

REVUE DE CHIMIE INDUSTRIELLE

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



N° 472

TOME XV

AVRIL 1904

Revue des travaux parus sur les huiles essentielles

EN 1903

Essence de feuilles d'ajowan. — Schimmel et C^{ie} ont obtenu 0,12 pour cent d'une essence (B., octobre 1903), brun-clair de densité 0,8601 à 15° et d'un pouvoir rotatoire + 0°41' elle est soluble dans 6 volumes d'alcool à 90° avec séparation de paraffine.

L'essence des feuilles, à l'encontre de l'essence de fruits, renferme très peu de thymol, environ un pour cent. On put en outre caractériser le phellandrene.

Essence d'ambre jaune. Oleum succini. — C'est un produit secondaire de la distillation sèche de l'ambre pour en retirer l'acide succinique. L'essence rectifiée, *oleum succini rectificatum*, est encore employée en médecine pour faire des frictions contre le mal de dents. Voici les propriétés de quelques essences rectifiées par Schimmel et C^{ie} :

d_{15}°	α_D	N_{D20}	I. A.	I. E.
0,9281	+ 22°32'	1,50820	6,5	8,95
0,9259	+ 24°28'	1,50802	5,1	6,80
0,9277	+ 24°36'	1,50937	5,78	3,85
0,9276	+ 24°40'	1,50857	5,09	4,37
0,9295	+ 26°	1,51083	5,5	5,

Elles étaient toutes solubles dans 4 à 4 volumes et demi d'alcool à 95°, 4 échantillons présentaient les propriétés suivantes :

d_{15}	α_D	N_{D20}	I. A.	I. E.
0,8835	+ 3°4'	1,48863	—	4,9
0,8437	+ 1°53'	1,46367	5,4	3,3
0,873	+ 3°14'	1,48122	12,7	6,
0,8941	+ 12°55'	1,48633	2,1	2,7

Ils étaient plus facilement solubles dans l'alcool à 95° que les essences précédentes, il n'y avait pas d'alcool.

Essence d'aneth. — Un échantillon d'essence d'aneth reçu d'Espagne, par Schimmel et C^{ie}. (Bul. Sem., avril 1903) et provenant de la distillation des feuilles seules, présentait des propriétés tout à fait différentes de celles de l'essence normale. Ses propriétés étaient les suivantes : $d_{15} = 0,9282$, $\alpha_D = + 45°47'$, $N_{D20} = 1,49638$, elle était insoluble dans l'alcool à 80° et soluble dans 5 volumes d'alcool à 90°. L'odeur laissait prévoir la présence de phellandrene et la recherche de ce dernier donna une réaction très caractérisée. La carvone s'y trouve à la dose de 16 pour cent environ. Les quatre cinquièmes de l'essence distillent à la température des terpènes, puis passe un peu de carvone, le résidu a un point d'ébullition élevé et il est plus lourd que l'eau. L'apiol d'aneth fut recherché et après plusieurs rec-

tifications, on obtint un produit légèrement jaunâtre distillant entre 155 et 156° sous 8 mm. de pression, une partie fut chauffée à 160° en tube scellé, pendant plusieurs heures avec une solution alcoolique d'éthylate de sodium. Le produit de la réaction se précipite par l'eau et se fige par refroidissement; par recristallisation, on arrive à un point de fusion de 43-44°; le dérivé bromé montre également qu'on a affaire à l'isoapiol. Le résidu de la distillation renferme aussi une matière cireuse. L'essence des fruits d'aneth seuls ne renferment pas de phellandrène, on peut donc attribuer la présence du phellandrène à l'addition de produits herbacés aux fruits.

Essence d'anis. — Dans sa thèse pour obtenir le grade de docteur (Paris 1902), M. Bougault étudie les produits d'oxydation de l'anéthol et de corps analogues à chaîne latérale propénylique. Il base un dosage de l'anéthol sur la propriété qu'a ce corps d'absorber deux atomes d'iode par molécule.

Essence « d'apopine ». — Schimmel et Cie dans son *Bericht* d'octobre 1903, donne le compte rendu d'un article paru dans le *Journal of the Pharmaceutical Society of Japan*, n° 253, mars 1903 sur cette essence encore inconnue et appelée aussi « Schù-yù ».

L'essence d'apopine est incolore et claire, elle brunit à l'air. Sa densité à 15° = 0,9279, P. R. + 17° 49' à + 17° 6'. La distillation fractionnée donne en poids pour mille :

I. — 180°.....	29
II. 180°-190°.....	63
III. 190°-195°.....	109
IV. 195°-200°.....	209
V. 200°-205°.....	213
VI. 205°-210°.....	151
VII. 210°-215°.....	107
VIII. au-dessus de 215°.....	79
IX. Perte et eau.....	40

Les fractions IV, V, VI, sont fractionnées à nouveau jusqu'à ce qu'elles donnent des cristaux, qui, séchés, fondent à 176°, point de fusion du camphre, caractérisé par son oxime fondant à 117-118°, et déviant la lumière polarisée à gauche.

La recherche de l'eugénol se fait en agitant la portion VIII avec une lessive de potasse, l'eugénol régénéré est caractérisé par son dérivé benzoylé fondant à 69°.

Le safrol est recherché dans l'essence débarrassée d'eugénol, par distillation et réfrigération, on obtient un produit ayant une densité de 1,10, qui par formation d'isosafrol et de pipéronal fondant à 37°, carac-

térise le safrol; celui-ci donne par oxydation au permanganate l'acide homopipéronylique.

Par fractionnement répété des portions I, II, III, on obtient un corps distillant de 175 à 177 de poids spécifique 0,9024; il donne avec l'iodol des cristaux fondant à 120°, et avec l'acide bromhydrique un composé fondant à 53-54°, on serait donc en présence du cinéol.

Le dipentène est identifié par son dibromure.

Essence d'aspic. — E.-J. Parry et C. T. Bennett (*Ch. and Drug.*, 19 décembre 1903) examinent les caractères de pureté des essences d'aspic.

Le poids spécifique est variable, on lui donne généralement comme limite 0,904-0,915. Le pouvoir rotatoire peut aller jusqu'à + 7°, d'après les auteurs + 5° et même + 4° est la limite maximum.

La solubilité doit être revisée. Des mélanges d'essence pure avec 25 pour cent de certains adultérants bon marché, donnaient encore une bonne solubilité dans l'alcool à 70°. En employant de l'alcool à 65°, et peut-être mieux à 60°, les essences pures sont solubles dans 6 volumes, tandis qu'une addition de 5 à 10 pour cent d'adultérant trouble la solubilité.

En dehors de ces examens, les auteurs proposent d'opérer une distillation fractionnée et d'examiner les diverses fractions.

Les adultérants habituels sont la térébenthine, l'essence de romarin, le safrol. Le pourcentage des éthers et des alcools présents devraient être aussi déterminés, ces nombres donneraient de bonnes indications sur la présence du romarin.

Essence de basilic. — D'après Schimmel (*B.* avril 1903), l'huile essentielle fraîchement distillée de *Ocimum basilicum* L. possède un pouvoir rotatoire de + 0°35 comme on l'a observé au laboratoire de chimie agricole du jardin botanique de Bintelzorg. Par distillation à la vapeur d'eau le premier dixième dévie de + 8°, tandis que le résidu dévie de - 0°6, ce résidu après avoir été chauffé jusqu'à son point d'ébullition (215°) et après refroidissement dévie dans un tube de 200 mm. de + 2°. En élevant la température le pouvoir rotatoire peut atteindre + 3°4 et semble rester constant.

Essence de Bay. — Une essence distillée des feuilles vertes du *Pimenta aeris* (Sch. B., octobre 1903) possédait les propriétés suivantes : $d_{15} = 0,9753$; $\alpha_D = - 3^\circ$; teneur en phénols 64 pour cent, soluble dans l'alcool à 90° mais par addition de plus d'un volume, opalescence. Cette essence possède un arôme très fort et agréable.

Essence de cajepout. — Les essences distillées des feuilles de différentes espèces de *melaleuca* semblent différer un peu dans leurs caractères physiques et pendant ces dernières années, il paraît y avoir eu une tendance à un abaissement du poids spécifique. Le poids spécifique jusqu'en 1899, était rarement tombé au-dessous de 0,922, différents échantillons reçus récemment avaient une densité de 0,919, sans indication d'abstraction de cinéol de l'essence.

L'adultérant le plus courant de l'essence de cajepout est l'essence d'eucalyptus qui renferme une forte proportion de cinéol. L'addition d'essences d'eucalyptus exemptes de phellandrène est impossible à déceler chimiquement, mais on peut la reconnaître à l'odeur. Le pétrole sert aussi d'adultérant, et on emploie souvent comme colorant artificiel la chlorophylle.

L'abaissement au poids spécifique constaté amène une diminution de la teneur en cinéol. D'après l'auteur, les limites à adopter pour la densité sont 0,919 et 0,930 (*The characters and tests of the British Pharmacopeia*, 1898, John C. Umney, *Ch. and. Drug.*, 725-1993).

