contenant surtout du pinène, qui est dextrogyre, la provenance française du térébenthine lévogyre, et les provenances russe et suédoise, l'hydrocarbure, la sylvestrine dextrogyre. L'huile russe épurée a une odeur sucrée, tandis que la sylvestrine complètement purifiée a une odeur agréable. Par suite d'anciens préjugés, la provenance russe ne trouve pas d'emplois importants, bien que par suite des prix élevés de la provenance américaine on ait essayé d'en forcer la vente, à l'état épuré. Il faut,

toutefois, si on veut espérer réussir, abandonner la mauvaise pratique de l'addition du pétrole ou des huiles minérales. Le produit pur, doit par distillation, abandonner un résidu à peine sensible par distillation; entre 150 et 165° C. il faut que 70 0/0 aient distillé et le reste complètement au-dessous de 180° C. Le produit doit être blanc, tout au plus paille clair et la densité ne doit pas dépasser 0,863. Le point d'inflammabilité étant compris entre 35 et 38°. Le pouvoir rotatoire doit être dextrogyre de 15 à 20°. Ce produit est excellent et même préférable au produit américain, son odeur disparaissant rapidement. La différence des prix des deux produits, de 7 à 10 livres (175 à 250 fr.) par tonne. On trouve sur les marchés des prix moins élevés, mais les produits sont plus ou moins purs.

Distillation sèche des résidus alcalins de l'épurateur du pétrole, par A.-P. LIDOFF (*Westn. Shirov. Wschsch.*, 1903, 128).

Les lessives alcalines provenant du raffinage du pétrole et des huiles de graissage peuvent être utilisées de deux manières: ou on les évapore, calcine et transforme le résidu en carbonate de sodium ou soude caustique ou on sépare les acides naphthéniques par traitement par l'acide sulfurique, mais en ce cas la soude est perdue sous forme de sulfate sans valeur. L'auteur propose le procédé suivant pour utiliser ces lessives résiduelles: on les évapore à sec et soumet le produit obtenu à la distillation sèche. Il faut conduire l'opération avec prudence car au début il y a formation de mousse. On obtient 45 à 60 0/0 de distillat qui présente un poids spécifique de 0,865.

La distillation commence déjà au-dessous de 100° et le produit est constitué par un liquide mobile, d'odeur aromatique agréable, de coloration jaune-clair.

Il est constitué essentiellement par un mélange d'acétones, engendrées par la décomposition des naphthénates et d'hydrocarbures. La fraction 110°-150° a un poids spécifique de 0,799 à 20°, dissout les résines facilement et peut être utilisé comme succédané de l'essence de térébenthine. La fraction 150°-200° a un poids spécifique de 0,8424 et un degré d'inflammabilité de 35°, se laisse facilement épurer par traitement à l'acide sulfurique et à la soude caustique, brûlant bien dans les lampes ordinaires.

Les fractions supérieures sont plus foncées, présentant une certaine viscosité et point d'odeur acétonique. Le résidu charbonneux contient encore 30 0/0 de carbone, brûle bien et peut servir à l'extraction de la soude. L'utilisation par ce procédé des lessives résiduelles du traitement des huiles est plus difficile, car la séparation de l'eau par évaporation est bien plus difficile.

Sur l'emploi de l'acide formique en tannerie, par BERGERAT (Conf. faite le 28 nov. 1903, Hôtel des Chambres syndicales, d'après *Halle aux Cuirs*).

D'abord l'auteur examine le rôle de ce composé dans le déchaulage, en constatant qu'au sortir du pelanage les peaux renferment de 0,37 à 0,40 0/0 de chaux et que

déchaulées par les procédés ordinaires elles en retiennent de 0,14 à 0,17 0/0. Soumises à l'action de l'acide formique à 60 0/0 pendant 30 heures, elles n'en contenaient plus que 0,037 0/0; si ce traitement se faisait à chaud pendant 6 heures, la quantité résiduelle de chaux n'aurait été que de 0,054, c'est-à-dire pratiquement nulle. Ces données numériques ont subi le contrôle de M. Bonn, le directeur du laboratoire municipal de Lille, qui procéda par dessiccation d'un poids connu de peau, incinération, traitement des cendres par l'acide chlorhydrique et précipitation de la chaux à l'état d'oxalate, transformé pour la pesée en carbonate.

Sur la peau même, l'acide formique n'avait exercé aucune action.