Essence de camomille romaine. — M. E.-E. Blaise (*B. Soc. ch.*, 29-30, n° 8, 1903) s'est adressé à l'essence de camomille romaine pour en retirer l'acide angélique. L'essence est saponifiée en présence d'alcool, on chasse l'alcool, on lave à l'éther et on déplace les acides, que l'on refroidit; il se dépose une forte quantité d'acide angélique et les acides restant sont distillés dans le vide. 500 gr. d'essence donnent 65 gr. d'acide angélique recristallisé. Les acides liquides sont transformés en éthers éthyliques et fractionnés, on obtient deux parties : une est l'isobutyrate d'éthyle et l'autre de l'angélate d'éthyle presque pur qui fournit une nouvelle quantité d'acide. On n'a pas rencontré d'acide tiglique. On constate la présence d'acide métacrylique. Dans les portions de l'essence non acides, l'auteur a rencontré de l'alcool butylique normal mais pas d'alcool isobutylique, de l'alcool isoamylique, l'alcool hexylique actif et l'anthémol dans les proportions suivantes :

Alcool butylique normal..	30 gr.
— isoamylique.....	25 gr.
— hexylique actif....	80 gr.
Anthémol.....	33 gr.

pour 500 gr. d'essence.

L'auteur a obtenu en outre dans la distillation des fractions supérieures la précipitation d'une poudre

blanche renfermant environ 77,44 0/0 de C et 8,84 de H.

Cette étude se termine par la préparation de l'acide tiglique.

Essence de camphre. — Le terpinéol qui n'avait été caractérisé dans cette essence que par ses réactions vient d'en être extrait à l'état pur et solide (*B. Sch.* oct. 1903). La partie de l'essence de camphre à point d'ébullition inférieur à celui du safrol fut fractionnée trois fois dans le vide et la partie bouillant de 98° à 103° (10 mm. de pression) fut traitée par l'hydroxylamine en solution alcoolique. La partie non entrée en réaction fut entraînée à la vapeur d'eau et rectifiée à la pression atmosphérique, on obtient des fractions bouillant de 216 à 218°, 218 à 219° et 219 à 221° dont les deux dernières en particulier, par refroidissement et addition d'un cristal de terpinéol, se prirent en masse. Après recristallisation dans l'alcool étendu, les cristaux fondent à 34-35°. Les propriétés physiques sont les suivantes : $d_{15}^{20} = 0,991$ $\alpha_D^{21} = 2^{\circ}45'$ (20 mm.); point d'ébullition 99 à 100° (9 à 10 mm. de pression. Les solutions mères donnèrent une phényluréthane fondant à 112° et un nitrosochlorure dont le dérivé pipéridinique fondait à 158-159°.

Au cours d'un traitement d'une grande quantité d'essence de camphre, on arriva à séparer les terpènes en deux fractions. La partie distillant entre 155° et 157° était principalement du pinène : $\alpha_D = +25^{\circ}35'$, $d_{15}^{20} = 0,865$. Le nitrosochlorure donna avec la benzylamine la pinène nitrobenzylamine fondant à 123°.

Le camphène fut recherché dans la fraction bouillant de 161 à 164°, celle-ci possédait les propriétés suivantes : $d_{15}^{20} = 0,8678$; $\alpha_D = +26^{\circ}35'$; 1 partie mélangée à 3 parties d'acide acétique et quelques gouttes d'acide sulfurique à 50 0/0 furent chauffées 2 à 3 heures à 60-70° et le mélange versé dans l'eau. L'essence séparée renfermait de l'acétate d'isobornyle, et on en sépara l'isobornéol fondant à 210°.

Le cinéol a été également caractérisé.

Essence de fleurs de cassie. — Dans des recherches précédentes les chimistes du laboratoire de Schimmel avaient déjà isolé de cette essence au moyen de l'anhydride phthalique, l'alcool benzylique, en même temps qu'ils caractérisaient le salicylate de méthyle et une cétone à odeur de violettes. De nouvelles recherches (*B. S.*, avril 1903) laissent entrevoir la présence du linalol et du géraniol. En agitant avec du bisulfite la fraction de l'essence bouillant de 95 à 105° sous 11 mm. de pression, on a obtenu un

composé cristallin, qui avec le carbonate de soude abandonne un aldéhyde à odeur de l'aldéhyde décyclique, il donna une semi carbazone fusible à 97°. Des fractions 100 à 112 sous 11 mm. de pression on a retiré un autre aldéhyde dont la semicarbazone fond à 200-201° et est identique à l'aldéhyde cuminique.

Dans leur *Bericht* d'octobre 1903, Schimmel et Cie donnent le résultat de leurs recherches sur l'essence de cassie romaine, *Acacia Cavenia* Hook. et Arn., extraite à l'aide de dissolvants volatils. 1 k. 6 de cette essence fut distillé à la vapeur d'eau pour en séparer l'huile essentielle; on obtient une essence foncée dont la majeure partie est soluble dans une solution diluée de soude; la partie ainsi soluble pesait 94 gr. et se composait de 71 gr. d'eugénol et 23 gr. d'acide salicylique fondant à 156°. La partie insoluble dans la soude, après rectification s'élevait à 103 gr. A côté de l'acide salicylique, qui existe en grande partie à l'état d'éther méthylique comme dans l'essence provenant de l'*Accacia Farnesiana*, il existe un acide encore inconnu.

L'eugénol caractérisé par son dérivé benzylé fondant à 69-70° de même que par l'acide vétratrique provenant de l'oxydation du dérivé méthylé, avait les propriétés suivantes :

Point d'ébullition 253 jusqu'à 254° à 747 mm.

$$d_{15^{\circ}} = 1,0702$$

$$N_{D19^{\circ}} = 1,54205$$

On n'a pas trouvé d'isoeugénol.

La partie insoluble dans la soude distilla sous 3 ou 4 mm. de pression entre 20° et 115°. Les premiers fractionnements renfermaient des carbures à odeur de pétrole provenant de la fabrication. On ne constata pas de terpènes.

La distillation fractionnée donna, 4 parties principales :

- (a) 40° à 60° = 3 gr.
- (b) 70° à 80° = 42 gr. 5
- (c) 75° à 95° = 16 gr.
- (d) 95° à 105° = 34 gr.

La fraction (a) qui sent le benzaldéhyde donna avec la semicarbazide la semicarbazone du benzaldéhyde fondant à 214° :

La fraction (b) est composée en grande partie d'alcool benzylique isolée à l'aide de l'anhydride phthalique; l'alcool ainsi isolé avait comme propriétés :

Point d'ébullition 206°-207° à 754 mm.

$$d_{15^{\circ}} = 1.0457$$

$$N_{D20^{\circ}} = 1.53723$$

Point de fusion de la phényluréthane : 77°

Analyse :

Trouvé	C ¹⁴ H ¹⁰ O ² Az.
C = 74,00 0/0	73,97 0/0
H = 5,73	6,14 0/0

L'éther phthalique acide de l'alcool benzylique peut servir à la caractérisation de l'alcool benzylique, il fond à 106°-107°, il est légèrement soluble dans le chloroforme, l'alcool et l'éther et il cristallise dans le benzol en beaux prismes. La partie (b) paraît contenir encore du linalol et de l'aldéhyde décyclique.

La fraction (c) traitée à l'anhydride phthalique donne du géraniol dont la diphenyluréthane fond à 81°; la partie exempte de géraniol réagit avec une solution de bisulfite et donne une petite quantité d'aldéhyde qui par oxydation fournit l'acide anisique fondant à 180°; on a donc affaire à l'aldéhyde anisique qui se trouve en plus forte proportion dans les fractions à point d'ébullition plus élevé.

Dans la fraction (d), on rencontre de l'eugénol échappé au traitement à la soude, et comme parties principales l'éther méthyl-eugénol et l'aldéhyde anisique, en outre, on trouve une cétone de violette peut-être l'ionone ou l'irone ou une autre cétone à odeur de violette.

En somme : l'essence de fleur de l'*acacia cavenia* serait formée de : 50 pour cent de phénols, principalement l'eugénol; 8 pour cent de salicylate de méthyle et 42 pour cent de non-phénol dont : alcool benzylique (20 0/0), géraniol, aldéhyde anisique, méthyleugénol, linalol (2), aldéhyde décyclique (2), cétone de violette

Essence de cinnamomum pedatinervium. — Une recherche sur l'huile essentielle de l'écorce du *cinnamomum pedatinervium* de Fidji a été faite par E. Goulding (Dissertation, Londres, 1903. The constituents of the volatile oil of the bark of *cinnamomum pedatinervium* of Figi), (d'après B. Sch., oct. 1903). La distillation à la vapeur d'eau de l'écorce pulvérisée donne 0,92 pour cent d'une essence jaune brunâtre d'odeur agréable. $[\alpha]_D = -1,06$; $N_{D15^{\circ}} = 1,4963$, elle ne se congèle pas, elle distille à la pression ordinaire entre 180° et 255°; indice de saponification = 4,4 = 1,5 0/0 éther compté en acétate de linalyle. Après acétylation, on obtient un indice de saponification de 115,8 d'où il résulte que l'huile renferme 30,75 0/0 d'alcools libres de la formule C¹⁰H¹⁸O; la

détermination du méthoxyle donne 1,16 0/0 de OCH_3 .

Les recherches chimiques montrent que la partie principale, 50 pour cent, est constituée par du safrol, puis 30 pour cent de linalol et 10 à 20 pour cent d'un terpène inconnu, 1 pour cent d'eugénol et 3 pour cent de méthyleugénol.