D'autre part, étudiant le rôle de divers agents sur les fibres blanches ou conjonctives, l'auteur rappelle d'abord que le formol en détermine et fixe le gonflement, mais ne remplit aucunement la fonction de déchaulant; les acides lactique et acétique décomposent la fibrille et gonflent réellement; enfin l'acide sulfurique est celui qui gonfle le plus, mais dont l'emploi n'est pas exempt de dangers.

Par contre, l'acide formique remplit sans aucune action nuisible, cette fonction, son élimination à cause de sa volatilité étant facile. M. Dubosc, de Rouen, a confirmé l'innocuité de l'acide formique sur la coriine.

Comparé aux autres acides, le conférencier remarque, que par rapport à l'acide sulfurique, il faut faire abstraction de la différence de prix, en retenant que l'élimination complète de l'acide sulfurique est très difficile; par rapport à l'acide lactique, l'acide formique présente l'avantage de l'économie (33 0/0 sur les petites peaux et 10 0/0 sur les grandes), et de plus évite toute corruption dans les cuves.

Le passage à l'acide se fait en employant pour les grandes peaux 1 à 2 kilos d'acide à 60 0/0 par mètre cube d'eau, soit pour 10 à 12 peaux pesant 30 kilos, 3.000 l. d'eau et 3 kilos d'acide et pour les petites peaux 1/2 à 1 kilo pour 1.000 l. d'eau; en ce cas il est préférable d'opérer à 35°. En opérant après confit, la quantité nécessaire d'acide, est réduite à 1/2 à 2 p. mille. Il faut employer des cuves en bois; car si on se servait de cuves contenant des substances calcaires (ciment par exemple), il y aurait utilisation d'une partie de l'acide formique à la combinaison avec la chaux de la cuve, d'où perte. L'auteur signale également le rôle antiseptique de l'acide formique, qui entrave la justification, et à la dose de 1/2 à 1 00/00 suffit à conserver indemnes et sans trace de moisissure, les peaux sorties de la fosse et insiste sur les avantages que son emploi présente dans la teinture des cuirs.

Enfin M. Bergerat communique une idée intéressante pour le tannage au chrome: l'emploi du formiate de chrome.

Analyse des corps gras, par A. PARTHEIL et F. FÉRIÉ (*Arch. Pharm.*, 1903, 561).

L'auteur saponifie, au bain-marie, environ 1 gr. de corps gras avec 15 cc. de lessive alcoolique de potasse demi-nor-

male et étend la solution à 100 cc. avec de l'alcool à 50 0/0. L'excès d'alcali est neutralisé avec de l'acide acétique étendu, en présence de phénolphtaléine et précipite les acides gras supérieurs avec une solution à 10 0/0 d'acétate de lithium. Le mélange est chauffé à 60° au bain-marie, le précipité est ainsi redissous. Par refroidissement, se précipitent le stéarate, le palmitate et la majeure partie de myristate de lithium, sous forme cristalline. On dissout ce précipité dans 100 cc. d'alcool absolu, à chaud; par refroidissement le stéarate et le palmitate se précipitent, on les recueille sur un filtre, sèche et pèse, tandis que le myristate reste en solution. La solution est évaporée, le myristate séché à 100° et pesé. On le décompose ensuite par de l'acide chlorhydrique et l'acide magnétique, après lavage, est identifié par détermination titrimétrique du poids moléculaire.

Les acides gras du mélange des stéarate et palmitate sont également déplacés par l'acide chlorhydrique et après lavage titrés alcalimétriquement ou transformés en sels barytiques. La teneur respective en acide stéarique et palmitique est déduite du poids moléculaire trouvé par l'une des deux méthodes ci-dessus. Dans le filtrat, après précipitation des sels de lithium, sont encore contenus les sels d'une partie de l'acide myristique, des acides laurinique, oléique et éventuellement des acides de la série linoléique. Ceux-là sont, selon Farnsteiner, transformés en sels de plomb, par addition d'une solution d'acétate de plomb, qu'on sépare par traitement à chaud par le benzol, en sels des acides saturés et non saturés. Après pesée des sels des acides saturés, on les décompose par l'acide chlorhydrique et après détermination du poids moléculaire, on détermine la teneur en acide myristique et laurinique. De la solution benzolique des sels des acides gras non saturés, on chasse le benzol par un courant de vapeur d'eau et décompose les sels résiduels par de l'acide chlorhydrique étendu. Les acides gras libérés sont dissous dans de l'alcool, neutralisés par une lessive de potasse en présence de phénolphtaléine et transformés en sels barytiques par addition d'une solution à 10 0/0 d'acétate de baryum. De ces derniers, on extrait au moyen d'éther aqueux, les sels barytiques des acides de la série linoléique et on détermine le poids des sels barytiques dissous, ainsi que l'oléate de baryum.