Essence de citron. — Pour les essences de citrons déterpénées, on exige un pouvoir rotatoire gauche : ces essences renferment les aldéhydes décylque et nonylque, du citronnellal, du terpinéol, du citral, les acétates de linalyle et de géranyle et un sesquiterpène. Parmi ces constituants le citronnellal, le terpinéol, l'acétate de linalyle et le sesquiterpène sont seuls actifs et d'après leurs pouvoirs rotatoires la rotation gauche serait due au sesquiterpène. Si on enlève le sesquiterpène, on arrive à une essence optiquement inactive ou légèrement dextrogyre, de plus elle est soluble dans 6 à 10 volumes d'alcool à 60°, tandis que l'essence déterpénée ordinaire ne l'est que dans 2 fois autant d'alcool à 70°. Schimmel et Cie ont constaté (B. S. avril 1903), que le sesquiterpène de l'essence de citron est un sesquiterpène léger dont les propriétés sont les suivantes :

Point d'ébullition : 125-127 sous 8 mm. de pression, $d_{25} = 0,8843$, $\alpha_D = -42^\circ$ et $N_{D20} = 1,49034$. Il n'en a pas encore été préparé de dérivés caractéristiques.

Dans une fraction d'essence de citron bouillant à 164° sous une pression de 759 mm. les chimistes de la « London essence Company », ont trouvé du camphène gauche, caractérisé par sa transformation en isobornéol fondant à 205°.

Essence de citronnelle. — Schimmel (B. S. avril 1903) a rencontré un assez grand nombre d'essences fraudées différant peu par leur poids spécifique, le pouvoir rotatoire et plus par I. R. des essences normales. Ces essences sont insolubles à 80°. La partie insoluble de l'alcool à 80° avait les propriétés suivantes :

$d_{15} = 0,8441$; $\alpha_D = -41^\circ 21'$; $N_{D20} = 1,46872$, elle ne se dissolvait pas dans 10 vol. à 90° mais donnait une solution trouble dans 8 vol. à 95°. Une partie de l'essence primitive fractionnée à la vapeur d'eau a donné pour les deux premières portions :

	d_{15}	α_D	N_{D20}
I.	0,8145	$-49^\circ 6'$	1,44744
II.	0,8278	$-21^\circ 24'$	1,45371

Une essence pure dans les mêmes conditions a donné :

	d_{15}	α_D	N_{D20}
I.	0,8599	$-50^\circ 44'$	1,47058
II.	0,8608	$-48^\circ 46'$	1,47156

Sous le nom de « Java Lemon Oil » Schimmel a reçu des essences que l'on peut considérer comme une sorte de citronnelle. Différents échantillons avaient les propriétés suivantes :

d_{15}	α_D	N_{D20}	Teneur totale en $\text{C}^{10}\text{H}^{18}\text{O}$
0,8889	$+13^\circ 26'$	1,46466	49,09
0,8914	$+10^\circ 6'$	1,46684	50,9
0,8809	$+14^\circ 52'$	1,46496	49,18

Ces essences se dissolvent facilement dans l'alcool à 80°; elles ne contiendraient pas de géraniol; l'aldéhyde qu'elles renferment isolé par le bisulfite a été reconnu pour du citronnellal, p. éb. 205-208°; $d_{15} = 0,8567$, $N_{D20} = 1,44791$; mais le pouvoir rotatoire est lévogyre $\alpha_D = -3^\circ$. La semicarbazone fondait à 75°.

Une essence envoyée par le laboratoire du gouvernement de la Jamaïque avait les propriétés suivantes :

$d_{15} = 0,8947$, $\alpha_D = -4^\circ 16'$, $N_{D20} = 1,47098$, elle avait un faible indice d'acide et contenait environ 86,4 0/0 de $\text{C}^{10}\text{H}^{18}\text{O}$ (total) pour 25,43 0/0 de citronnellal.

Du « Tropenplanzer », d'après Schimmel, le jardin botanique de Victoria dans le Cameroun, cultive sous le nom de *Andropogon citratus* une espèce de graminée qui a donné à M. Strunk une essence à peu près semblable à l'essence de citronnelle, avec 10 kg. d'herbe il a obtenu 0,38 0/0 d'essence dans laquelle il a reconnu 15 0/0 d'aldéhyde paraissant identique au citronnellal.

Ernest J. Parry et Charles T. Bennet dans différents articles parus dans le *Ch. and Drug.* démasquent la sophistication de cette essence à l'aide du pétrole et des térébenthines légères. Les essais à faire sont les suivants :

L'essence doit se dissoudre complètement ou avec une légère opalescence dans 10 volumes d'alcool à 80° à 20°.

Les premiers 10 0/0 distillés sous pression réduite (20 à 40 mm.) doivent avoir un poids spécifique qui ne soit pas inférieur à 0,858 et un indice de réfraction à 20° qui ne soit pas inférieur à 1,4570.

Civette. — Un examen de la pureté de la civette proposé par Ernest J. Parry (*Ch. et Drug.*, 871-1903) consiste à mélanger 5 gr. de civette avec un peu de

kieselguhr ou tout autre diluant convenable et à extraire avec de l'acétone. Quand l'extraction est finie, le résidu est traité par l'éther de pétrole qui dissout les paraffines de pétrole ou vaseline présentes. Le résidu séché et pesé doit avoir un poids de 5 0/0 de matières non dissoutes par les dissolvants organiques. Beaucoup d'échantillons renfermaient des hydrates de carbone et quelques-uns du beurre de coco.

Essence de baume de copahu. — L'essence de baume de copahu (B. S. Schr., avril 1903) n'est acceptée comme officinale que par la pharmacopée britannique. Les propriétés requises sont : $d = 0,900$ à $0,910$, pouvoir rotatoire gauche, soluble dans 1 volume d'alcool absolu.

La déviation de -28° à -34° demandée pour l'essence contenue dans le baume de copahu n'est pas exacte. M. F. W. Short et M. Parry sont de cet avis. Les limites à accepter seraient -7° à -35° . Dernièrement des baumes falsifiés fournissaient des produits dextrogyres ou fortement lévogyres. Le pouvoir rotatoire doit être imputable à l'introduction de baume d'Afrique et le pouvoir rotatoire gauche à du baume de gurjun. L'essence de baume de gurjun appelée aussi essence de baume de copahu des Indes élève le poids spécifique de l'essence de baume de copahu, tandis que l'essence de baume de copahu africain diminue la solubilité.

Essence de cyprès. — En cohobant les eaux de distillation Schimmel et C^{ie} ont obtenu un produit jaune, volatil dans lequel on a trouvé de l'alcool méthylique, le diacétyle et le furfurol. Le premier a été caractérisé par l'oxalate acide, le second par la monophénylhydrazone ou l'osazone et le troisième par son point d'ébullition, ses réactions colorées avec l'aniline et la toluidine et par sa phénylhydrazone. La semicarbazone peut servir à caractériser très bien le furfurol, elle est peu soluble dans l'eau et se précipite à l'état d'acétate de semicarbazide ; la semicarbazone s'obtient en lamelles blanches brillantes, fondant avec décomposition à 197° .

Essence de cistus. — Les feuilles de deux espèces de cistus à la distillation donnèrent des huiles essentielles d'un parfum agréable (B. Sch., oct. 1903), analogue à celui de l'ambre.

Le cistus *monspeliensis* donne un rendement de 0,015 0/0, $d_{150} = 0,9786$; $\alpha_D = +1^\circ 40'$; indice d'acide = 15,7 ; indice d'éther 31,31.

L'essence jaune brun sépare entre 20 et 25° une paraffine fondant à 64° .

Le cistus *salviifolius* donne, 0,094 0/0 de rende-

ment, $d_{150} = 0,9736$; $\alpha_D = 17^\circ 20'$; indice d'acide = 16,86 ; indice d'éther = 22,73. L'essence est jaune verdâtre et laisse séparer comme la précédente une paraffine.

Essence de cresson. — E. Gerbert (Arch. der P., 1903) par distillation à la vapeur de l'extrait de cresson obtient 0,27 0/0 d'une essence ayant les propriétés suivantes : $d = 0,847$, $\alpha_D = +1,85^\circ$, poids moléculaire 215. sous une pression de 35 mm., elle distille entre 135° et 190° . La fraction principale bouillant de 145 à 155° sous pression réduite se compose d'un carbure $C^{15}H^{30}$, le spilantène qui, par oxydation par le permanganate peut être purifié il bout alors à 135° (Tomm) ou $220-25^\circ$ à la pression atmosphérique, $d = 0,845$.

Le brome en solution chloroformique donne un bromure $C^{15}H^{30}Br^2$. Un acide obtenu par oxydation fond à 180° .

Essence de résine Elémi. — A. Tschirch et A. Saal (Arc. d. Pharm., 1903) ont retiré plusieurs acides de cette résine. L'acide isoréléménique $C^{10}H^{16}O^4$ fondant à 75° l'acide caraléménique $C^{10}H^{16}O^4$ point de fusion 215° et l'acide caréléminique $C^{17}H^{30}O^4$, point de fusion 120° .

Essence d'eucalyptus. — D'après H. G. Smith l'essence d'eucalyptus *hemiphloia* contient un aldéhyde $C^{10}H^{14}$ bouillant à 210° , l'aromadendral, dont l'odeur rappelle l'aldéhyde cuminique, il donne une oxime fondant à 84° et une phénylhydrazone fondant à 105° . Par oxydation au permanganate en solution alcaline, il fournit un acide fondant à 259 et du cinéol (?). Le mélange chromique donne un acide fondant à 110° .