Séparation de la margarine de l'huile d'olive, par E. BESTAINCHAND (*Seifensieder Zeit.*, 1903, 507 et 527).

Pour augmenter la valeur des huiles d'olive comestibles possédant un point de congélation élevé, l'auteur propose d'en extraire environ 10 0/0 de la margarine contenue. L'huile filtrée est refroidie à 6° à 8° et turbinée dans un appareil à parois étamées et recouvertes d'un tissu à filtrer. L'acidité de l'huile n'est pas augmentée et le produit obtenu égale en valeur l'huile d'olive de Bari, tout en étant plus économique. Le résidu retenu par la turbine fond à 20° C et peut être utilisé pour la fabrication du savon.

Indicateur alcalimétrique très sensible préparé avec la m-toluidine, par J. TROEGER et W. HILLE (*Journ. Prakt. Chem.*, 1903, 297).

En traitant par un courant d'acide sulfureux, le liquide refroidi obtenu par diazotage de la m-toluidine en solution sulfurique, on obtient un volumineux précipité rouge, constitué par un acide sulfonique, qui a été purifié par conversion en sel potassium au moyen d'acétate de potassium, cristallisation dans l'eau (dans laquelle ce sel est difficilement soluble) et redécomposition par de l'acide chlorhydrique étendu on obtient ainsi l'acide sulfonique libre, sous forme cristalline, dont l'analyse et la ressemblance avec l'hélianthine lui indiquent la formule :



Le sel potassique correspondant constitue un indicateur alcalimétrique, indifférent aux acides faibles comme l'acide carbonique, l'acide acétique, l'hydrogène sulfuré, etc., mais excessivement semblable aux acides minéraux (coloration rouge) et aux alcalis (coloration jaune). La sensibilité aux alcalis est si grande, qu'il permet de retrancher facilement les carbonates alcalins dans les eaux potables.

Analyse du caoutchouc, par C. O. WEBER (*Berichte*, 1903, 3103).

Analyse du caoutchouc brut. — L'action du peroxyde d'azote obtenu par calcination du nitrate de plomb a été utilisée par l'auteur pour le dosage du caoutchouc dans la matière brute et dans l'article manufacturé, ayant trouvé préférable cette réaction à celle utilisée par Harries à l'aide de l'acide nitreux. Le gaz est desséché en lui faisant traverser une colonne d'acide phosphorique glacial et on lui fait traverser une solution de caoutchouc brut dans le benzol. Il n'est pas nécessaire d'avoir une solution complète de l'échantillon et on arrête le courant lorsque la coloration rouge-foncée est obtenue; on abandonne la solution au repos pendant 1 heure et obtient alors une masse jaune friable, répondant à la formule $\text{C}^{10}\text{H}^{16}\text{Az}^2\text{O}$. On filtre, sèche à 50° C. et traite par l'acétone, qui la dissout instantanément; néanmoins il est recommandé de chauffer quelques minutes au bain-marie pour assurer la dissolution complète. Après un court repos, il se forme dans la solution jaune-foncé, un dépôt gris, constitué par les composés minéraux et albuminoïdes, qu'on recueille sur un filtre, lave à l'acétone, sèche et pèse.

Le filtrat et les produits de lavage sont mêlés à huit fois leur volume d'eau, ce qui détermine la précipitation du nitro-dérivés du caoutchouc pur, sous forme d'un précipité fin, léger, d'un jaune vif. On les recueille sur un filtre, lave à l'eau tiède, sèche à une température qui ne soit pas supérieure à 90° C. et pèse. Ce produit contient 59,65 0/0 de caoutchouc pur, mais dans l'industrie on adopte le facteur de 60 0/0.

Les éléments albuminoïdes sont dosés par la méthode de Kjeldahl et les substances minérales par incinération du contenu du filtre.

L'auteur recommande de doser la résine (par épuisement

à l'acétone) dans le même échantillon qui sert au dosage du caoutchouc (par dessiccation de l'échantillon dans un courant de gaz d'éclairage, après épuisement); autant toutefois que les résines du caoutchouc ne forment pas des composés solubles dans l'acétone, lors du traitement par le peroxyde d'azote.

Analyse du caoutchouc vulcanisé. — On opère d'abord par le procédé habituel de Henriques-Weber, en ce qui concerne le dosage des huiles, résines, cires, le soufre libre et succédanés divers. Après traitement par la soude alcoolique, l'échantillon est séché dans un courant de gaz d'éclairage et pesé, puis on l'introduit dans de la benzine cristallisée et traité par le peroxyde d'azote comme indiqué plus haut. Les substances minérales, se déposent en général de la solution acétonique, mais les sulfures d'antimoine, de mercure et de zinc restent en suspension dans l'acétone et traversent en partie le filtre. Ceci peut être évité, en ajoutant à la solution acétonique trouble un peu d'une solution acétonique de sulfocyanate d'ammonium.