Par agitation de 1.000 kgr. d'essence avec une solution de bisulfite Schimmel et C^{ie} (B., oct. 1903) obtinrent 2 kg. 1/2 d'aldéhyde possédant une forte odeur d'aldéhyde cuminique. Pour enlever les parties non aldéhydes, 600 gr. sont traités à nouveau au bisulfite. On obtient un aldéhyde distillant entre 50° (17 mm.) et 85° (5 mm.). Une fraction distillant entre $82^\circ 5$ et 84° avait les propriétés suivantes :

$$d_{15} = 0,9828 ; \alpha_D = \pm 0^\circ,$$

point d'ébullition $228-238^\circ$, semicarbazone fondant entre 202 et 207° . Par oxydation, on obtient un acide fondant à $116-117^\circ$. On est donc en présence de l'aldéhyde cuminique.

Essence de gardénia. — M. E. Parone (Boll. chim. Farm. 41, 489) a obtenu par macération des gardénias frais une essence jaunâtre ayant les propriétés suivantes : $d_{20,05} = 1,009$, $\alpha_D = +1^\circ 47'$ (à 20° , tube

de 50 mm.) à la pression ordinaire elle commence à distiller à 204, mais elle subit une décomposition ; à pression de 12 à 15 mm. elle distille entre 84 et 150°. On y a trouvé de l'acétate de benzyle, l'acétate de syrolyle, du linalol, de l'acétate de linalyle, du terpinéol et de l'anthranilate de méthyle. L'acétate de benzyle serait le constituant principal quant à l'acétate de syrolyle il communiquerait à l'essence son parfum spécial.

Essence de géranium. — D'une étude de MM. Eug. Charabot et G. Laloue (*B. S. Ch.*, 838-1903) sur la distribution de quelques substances organiques dans le géranium, il résulte que l'acidité volatile diminue lorsqu'on va de la feuille vers la tige et les composés terpéniques du géranium se trouvent entièrement localisés dans la feuille. D'après ces remarques, on comprend que les fleurs soient dénuées de parfum puisque les composés terpéniques sont produits par la feuille et qu'ils ne circulent pas à travers les pétioles et les tiges.

A noter aussi l'analyse comparative de l'huile essentielle recueillie par simple décantation et celle contenue dans l'eau à l'état de dissolution, d'où l'on déduit l'analyse de l'huile essentielle totale contenue dans la plante.

	Huile essentielle		
	obtenue par décantation	extraite de l'eau	totale contenue dans la plante
Densité à 15°.....	0,8979	0,8930	0,8971
Pouvoir rotatoire (100 mm.).....	— 11°02'	— 5°13'	— 10°06'
Coefficient de neutra- lisation.....	47	16,5	42
Coefficient de saponi- fication correspon- dant aux éthers et aux acides.....	63,6	23,2	57
Coefficient de saponi- fication correspon- dant aux éthers....	16,6	6,7	15
Ethers (calculés entiè- rement de géranyle)..	7,0 0/0	2,8 0/0	6,3 0/0
Alcool total (calculé en C ¹⁰ H ²⁰ O).....	70,7	77,5	71,8
Rhodniol.....	37,5	30,6	36,3
Géranol par différence	33,2	46,9	35,5
Composition de la por- tion alcoolique :			
Rhodniol.....	53,0	39,4	50,5
Géranol.....	47,0	60,6	49,5

Il résulte de ceci un commencement de justification de l'hypothèse qui consiste à admettre que les huiles essentielles ou tout au moins les substances dont elles dérivent, sont formées dans les organes chlorophylliens et distribuées ensuite dans les autres

parties de la plante où elles subissent des transformations plus ou moins profondes. La présence du citral dans l'essence de géranium tend à montrer que comme le rhodniol, le géranol se modifie par oxydation dans la plante.

Essence de girofles. — Schimmel et C^{ie} avaient déjà prévu dans cette essence la présence de l'acide benzoïque à l'état d'éther méthylique. En opérant sur les premières portions de la rectification et par fractionnements répétés, ils sont arrivés à isoler cet éther mais à l'état impur (*B. S.*, avril 1903).

Les premières parties distillant entre 40 et 90° (8-9 mm.) après traitement au bisulfite distillaient entre 161 et 220°. Ils ne parvinrent pas à caractériser de terpènes. Deux fractions, après rectification sur le sodium avaient les propriétés suivantes :

1° P. éb. 165-170, $d = 0,8567$, $K_n = -3^{\circ}31$ (50 mm.).

2° P. éb. 170-180, $d = 0,8631$, $\alpha_D - 1^{\circ}11'$ (100 mm.). L'éther benzoïque fut recherché dans la portion 180-210°. Par oxydation au $MnO_4^-K^+$, on obtient un liquide dont l'odeur rappelle bien celle du benzoate mais encore plus léger que l'eau. L'indice de saponification était de 101,1. Par saponification on obtient un acide fondant à 121° et présentant les propriétés de l'acide benzoïque. Parmi les composés mélangés au benzoate, on a trouvé la méthylheptyl-cétone, semicarbazone fondant à 118-119°.

M. H. Von Saden et W. Rojahn (*Pharm. Zeitung*, 47-1902-779) parmi les hydrocarbures d'une essence de griffes de girofles ont isolé du naphthalène.

(A suivre).

E. THEULIER.

M. et M^{me} Curie nous demandent de faire savoir que les articles parus en janvier et février n'ont pas été rédigés par eux pour la Revue, mais reproduisent, avec leur assentiment, le premier une conférence faite à Londres par M. Curie et le second, en partie, la thèse célèbre de M^{me} Curie.

LE SULFORICINATE D'AMMONIAQUE

Le sulforicinate d'ammoniaque, appelé couramment « huile soluble » à cause de sa qualité de se mélanger à l'eau en toutes proportions, sans se troubler, est employé, en quantité considérable, dans l'industrie de la teinturerie.

Depuis deux ans, nous avons eu l'idée de vulgari-

ser son application en métallurgie, pour le « taraudage » le « filetage » des boulons, et le décolletage.

Pour ces emplois, mélangé à l'eau dans la proportion de 20 pour cent, il donne au point de vue pratique d'excellents résultats, et il est plus économique que l'emploi des huiles de colza ou autres employées jusqu'à ce jour à cet usage.

Voici de quelle façon on le produit industriellement :

Dans un appareil de forme cylindre conique en tôle d'acier de 5 1/1000 mètre d'épaisseur doublé de plomb soudé au chalumeau, muni d'un barboteur d'air, qui sert de mélangeur et de réfrigérant, on met 1000 kilos d'huile de ricin pure et de première pression (pression à froid) puis on verse peu à peu 300 kilos d'acide sulfurique à 60° Beaumé.

On a soin avant de faire arriver l'acide sulfurique de mettre la pompe à air en mouvement, de façon à éviter par l'agitation l'élévation de la température.

Une fois l'acide sulfurique complètement ajouté, on continue le brassage pendant une heure, puis on laisse le mélange pendant 24 heures.

Après ce laps de temps toute l'huile est convertie en *acide sulforicinique* avec excès d'acide sulfurique qu'on sépare en lavant la masse par brassage avec une solution saturée de sulfate de soude, qui enlève l'excès d'acide sulfurique en laissant intact l'acide sulforicinique.

Ces lavages se font par décantation et généralement trois ou quatre lavages suffisent.

On reconnaît que les lavages sont suffisants lorsque le papier bleu de tournesol trempé dans le dernier ne rougit plus, ou presque plus.

On laisse alors reposer l'acide sulforicinique obtenu pour qu'il se sépare bien du « soluté » de lavage, puis on le sature lentement et par petites portions à la fois (pour éviter que la température de la réaction ne s'élève trop) avec de l'ammoniaque à 22° Cartier.

La saturation achevée, ce que l'on reconnaît avec le papier de tournesol on doit obtenir un liquide plus ou moins visqueux, mais limpide et brillant, ne troublant pas l'eau lorsqu'on l'y dissout. Ce liquide constitue le sulforicinate neutre d'ammoniaque.

Si l'on désire au sulforicinate faisant émulsion avec l'eau, il faut dans ce cas le laisser un peu acide, ajouter un sulforicinate neutre d'ammoniaque 1 ou 2 pour cent d'acide sulforicinique.

Il arrive quelquefois et cela lorsque l'acide sulforicinique n'a pas été bien privé de son excès d'acide sulfurique par les lavages avec la solution saturée

de sulfate de soude, que le sulforicinate d'ammoniaque obtenu reste trouble.

Cela provient d'un peu de sulfate d'ammoniaque qui se forme pendant la saturation, et en même temps que le sulforicinate.

Pour l'éclaircir il suffit de le laisser reposer dans un endroit tempéré, c'est-à-dire à une température de 30 à 35°. Le sulfate d'ammoniaque se dépose, et le sulforicinate d'ammoniaque s'éclaircit.

CHARLES BARON.

LES PROGRÈS DE LA SIDÉRURGIE

ET LEURS CAUSES

Par BRACONNIER (suite)

ACIERS SPÉCIAUX

L'addition au fer de métaux étrangers peut lui communiquer des propriétés précieuses, que la seule présence du carbone ne saurait lui donner, aussi depuis longtemps déjà, les recherches ont elles porté de ce côté; au début la teneur en ces éléments spéciaux était peu élevée, mais elle a pu augmenter peu à peu; aux aciers à 20 0/0 de manganèse de M. Hadfield, sont venus s'ajouter les alliages de M. Ribey où le teneur en nickel atteignait 50 0/0. A ces métaux, à tout alliage de fer quelle que soit sa composition chimique, assez malléable pour être forgé et laminé, on a conservé le nom d'acier.

Fabrication des aciers spéciaux. — La fabrication de ces métaux, repose sur deux procédés :

1° Fusion au creuset ;

2° Fusion au four Martin-Siemens.

La première convient particulièrement pour l'élaboration de pièces relativement petites, les creusets sont constitués par une pâte exempte de carbone, les matières à fondre, soustraites à l'action des flammes, ne s'oxydent que peu, on obtient ainsi des aciers où les teneurs désirées en carbone et surtout en silicium sont atteintes d'une façon très précise; le procédé le plus généralement employé consiste à fondre ensemble de l'acier et des fontes spéciales renfermant l'élément que l'on veut introduire, ferromanganèse, ferrosilicium, silico-spiegel, ferrochrome, ferrotungstène, etc., le nickel est ajouté à l'état métallique; quelquefois, mais rarement, on charge dans le creuset le chrome à l'état de chromite, le tungstène à l'état de wolfram, le nickel à l'état d'oxyde mélangé de charbon; on n'obtient pas ainsi assez de précision dans les teneurs.

La fusion au four Martin présente plus de difficul-

tés il faut, d'une part, incorporer les éléments spéciaux au moment voulu pour qu'ils puissent se diffuser d'une façon homogène dans la masse en fusion, et, d'autre part, s'ils sont oxydables en retarder autant que possible l'addition pour diminuer leur oxydation; ici encore l'introduction à l'état de fontes, ou bien d'oxydes mélangés de charbon, le dégagement de gaz produit dans ce dernier cas par la réduction des oxydes réalise une sorte de brassage de la masse.

Propriétés générales. — Les modifications amenées dans les propriétés d'un acier par l'adjonction d'un élément étranger ne sont pas tant dues aux caractéristiques de cet élément qu'à l'influence qu'il peut avoir sur l'état allotropique du fer en changeant ses températures critiques; celles-ci sont fonction, non seulement de la nature du corps ajouté, mais aussi de ses proportions relatives avec le fer et leurs variations sont régies par la loi suivante: Les éléments dont le volume atomique (quotient du poids atomique par la densité) est inférieur à celui du fer, abaissent le point de transformation magnétique et, au refroidissement, retardent le point de transformation du carbone en augmentant en quelque sorte le pouvoir dissolvant de l'alliage pour cet élément. Au contraire les corps dont le volume atomique est supérieur à celui du fer hâtent au refroidissement, la combinaison du carbone et relèvent le point de transformation du fer, vers la température critique du fer pur.

Le volume atomique du fer est 7,2; les éléments auxquels il est le plus souvent uni se répartissent ainsi:

Carbone	V _a	3,3
Bore	V _a	4,1
Nickel	V _a	6,7
Manganèse	V _a	6,9
Cuivre	V _a	7,1
Chrome	V _a	7,7
Aluminium	V _a	10,9
Tungstène	V _a	9,6
Silicium	V _a	11,2
Prolybdène	V _a	11,3
Arsenic	V _a	13,2
Phosphore	V _a	13,5
Soufre	V _a	15,7

Le chrome qui est du deuxième groupe, semble faire exception à la règle sus-énoncée, mais cette exception n'est qu'apparente; enfin il est bon de noter que cette loi peut se trouver en défaut lorsque

l'élément ajouté est susceptible de se combiner aux autres corps présents.

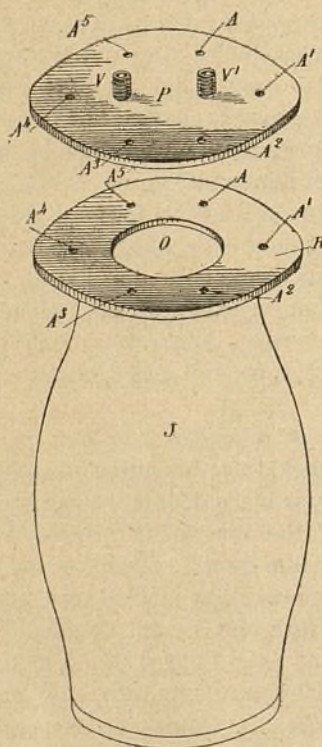
Aciers au nickel. — Les aciers au nickel possèdent, non seulement au point de vue mécanique, mais encore au point de vue purement physique des propriétés curieuses susceptibles de nombreuses applications; il en est qui ont une dilatation à peu près nulle et qui, par suite, sont utilisés dans les appareils de précision, la géodésie, l'horlogerie, etc., d'autres, dont la dilatation est égale à celle du verre, peuvent remplacer le platine des lampes à incandescence et sont éminemment propres à constituer le réseau métallique dans la fabrication du verre armé; avant ces derniers usages de date récente, des alliages à teneur moindre en nickel étaient employés pour les plaques de blindages, pour les canons, pour les boîtes à feu de chaudières, etc.

La fabrication ne présente rien de particulier, elle se fait au four Siemens, le nickel étant incorporé soit à l'état de métal pur, soit sous forme de riblons d'acier au nickel; à la coulée les lingots sont sains, sans soufflures mais souvent, pour éviter que les parties externes de la pièce ne se séparent des parties centrales encore fluides alors que les premières sont solidifiées, on exerce une pression considérable à l'aide de presses sur la surface libre du métal; il semble que la présence du nickel diminue la ségrégation du carbone et donne de l'homogénéité, cependant le centre des lingots contient toujours un peu plus de carbone, de soufre et de phosphore que la périphérie; dans tous les cas pour que l'acier réponde aux qualités qu'on en exige, il est indispensable qu'il soit aussi pauvre en soufre que possible, la teneur en cet élément ne doit pas dépasser quelques dix-millièmes.

Constitution et propriétés. — Bien que, selon M. Browne, le nickel et le fer puissent donner naissance à des composés bien définis entre autres Fe³Ni², il ressort des recherches de MM. Carnot et Gontal confirmées par celles de M. Le Chatelier sur la résistance électrique, que ces deux métaux sont, dans les aciers, soit à l'état libre, soit à celui de mélange ou de dissolution et non pas à l'état d'alliage défini.

Les propriétés mécaniques de ces aciers ont été étudiées par M. L. Dumas et les résultats de ces recherches publiés dans les *Annales des mines* en 1902. Au point de vue de leur résistance à la traction les alliages de nickel essayés se divisent en deux classes, la première comprend des métaux à limite d'élasticité élevée, charge de rupture considérable et allongement peu prononcé, cette première catégorie

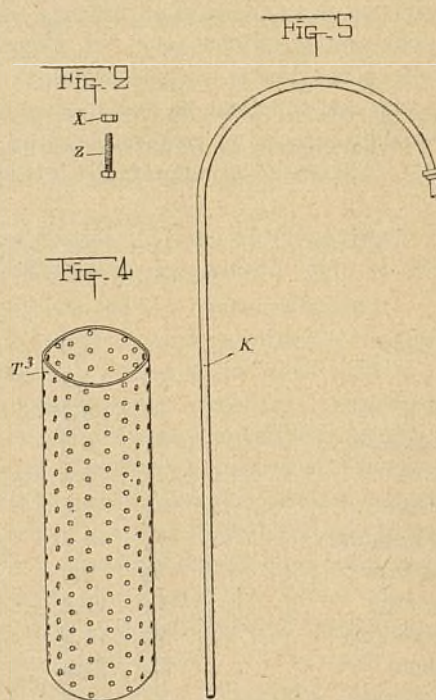
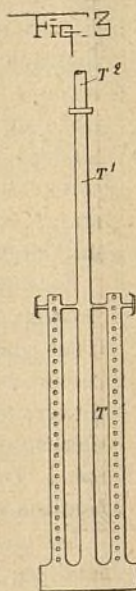
correspond donc à des aciers durs, et relativement ductiles, leur teneur en nickel peut aller jusqu'à 27 0/0 ; la seconde classe est composée de métaux à plus de 27 0/0 de nickel qui ont une limite d'élasticité et une charge de rupture faibles, mais en revanche un allongement considérable, ce sont des aciers doux possédant une tendance marquée à l'écaillage. Si l'on détermine la fragilité de ces alliages fer-nickel en soumettant de petites éprouvettes parallépipédiques au choc d'un marteau tombant d'une certaine hauteur et mesurant l'énergie résiduelle de ce marteau après rupture de l'éprouvette on constate que ceux de la seconde classe offrent une résistance tout à fait exceptionnelle et bien supérieure à celle de tous les métaux ou alliages connus, ceux de la première classe, bien que plus fragiles le sont beaucoup moins que les aciers au carbone de dureté équivalente ; enfin tous ces aciers quelle que soit leur composition peuvent être pliés à bloc sans gerçures, ils sont donc tous remarquablement tenaces.



tres environ, pour arriver à former un rebord ou plate forme de 4 centimètres d'épaisseur sur 6 de largeur, plate-forme rabotée R, fig. 1, 6 et 7.

L'orifice O, fig. 1, a 15 centimètres de diamètre.