Dans le cas de caoutchouc vulcanisé, on précipite la solution acétonique par sa dilution avec une solution aqueuse de 10 0/0 de chlorure d'ammonium, puisqu'en diluant avec de l'eau, les nitro-dérivés se précipitent sous forme d'une huile jaune, visqueuse. La formule empirique du produit, dans le cas de caoutchouc vulcanisé à chaud

est $C^{10}H^{16}Az^2O^4S^{\frac{1}{n}}$ et dans le cas de caoutchouc vulcanisé

à froid : $C^{10}H^{16}Az^2O^4S^{\frac{1}{n}}Cl^{\frac{1}{n}}$.

Le pourcentage du soufre (et du chlore) donne le « coefficient de vulcanisation » et doit également être déterminé pour obtenir la teneur en caoutchouc dans le nitro-dérivé.

Phosphore écarlate : nouvelle variété de phosphore rouge et son application à la fabrication des allumettes, par W. MUIR, SCHENCK, PH. et P. MARKGNART (*Journ. of Soc. of Chem. Ind.* 1903, n° 22, p. 1225).

Suivant le professeur Schenck de Marburg, les sulfures rouges de phosphore seraient des « solutions » des sulfures jaunes dans une variété particulière de phosphore rouge, se basant, entre autres, sur ce fait qu'il est arrivé à obtenir dans son laboratoire une variété de phosphore rouge-brillant, sans aucune addition de soufre, dont l'application à la fabrication d'allumettes s'allumant partout a donné d'excellents résultats.

Ce produit de plus n'est pas toxique, ne dégage des fumées lorsqu'on le met en œuvre, n'entraîne pas d'indisposition chez les ouvriers qui l'utilisent et est employé dans la fabrication à la manière du phosphore blanc; enfin les allumettes obtenues résistent mieux à l'action de l'humidité que les allumettes ordinaires: ainsi l'auteur a humecté et séché 12 fois de suite des allumettes ainsi préparées sans les altérer.

Ce nouveau produit est obtenu en chauffant une solution à 10 0/0 de phosphore blanc dans du tribromure de phosphore, jusqu'à la température de l'ébullition et c'est sur ce mode opératoire qu'est basé le procédé industriel exploité par Masquart et Schulz.

Le corps obtenu est une poudre fine, d'un écarlate vif, chargé toutefois d'impuretés, ce qui résulte du poids obtenu, sensiblement plus élevé que celui du phosphore blanc employé. Il présente la particularité d'enlever aux dissolvants les corps étrangers.

Ainsi Michaelis et Pietsch ont constaté que le phosphore rouge formé par l'action de la lumière sur une solution de phosphore blanc dans du sulfure de carbone, contient une assez forte quantité de carbone et de soufre et les auteurs ont constaté eux-mêmes que les substances comme le sesquisulfure de phosphore, l'iodure de phosphore, dissoutes avec le phosphore blanc dans le tribromure d'iode sont précipitées avec lui. Cette tendance de donner lieu à des solutions solides, confirmerait l'hypothèse de l'amorphisme, car les espèces cristallines, sauf en cas d'isomorphisme, ne jouissent pas de cette propriété. Par la chaleur, il fonce, jusqu'au noir, redevenant rouge par refroidissement, au bout d'un certain temps. Si la température élevée a été maintenue pendant un temps prolongé, la couleur du produit devient par refroidissement rouge-foncé.

Les affinités chimiques de ce phosphore, sont démontrées par la réaction oxydante, violente, qu'exerce l'acide azotique étendu; la lessive de soude engendre à chaud de l'hydrogène phosphoré et une solution de la poudre écarlate dans l'acide hypophosphoreux. Une solution faible d'indigo dans l'acide sulfurique est décolorée à l'ébullition, par le phosphore écarlate. La réaction avec l'ammoniaque et certaines amines (pipéridine, diéthylamine) est particulièrement caractéristique: il y a virage de la coloration rouge écarlate au noir, avec un faible dégagement d'hydrogène phosphoré.

Les acides rétablissent la coloration première. Les composés noirs paraissent être des sels et ont donné lieu à des investigations intéressantes sur la nature des acides combinés, qui paraissent être des hydrogènes polyphosphorés. Leur emploi dans l'industrie des allumettes promet un avenir intéressant.