Sur cette plate-forme se trouvent six trous de 1 centimètre de diamètre AA¹A²A³A⁴A⁵, fig. 1.



Quand l'ammoniaque est arrivé dans la jarre J, on y introduit un appareil qui se compose de deux parties, T, T¹T², fig. 3, et T³, fig. 4, lesquelles forment l'appareil complet T, T¹, fig. 6 et 7.

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

BREVETS D'INVENTION ⁽⁴⁾

NOUVEAUX PRODUITS ET PROCÉDÉS RÉCEMMENT BREVETÉS

Fabrication de l'ammoniaque de cuivre en vase et manipulations hyperhermétiques.

Par Alcide-Henry BELLOT DES MINIÈRES

Dans une jarre J, fig. 1, 6 et 7, arrive, à l'aide d'un plongeur K, fig. 5 et 7, de l'ammoniaque, que de l'air, comprimé dans un récipient D, fig. 6, vient, par un tube Y, fig. 7, emmanché sur B, fig. 7, refouler sur sa tourie d'origine S¹, fig. 7.

Cette jarre J est en une terre cuite à très haute température ; a 80 centimètres de hauteur et 44 centimètres à son équateur et est d'une épaisseur qui augmente progressivement à partir de 60 centimè-

Dans ce panier, se trouve la tournure de cuivre C, fig. 6.

Dès que le panier est introduit, on place sur la plate-forme une très mince rondelle en cuir, puis,

dessus, une plaque en fer de 1/2 centimètre d'épaisseur P, fig. 1, 6 et 7, qui est munie de 6 trous AA¹A²A³A⁴A⁵, correspondant exactement à ceux de la plate-forme; trous par lesquels 6 boulons en fer Z.

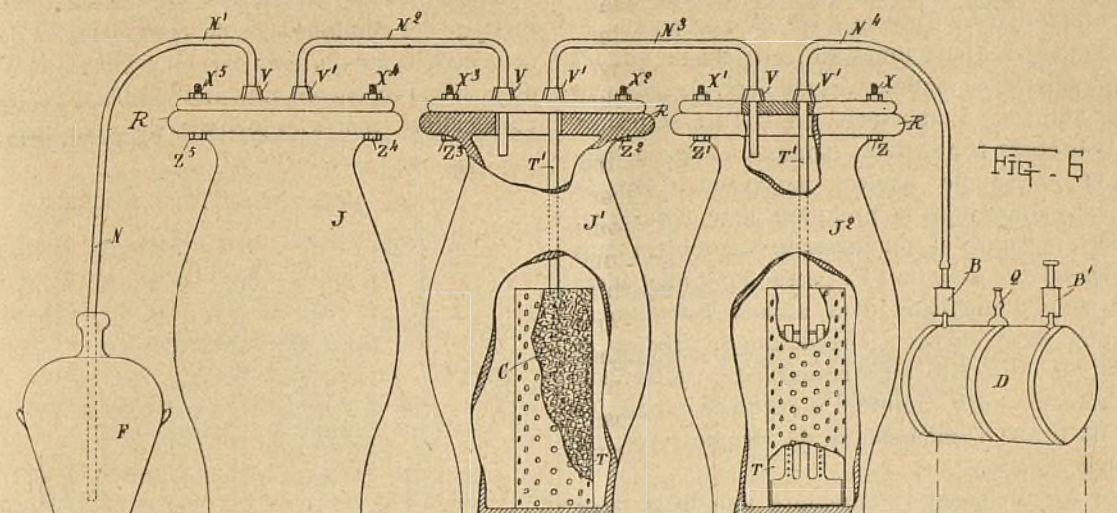


Fig. 7

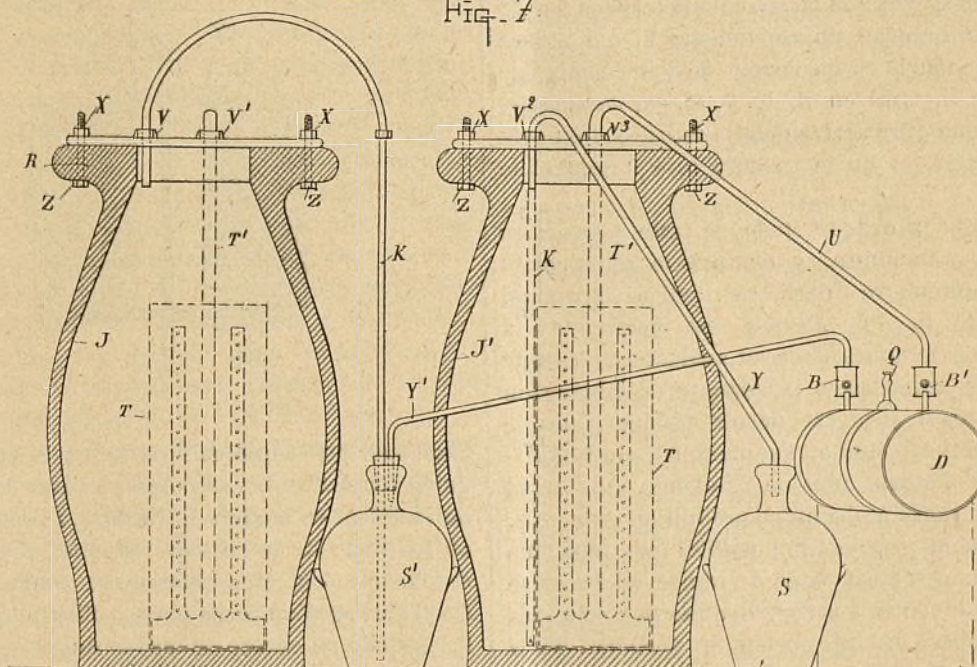


fig. 1, 6 et 7, et leur écrou X, fig. 1, 6 et 7, viendront visser fortement ensemble plaque en fer, rondelle et plate-forme qui, durant toute la réaction, ne formeront qu'une unité.

Cette plaque en fer P est munie de deux trous dans lesquels se placent deux pas de vis creux VV¹, qui sont destinés à laisser passer le sommet T² du tube TT¹, par V¹ et l'autre V, à laisser, alternative-

ment, ou passer le plongeur qui amène l'ammoniaque de sa tourie d'origine ou qui y renverra l'ammoniaque une fois fait S, à l'aide de Y emmanché sur R, ou à adapter les caoutchoucs n^{os} 3, 2, etc., qui transportent d'une jarre à une autre (ordinairement, il y a 7 jarres par batterie) l'air refoulé dans la première; air qui, après chaque refoulement (environ 30 fois par minute), vient se dissoudre par le tube

N^o 1, de la dernière jarre, dans une tourie pleine d'eau qui recueille, par ce moyen, le gaz ammoniac qui s'échappe, mais en très petite quantité, en même temps que l'air auquel on a emprunté l'oxygène destiné à la réaction.

Toutes les jarres d'une batterie étant prêtes à recevoir l'air, grâce aux tubes en caoutchouc qui les relient entre elles toutes, et, également, au récipient D, par le tube n^o 4 emmanché en B, l'air emprunté à l'atmosphère par soufflets, pompes à bras ou ventilation mécanique quelconque, vapeur, électricité, etc., arrive dans la première jarre et y oxyde, à la fois, tournure et ammoniac en circulant dans tous les tubes à trous de TT', passe dans une autre jarre sous l'impulsion d'un second refoulement d'air; de jarre en jarre, l'oxydation se produit; et quand on est arrivé au titre envisagé, soit 1.000, 1.500, 2.000, 3.000 grammes d'oxyde de cuivre par 56 à 58 litres d'ammoniacque de chaque jarre, on arrête la réaction.

Pour faire repasser l'ammoniac fin de la jarre dans la tourie d'origine S', devenue S, on introduit le plongeur K dans une jarre, comme dans la fig. 7; sur lui, s'embranchent un caoutchouc Y, qui plonge dans la dite tourie S, on envoie de l'air comprimé par le tube U, vissé en B, fig. 7, et, par ce refoulement, l'ammoniac arrive dans la tourie S, tout prêt à être expédié dès qu'on en aura luté fortement le bouchon.

On le voit : à chaque stade de cette conversion d' AzH^3 en ammoniac, y compris le refoulement de cet ammoniac dans sa tourie d'origine, l'herméticité la plus absolue est maintenue; la richesse en gaz ammoniac en est augmentée; la santé de l'ouvrier respectée et la dépense de fabrication diminuée; aussi, ai-je cru devoir désigner, sous le nom d'hyperhermétique, l'ammoniac ainsi fabriqué, et j'ai d'autant plus ce droit que nul, avant moi, n'avait songé à obtenir ce produit en vases clos, réaction qu'on y croyait impossible; pas plus que nul, avant moi, n'avait pensé à réduire la cellulose des spores de toutes nos cryptogames par solutions à l'ammoniac graduées selon les périodes de la végétation de la plante envisagée ou l'état de l'atmosphère.

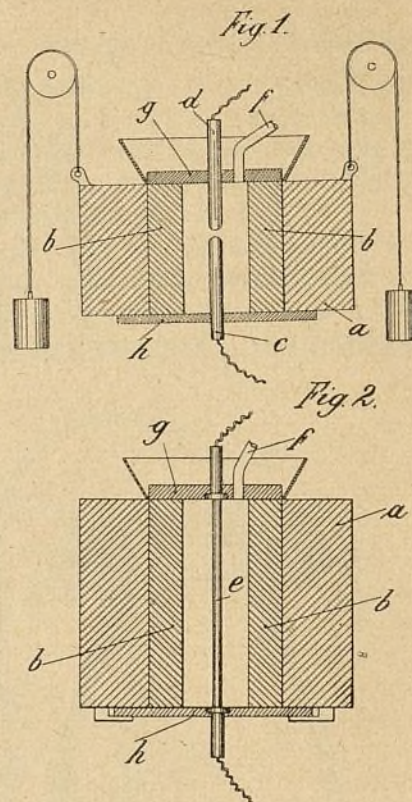
Procédé de fabrication de l'oxyde de baryum poreux

Par M. Hermann SCHULZE.

La présente invention a pour objet un procédé de fabrication de l'oxyde de baryum poreux en parlant

de combinaisons de baryum comme par exemple le carbonate ou sulfate de baryte, l'oxyde de baryum fondu, l'hydrate de baryum ou le carbure de baryum.

L'invention se caractérise par ce fait que l'on mélange des combinaisons de carbonates ou de sulfates de baryum ou leurs dérivés, les premières avec du charbon ou encore avec une combinaison des terres alcalines, toutes les secondes avec du charbon et



aussi avec des combinaisons de terres alcalines, et qu'on soumet lesdits mélanges, à l'abri de l'air dans un récipient en matière réfractaire, à l'action directe ou indirecte de la chaleur rayonnante. La chaleur rayonnante peut être obtenue au moyen d'un arc électrique ou d'un corps porté à l'incandescence par l'électricité ou encore au moyen du gaz.

Les combinaisons et les mélanges de baryum suivants se sont montrés comme étant particulièrement avantageux dans la pratique :

Le carbonate de baryum mélangé avec du charbon et éventuellement aussi avec du nitrate de baryum, ou

Le sulfate ou le sulfite de baryum, mélangé avec les charbons et avec du chlorure de baryum, et le

produit ainsi obtenu mélangé avec du charbon et du nitrate de baryum, ou

L'oxyde de baryum obtenu par voie électrique à l'état fondu en partant du carbonate de baryum ou du sulfate de baryum ou encore de l'hydrate de baryum ou du carbure de baryum pulvérisé et mélangé avec du nitrate de baryum avec addition de charbon.

Les combinaisons ou mélanges de baryum en question peuvent être obtenus dans ledit récipient d'une façon continue ou par fractions.

Le dessin représente deux formes d'exécution de l'appareil nécessaire à l'exécution du procédé et cela schématiquement en coupe longitudinale. Dans les deux cas le récipient *a* est formé en matière réfractaire, comme par exemple la pierre réfractaire. L'introduction de la substance de baryum *b* à traiter, sèche, humide ou trempée, a lieu au moyen d'une trémie.

Dans la forme d'exécution représentée fig. 1 les électrodes de charbon *c* et *d* pénètrent à l'intérieur du récipient *a* et produisent un arc électrique lorsqu'on fait passer le courant tandis que dans la forme d'exécution représentée fig. 2 un corps incandescent formant résistance *e* est disposé dans le récipient, lequel corps est en connexion avec une conduite électrique et agit en qualité de conducteur de seconde classe. Dans les deux cas la chaleur engendrée par le courant électrique agit directement ou indirectement sur la substance de baryum *b*, décompose celle-ci et la rend ainsi poreuse. Les gaz engendrés dans cette opération s'échappent par exemple par un tuyau *f*. Cependant, de manière que dans l'appareil de la figure 1 toutes les couches de la substance de baryum soient atteintes par la chaleur de l'arc électrique, on peut donner un mouvement de montée et de descente au récipient *a* ou encore aux électrodes *cd*. La fermeture du récipient *a* peut avoir lieu au moyen de couvercles réfractaires *g, h*.

En résumé, je revendique :

1° Un procédé de fabrication de l'oxyde de baryum poreux, caractérisé par ce fait : qu'on mélange des combinaisons de carbonates ou de sulfates de baryum ou leurs dérivés avec du charbon et avec une combinaison des terres alcalines, comme par exemple :

a) les carbonates de baryum avec du charbon et éventuellement avec du nitrate de baryum, et

b) l'oxyde de baryum fondu au four électrique obtenu en partant du carbonate de baryum mélangé avec du charbon ou avec du sulfate de baryum et

aussi du sulfure de baryum mélangé avec du charbon et du chlorure de baryum, ou

c) l'hydrate de baryum, ou

d) le carbure de baryum et cela *b*) *d*) étant mélangés avec du nitrate de baryum avec addition de charbon.

Qu'on expose ces mélanges à l'abri de l'air dans un récipient en matière réfractaire à l'action directe ou indirecte de la chaleur rayonnante et que l'on décompose et gonfle ainsi lesdits mélanges, l'introduction de la substance de baryum dans un récipient en matière réfractaire et son enlèvement hors de celui-ci pouvant avoir lieu par fractions ou d'une façon continue.

Sursaturateur des dissolutions à traiter par évaporation.

Par M. GAUTHIER

Le sursaturateur, objet de l'invention, a été imaginé dans le but d'utiliser les vapeurs et les gaz perdus dans les procédés actuellement employés pour l'obtention du sel de cuisine ou chlorure de sodium et peut être avantageusement appliqué d'une façon générale à toutes les solutions traitées par évaporation.

Afin que cette invention soit bien comprise il est annexé au présent mémoire, et seulement à titre démonstratif, un dessin dans lequel :

La figure 1 est la vue en élévation d'une poêle à grand feu munie du sursaturateur et coupée suivant la ligne ABC de la fig. 2.

La fig. 2 est une vue en plan en projection de la fig. 1.

Au dessin ci-joint *a* est une poêle, dite à grand feu disposée sur un foyer comme à l'ordinaire.

Cette poêle, fermée par un couvercle *e*, est munie comme d'usage, d'un arbre vertical *b* portant des bras *c* destinés à supporter les racleuses à l'aide desquelles le sel, déposé au fond de la poêle, est amené dans l'auge *d* d'où il est enlevé par tout moyen approprié.

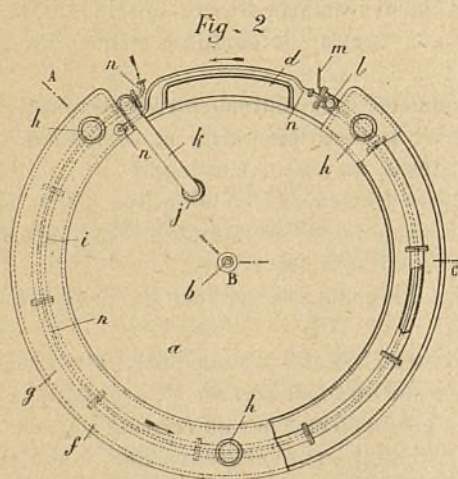
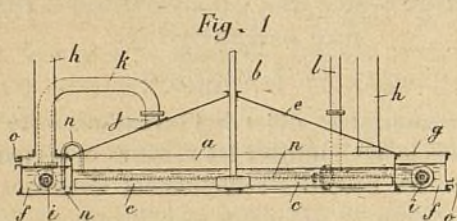
Sur une partie du pourtour de la poêle *a* est disposé un compartiment étanche *f* ayant le plus grand développement possible et qui est appelé « sursaturateur » ; le couvercle en tôle *g* qui le ferme à sa partie supérieure porte des cheminées *h*, convenablement réparties, destinées à laisser échapper la vapeur et dont la section est réglable à l'aide de papillons.

Sous ce sursaturateur passe un carneau, non repré-

senté, conduisant, à la cheminée des fumées, les gaz brûlés du foyer disposé sous la poêle *a*.

Un tuyau *i*, placé à une hauteur convenable pour être disposé au centre de la masse liquide contenue dans le sursaturateur *f*, parcourt toute la longueur de celui-ci en traversant les parois verticales de ses deux extrémités.

La cheminée *j*, de dégagement des vapeurs émises par la solution contenue dans la poêle *a*, est raccordée, par le tuyau *k*, avec l'une des extrémités du tuyau *i* dont l'autre extrémité porte une cheminée *l*, pour laisser échapper les vapeurs non condensées après qu'elles ont parcouru le tuyau *i*, et est munie aussi d'un tuyau *m*, d'écoulement du liquide de condensation.



Le conduit *n*, d'amenée du liquide sursaturateur, parcourt axialement tout le tuyau de vapeur *i* et, à sa sortie de celui-ci, est entouré d'un calorifuge jusqu'à sa pénétration dans le sursaturateur à l'extrémité par laquelle il y est déjà entré étant logé dans le tuyau *i*.

L'extrémité par laquelle le tube *n* pénètre dans le sursaturateur, après être sorti du tuyau *i*, a la forme d'un siphon pour que le liquide soit amené de haut en bas à la partie inférieure du sursaturateur et que la production de remous soit évitée à sa surface, dans le but de favoriser la sursaturation qui demande

aux liquides en traitement le plus de calme possible.

Des tubulures *o*, disposées à différentes hauteurs, selon leur emplacement sur la longueur du sursaturateur, permettent de prendre le liquidateur sursaturé et de le conduire à la poêle à grand feu ou à d'autres à feu plus lent.