Étude composée des méthodes de dosage du formol, par B. K. SMITH (*Journ. Am. Chem. Soc.* 1903, 1028).

Comme conclusion, après comparaison de diverses méthodes de dosage du formol, l'auteur préconise la méthode de Blank et Finkenbeiner (titrage acidimétrique, après oxydation par l'eau oxygénée alcalinisée) comme très satisfaisante pour les solutions concentrées. La méthode de Legler (titrage alcalimétrique de l'excès d'ammoniaque, après combinaison de l'aldéhyde en présence avec la quantité correspondante d'ammoniaque), bien que ne donnant pas des résultats aussi élevés que la précédente, mais satisfaisants pour la pratique. Le procédé gravimétrique à l'am-

moniaque est pratiquement sans valeur. Les méthodes iodométrique et au cyanure de potassium donnent de bons résultats avec les solutions étendues.

Cette dernière paraît la plus propre au dosage de faibles quantités de formol. Enfin la méthode volumétrique à l'aniline, présente le défaut de ne permettre de saisir le point final que difficilement.

Essais des brûleurs et manchons à incandescence,

par E. SAINTE-CLAIRE DEVILLE (*Journ. Gas Lighting*, 1903, 424).

L'auteur a fait des essais comparés avec un manchon de Auer, de thorium et de cérium. Dans chaque cas, l'admission de l'air a été réglée de manière qu'on obtient le maximum de pouvoir éclairant pour le gaz brûlé. Le gaz utilisé était plutôt un gaz pauvre (4.830 cal.). Les résultats consignés dans le tableau ci-dessous correspondent aux conditions de rendement maximum du manchon :

	Manchon Auer	Manchon de thorium	Manchon de cérium
Consommation du gaz, en litres	216,00	232,00	208,00
Développement de cha- leur en calories.....	1.043,00	1.120,00	1.004,00
Intensité absolue, en carcels.....	48,75	6,77	4,07
Rendement lumineux spécifique p. 100 litres de gaz, en carcels...	8,67	2,92	0,51
Rendement lumineux spécifique p. 1000 ca- lories, en carcels....	47,95	6,04	4,07
Proportion d'air admis à la base du brûleur.	4,70	4,66	5,23

Avec les manchons d'Auer et de thorium, la lumière était blanche, tandis que le manchon de cérium a donné lieu à une très faible lumière rouge. Dans le cas du manchon de thorium, la lumière a été vert-bleuâtre avec une quantité d'air insuffisante et rouge avec un excès d'air. Les résultats des essais ont amené l'auteur à adopter la théorie de Féry, sur l'incandescence. L'auteur a également constaté que le mélange d'air et de gaz produit naturellement dans un bec Bunsen est suffisamment homogène pour donner lieu au pouvoir éclairant maximum. Des essais comparés ont été effectués avec un brûleur de Bunsen ordinaire et un bec où à la base a été ajoutée une chambre de mélange, consistant en une cavité cylindro-conique contenant 4 diaphragmes très rapprochés. Les rendements lumineux maximum obtenus dans les deux cas par 1.000 calories, ont été respectivement de 18,57 carcels et 18,37 carcels.

Cause de l'odeur des huiles de sardine, morue, etc.,

par L. SERVAIS (*Chem. Rev. Fett. u. Harz. Ind.*, 1903, 231).

D'une série d'expériences décrites par l'auteur il résulte que l'odeur caractéristique des huiles de poissons, serait surtout due à des principes de nature aldéhydrique, engendrées par l'action de l'oxygène atmosphérique sur les gly-

cérides des acides gras non saturés contenus dans ces huiles.

Teinture des fourrures (*Leipz. Faerb. u. Zeugdr. Zeit.*, d'après *Mon. Teint.*, 1903, p. 373).

Les nombreux essais effectués en vue d'appliquer les colorants artificiels à la teinture des fourrures, se sont heurtés à la difficulté d'employer des mordants intenses et des températures élevées, qui altèrent les fourrures et les peaux. On l'a surmonté en tannant au chrome (de préférence au chromate) le côté peau, et traitant au chlore le côté des poils.

Ces deux opérations sont exécutées sans interruption et les peaux ainsi préparées permettent l'application facile des couleurs d'aniline sur fourrures. Exemple : On humecte d'eau tiède des peaux de mouton pesant 8 kil, par exemple et tannée à l'alun et au sel, lave au bain de savon (150 gr. pour 100 litres d'eau) pendant une demi-heure, retire et rince, puis passe, jusqu'à imbibition complète dans un bain préparé avec 100 litres d'eau, 50 gr. d'oxychlorure de chrome, 100 gr. sulfate basique d'alumine, 100 gr. de sel de cuivre et 150 gr. d'acétate de soude cristallisé ; alors on ajoute encore 100 gr. d'oxychlorure de chrome, laisse les peaux dans ce bain 24 à 36 heures, rince, essore et passe pendant un quart d'heure à froid dans un bain contenant 100 litres d'eau et 1 litre acide chlorhydrique, essore et repasse dans un autre bain froid contenant 800 gr. de chlorure de chaux pour 100 litres d'eau, où on le manipule pendant 25 minutes, ajoute 200 cc. d'acide chlorhydrique, manipule pendant 10 minutes et remet dans le bain acide, additionné d'un demi-litre d'acide chlorhydrique.

Après une passe d'un quart d'heure, rince les peaux d'abord à l'eau froide, puis pour faire disparaître les dernières traces de chlorure, on les rince dans un bain contenant 300 gr. d'hydrosulfite de soude à la température de 30° C. et enfin les rince 3 à 4 fois à l'eau froide, essore et obtient des peaux faites à la teinture.

Le bain de teinture se prépare en montant à 50° C., ajoutant 320 gr. de noir d'aniline 4 β (4 0/0 du poids de la fourrure à teindre), 20 gr. (1/4 0/0) d'orangé ENL, 800 gr. de sulfate de soude calciné et 400 gr. d'acide acétique, on introduit alors les peaux et monte rapidement à 75° C.

Après un quard d'heure, ajouter 80 gr. de bisulfite de soude et continue à manipuler les peaux pendant trois quarts d'heure à 1 heure à la même température, puis les abandonne au refroidissement dans le bain, rince, essore à la machine et sèche. Humecter ensuite les peaux avec de la soude.

Après le traitement au chrome et au chlore, la peau peut être teinte soit à la brasse, soit par immersion, en n'ayant pas besoin de dépasser en général 75°.

Le choix des colorants ne présente pas de difficultés et la teinture adaptera à chaque espèce le colorant convenant le mieux. La chrysoïdine donne d'excellents résultats en petite quantité : jaune se rapprochant de la de Canada et en quantité plus forte en jaune brillant. Tous les autres

colorants basiques ne teignent que jusqu'à une certaine nuance, de sorte qu'il est bien difficile d'obtenir des nuances foncées.

N. Ch.

BREVETS D'INVENTION

SOMMAIRE DES BREVETS D'INVENTION LES PLUS RÉCEMMENT DÉLIVRÉS.

FRANCE

Produits et procédés chimiques

- 335 366. — 18 septembre 1903. — Boidin. — Solubilisation des hydrates de carbone en général.
- 316 226. — 21 août 1903. — Alonzo-Consoli. — Add. Cornue à travail continu pour sublimer et affiner le soufre.
- 335 562. — 25 septembre 1903. — Sté Deutsche Gold et Silber Scheide Anstalt. — Préparation de l'acide prussique par mélange d'azote et carbures d'hydrogène.
- 335 623. — 10 septembre 1903. — Latham et Kinsbourg. — Fabrication de soude caustique.
- 335 671. — 1^{er} octobre 1903. — Chemische Fabrik Flora. — Fabrication d'un enduit pour enlever la laque, vernis et laques cuites.
- 335 677. — 1^{er} octobre 1903. — Schulze. — Fabrication d'oxyde de baryum poreux.
- 335 723. — 3 octobre 1903. — Moller et Linsert. — Préparation de composés solubles dans l'eau, avec des dioxybenzols, formaldéhyde et ammoniac et produits qui en résultent.
- 335 753. — 6 octobre 1903. — Souheur. — Briquettes d'acide arsénieux solidifié et procédé de préparation.
- 335 790. — 7 septembre 1903. — Bergmann. — Phosphate bicalcique.
- 335 781. — 7 octobre 1903. — Reichel. — Conservation des bois.
- 335 799. — 18 septembre 1903. — Horn. — Préparation de dissolutions limpides de caséine.
- Corps gras. Huiles. Vernis. Parfumerie. Savons.**
- 328 095. — 3 octobre 1903. — Chevallot. — Brillantine minérale.
- 333 974. — 18 juillet 1903. — Sté Gebrueder Haas. — Saponification des acides gras.
- 334 233. — 29 juillet 1903. — Leppert et Rogovin. — Cuisson des huiles siccatives pour la fabrication d'huiles et vernis.
- 334 430. — 5 août 1903. — Tixier et Rambaud. — Fabrication des vernis par dissolution directe des gommes sans fusion préalable.
- 334 487. — 7 août 1903. — Cohen. — Epurateurs d'huile.
- 328 146. — 19 novembre 1903. — Sté Fabrique de Produits de chimie organique de Laire. — Obtention d'une substance odorante nouvelle.
- 335 126. — 10 août 1903. — Lebreton-Deshayes. — Savon à l'alcool.
- 335 139. — 10 septembre 1902. — Santisteban Lopez. — Presse hydraulique et mécanique pour l'extraction des huiles.
- 334 916. — 29 août 1903. — Giraudet et Neuberger. — Savon au jus de citron.
- Matières colorantes. — Couleurs. — Encres.**
- 328 128. — 31 octobre 1902. — Compagnie Parisienne de Couleurs d'Aniline. — Préparation de laques rouge-bleu solides à l'air.
- 328 130. — 3 novembre 1902. — Compagnie Parisienne de Couleurs d'Aniline. — Dérivés de la série de la benzène et transformation et matière colorante rouge.
- 328 131. — 4 novembre 1902. — Compagnie Parisienne de Couleurs d'Aniline. — Colorant azoïque rouge.
- 334 658. — 17 août 1903. — Sté Anon. Bayer et Cie. — Préparation de dérivés de l'antraquinone.
- 334 702. — 18 août 1903. — Sté Oeler. — Matières colorantes à mordant.
- 334 835. — 25 août 1903. — Farbwerke, W. A. Hospelt G. Haftung. — Couleur blanche à l'huile et sa fabrication.
- 328 137. — 6 novembre 1903. — Compagnie Parisienne de Couleurs d'Aniline. — Colorant azoïque violet.
- 328 139. — 12 novembre 1902. — Compagnie Parisienne de Couleurs d'Aniline. — Préparation de rhodamines de nuance jaunâtre et dérivant des rhodamines tétraalcoylées.
- 334 917. — 29 août 1903. — Gendre. — Composition remplaçant la céruse et le blanc de zinc.
- 334 944. — 31 août 1903. — Chemische Fabrik Marienhütte. — Fabrication de lithopone résistante aux intempéries et à la lumière.
- 334 992. — 2 septembre 1903. — Leroy. — Vernis coloré.
- 330 388. — 22 août 1903. — Industrie chimique à Bâle. — Add. Produits colorés résultant de la condensation des nitrosooxy-composés avec les amines aromatiques ainsi que de leucoindophénols en dérivant.
- 317 121. — 24 août 1903. — Compagnie Parisienne de Couleurs d'Aniline. — Add. Fabrication de l'indigoxy et homologues.
- 328 148. — 21 novembre 1902. — Badische Anilin et Soda Fabrik. — Production d'indoxyle et de ses dérivés.
- 335 358. — 10 septembre 1903. — Armbruster. — Fabrication de couleur.
- 335 383. — 16 septembre 1903. — Kalle et Cie. — Préparation de matières colorantes soufrées violet-orange.
- 328 158. — 28 novembre 1902. — Compagnie Parisienne de Couleurs d'Aniline. — Préparation d'une matière colorante soufrée noir bleuâtre.
- 328 170. — 9 décembre 1902. — Compagnie Parisienne de Couleurs d'Aniline. — Préparation de nouveaux dérivés benzyliques.
- 328 148. — 8 décembre 1902. — Badische Anilin et Soda Fabrik. — Add. Production d'indoxyle et dérivés.
- 328 148. — 8 décembre 1902. — Badische Anilin et Soda Fabrik. — Add. au même brevet.

- 335 795. — 16 septembre 1903. — Peters. — Utilisation des déchets des crayons de lampes à arc.
 326 168. — 25 août 1903. — Dreyfus. — Add. Préparation des indigos dérivés de benzine et naphthaline et produits intermédiaires.
 332 560. — 26 septembre 1903. — Produits chimiques Sandoz. — Add. Production d'un colorant soufré bleu dérivant de la p-oxy-p' amido m' méthyl-diphénylamine.

ALLEMAGNE

Produits et procédés chimiques.

- 132 607. — 19 février 1901. — Hoffmann la Roche. — Préparation d'acide pyrocatechine monométhyl ou monométhylsulfonique.
 132 621. — 13 juillet 1901. — Badische Anilin et Soda Fabrik. — Préparation de l' ω -cyano méthylamine et de ses dérivés.
 132 404. — 23 avril 1901. — Wirth. — Appareil à épaissir les liquides visqueux.
 132 576. — 10 février 1901. — Otte. — Condensateur à plusieurs canaux concentriques, ondulés.
 133 300. — 26 juillet 1901. — Boehringer. — Théoxanthines acoylées.
 132 645. — 28 juin 1900. — Hoffmann la Roche. — Séparation du sulfonate de gâicol du produit de sulfuration du gâicol.
 133 247. — 23 décembre 1900. — Badische Anilin et Soda Fabrik. — Préparation d'acides sulfuriques fumant et ordinaire exempts de fer.
 133 239. — 1^{er} mai 1900. — Strassfurter Chemische Fabrik v. Forster. — Préparation de cyanide par des masses cyanogénées de la préparation de cyanide synthétique.
 133 312. — 15 mars 1901. — Trippe. — Procédé pour rendre inoffensives et utilisables les lessives résiduelles de la fabrication de cellulose ou sulfite.
 133 145. — 30 mai 1899. — Haarmann et Reimer. — Préparation de β -ionone.
 133 299. — 20 août 1901. — Nissel. — Produit composé de gâicol, de tannin et d'acide cinnamique.
 132 679. — 3 janvier 1902. — Schneider. — Machine à retirer l'éther acétique de la sciure de bois.
 134 976. — 25 février 1902. — Feldmann. — Saturateur pour la production de sulfate d'ammonium.
 133 458. — 11 septembre 1901. — Chemische Fabrik Heinemann. — Préparation de l'acide ellagique.
 133 439. — 27 août 1901. — Silberstern. — Ethers monoalcoylés de la 2-3-dioxynaphtaline.
 132 500. — 23 août 1900. — Chemische Fabrik v. Schering. — Préparation d'acide salicylique.
 133 679. — 31 octobre 1900. — Pertsch. — Préparation de l'acide 5-amidoacétylanthranilique.
 133 951. — 25 avril 1899. — Farbenfabriken v. Bayer. — Préparation de l'acide α_1 -nitro- α_2 -naphtylamine- α_4 -sulfonique.

- 135 316. — 15 mai 1900. — Duquesnoy. — Fabrication de la soie artificielle.
 132 474. — 18 juin 1901. — Speyered. — Séparation de la sylvine d'un mélange de sylvine, sel gemme et sylvinite.
 131 597. — 19 septembre 1900. — Maemecke. — Séchage des parties végétales sèches en sève.
 131 347. — 13 décembre 1900. — Raphael et Elias. — Substance isolante et imperméable en asbeste et mica sans liant.
 131 545. — 16 août 1900. — Jungbluth. — Masse isolante résistant aux acides, par applications électriques.
 131 470. — 20 février 1901. — Malmendier. — Mélangeur hydraulique pour saturer les liquides de gaz.
 132 777. — 13 août 1901. — Knecht. — Substance analogue à la gomme arabique à base de son.
 132 226. — 25 octobre 1901. — Bodstein. — Procédé pour éviter les incrustations dans les chaudières.

ANGLETERRE

Produits et procédés chimiques.

- 11 337. — 3 juin 1901. — Corbett. — Fabrication du blanc de céruse.
 11 442. — 4 juin 1901. — Duryea. — Amidon non visqueux à chaud.
 11 466. — 4 juin 1901. — Jaubert. — Outil à barre télescopique pour ouvrir les boîtes de fer-blanc.
 11 497. — 5 juin 1901. — Gutierrez. — Appareil à effet multiple pour évaporer la saumure.
 11 783. — 8 juin 1901. — Vereinigte Chemiefabriken Zimmer. — Production de dérivés acidyl des alcaloïdes de cinchona.
 11 792. — 8 juin 1901. — Briegleb. — Production d'anhydride sulfurique.
 11 813. — 8 juin 1901. — Mac Lay. — Composition mauvaise conductrice de la chaleur.
 11 840. — 10 juin 1901. — Pease. — Onguents pour le traitement des plaies, entorses, brûlures.
 12 021. — 12 juin 1901. — Badische Anilin Soda Fabrik. — Dérivés d'amidophénol.
 12 096. — 13 juin 1901. — Kaufmann. — Appareil à concentrer les acides lourds.
 19 527. — 1^{er} octobre 1901. — Hargreave. — Préparation du borax.
 19 632. — 2 octobre 1901. — Schmallfuss. — Produit pour détruire les rats et souris.
 19 720. — 3 octobre 1901. — Ashworth. — Produits solubles de corps amylacés.
 19 826. — 4 octobre 1901. — Saltar. — Appareil centrifuge à purifier le gaz.
 19 902. — 5 octobre 1901. — Venmackers. — Fabrication d'acide sulfurique sous chambres de plomb.

Le directeur gérant : Bernard TIGNOL.

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