On comprend de suite que le liquide, contenu dans le sursaturateur, étant chauffé, d'une part, par le carneau de conduite des gaz brûlés passant sous ledit sursaturateur et, d'autre part, par son parcours du tube *n*, à l'intérieur du tuyau de vapeur *i*, et son contact avec la paroi extérieure de ce dernier et encore par le contact du liquide déversé dans le sursaturateur avec la paroi verticale commune à ce dernier et à la poêle *a*, est facilement porté à une température relativement élevée puisqu'elle varie pratiquement de 85 à 90 degrés centigrades; il en résulte qu'une partie du liquide se transforme en vapeur qui s'échappe par les cheminées *h*, la solution contenue dans le sursaturateur ou récipient *f*, y acquiert alors un degré de concentration plus élevé sans déposer de cristaux.

Lorsque la solution est déversée dans le sursaturateur par l'extrémité siphonide du tube *n*, elle est très chaude puisqu'elle vient de parcourir l'intérieur du tuyau de vapeur *i*, elle s'élève donc, par différence de température, et par suite de densité, à la partie supérieure du liquide déjà contenu dans le sursaturateur, y émet des vapeurs et dès lors se sursature, de sorte que la tubulure *o*, de prise de liquide sursaturé, en cet endroit du sursaturateur, doit être placée à la partie supérieure de ce dernier.

Aux autres points de la longueur du sursaturateur la différence de température des couches inférieures et supérieures du liquide est de moins en moins grande, surtout que la vapeur qui sert à l'échauffer est elle-même de moins en moins chaude, et, comme le liquide concentré a une densité plus grande que celui qui ne l'est pas ou l'est moins, il est préférable que, vers l'extrémité du sursaturateur qui contient celle de sortie du tuyau de vapeur *i*, la tubulure *o*, de prise de liquide sursaturé, soit placée à la partie inférieure du sursaturateur et que les tubulures *o*, disposées entre celles des extrémités de ce récipient, doivent être à un niveau plus ou moins élevé, suivant qu'elles sont plus ou moins éloignées ou rapprochées de l'une ou l'autre de ces deux tubulures d'extrémités.

Il est à remarquer que la poêle *a* et le sursaturateur *f* étant indépendants l'un de l'autre leurs

niveaux de remplissage n'ont pas besoin de concorder ensemble et que la forme du contour de la poêle *a*, est absolument sans influence sur le système du sursaturateur.

Appareil et procédé pour la fabrication, la récupération et la purification de l'acide carbonique gazeux.

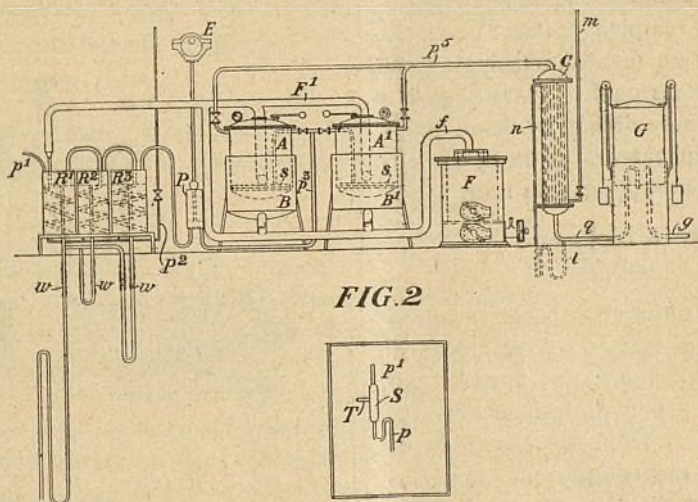
Par M. James LESLIE.

Cette invention concerne la fabrication, par combustion de charbon, de l'acide carbonique gazeux, principalement pour les eaux gazeuses, ainsi que la récupération de la grande quantité d'acide carbonique perdu à la mise en bouteilles.

L'invention est décrite avec référence aux dessins annexés.

La fig. 1 est une élévation de l'appareil.

La fig. 2 représente le dispositif pour séparer le gaz et l'eau actuellement perdus dans l'opération appelée reniflement.



teurs et les conduit sous pression, par le tuyau *p³*, à l'un des appareils d'absorption A ou A' dans lesquels ils passent par une crépine ou tuyau annulaire perforée *a*. Ici l'acide carbonique se combine avec une solution de carbonate de soude qui remplit presque entièrement le récipient d'absorption. Les autres gaz peuvent s'échapper par la soupape de sûreté. Lorsqu'on trouve que la solution de A, par exemple, est complètement ou presque complètement bicarbonatée on arrête l'arrivée des gaz froids en A et on les conduit en A' et les gaz chauds ne sont plus dirigés dans la double enveloppe de A', mais dans la double enveloppe de A. Ces gaz échauffant la solution

La lettre F représente un four clos dans lequel on brûle du charbon de bois ou du coke et au travers duquel on produit un courant d'air au moyen de la pompe P. L'air passant au travers du charbon en combustion se combine avec lui en formant de l'acide carbonique CO². Le tuyau *f* conduit l'acide carbonique et les autres gaz à l'une ou l'autre des doubles enveloppes B et B' des récipients d'absorption A et A'. De ces derniers les gaz vont par un tuyau *f¹* aux trois épurateurs R¹, R², R³ où ils sont refroidis et épurés par de l'eau froide qui arrive par le tuyau *p²*. Cette eau, lorsqu'elle est chaude, s'échappe par le tuyau de trop-plein *w* de disposition spéciale. Les gaz vont par un serpentin, dans le fond de l'épurateur R¹. Ils s'échappent par de petites ouvertures aménagées dans le serpentin, près du fond, pour monter à la surface et passer de là par un tuyau dans l'autre serpentin similaire de l'épurateur R² et ensuite dans le serpentin de l'épurateur R³. De là ils passent dans la pompe P qui est actionnée d'une façon appropriée quelconque. Cette pompe aspire les gaz des épura-

de bicarbonate transforment ce sel en carbonate, tandis qu'un peu de vapeur et une grande quantité d'acide carbonique s'échappent par le tuyau *p⁵* dans le condensateur tubulaire C qui est refroidi par de l'eau froide se dirigeant en sens inverse par les tuyaux *m* et *n*. L'eau de condensation sort par le siphon I et l'acide carbonique est conduit par le tuyau *q* au gazomètre G destiné à le recevoir. La marche de l'appareil est en partie continue, en partie intermittente. L'acide carbonique produit régulièrement se refroidit en chauffant un des appareils d'absorption, est refroidi et épuré dans les récipients R¹, R², R³, de là est absorbé et séparé des autres gaz

dans un appareil d'absorption, puis est mis ne liberté lorsqu'on change le courant dans la double enveloppe, et est dirigé ensuite dans le gazomètre.

Cet appareil diffère des autres appareils construits dans le même but en ce que la solution alcaline reste toujours en place, est alternativement bicarbonatée et débarrassée d'une molécule d'acide carbonique. En outre, l'absorption a lieu sous une pression considérable, tandis que dans les autres appareils elle a lieu à la pression atmosphérique.

Si on utilise cet appareil pour les eaux gazeuses, l'air qui se trouve dans le récipient contenant l'eau à rendre gazeuse, doit en être enlevé par une opération connue sous le nom de « reniflement ». Durant cette opération une quantité considérable de gaz accompagnée de plus ou moins d'eau s'échappe avec l'air dans l'atmosphère. Il en résulte que les bouteilles remplies ont une pression intérieure qui n'égale pas la moitié de celle existant dans le cylindre condenseur, plus de cinquante pour cent de gaz étant perdu au reniflement ; au lieu de faire échapper, dans l'atmosphère, l'air accompagné de gaz et d'eau il est conduit dans un récipient S (fig. 2) fixé à la machine à remplir, par un tuyau horizontal. L'eau s'écoule par le tuyau en forme de S, tandis que le mélange d'air et de gaz se dirige, en haut, par le tuyau p^1 dans un des épurateurs et de là dans les récipients d'absorption, avec les gaz du four.

Extracteur d'oxygène

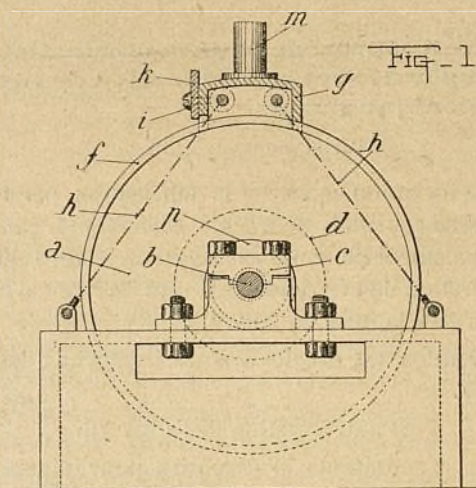
par M. Léon BENIER

Cette invention a pour objet un appareil ou dispositif mécanique destiné à extraire directement de l'oxygène de l'air atmosphérique. Cet appareil qui permet de se procurer à peu de frais et avec une force motrice relativement faible de l'oxygène, est basé sur les propriétés magnétiques de ce gaz, et que l'azote ne possède pas. Si donc on met une couche d'air atmosphérique en contact avec une surface aimantée, l'oxygène se trouvera attiré à cette surface si de plus on communique à cette surface un mouvement rotatif, il se produira par entraînement une séparation entre l'azote et l'oxygène.

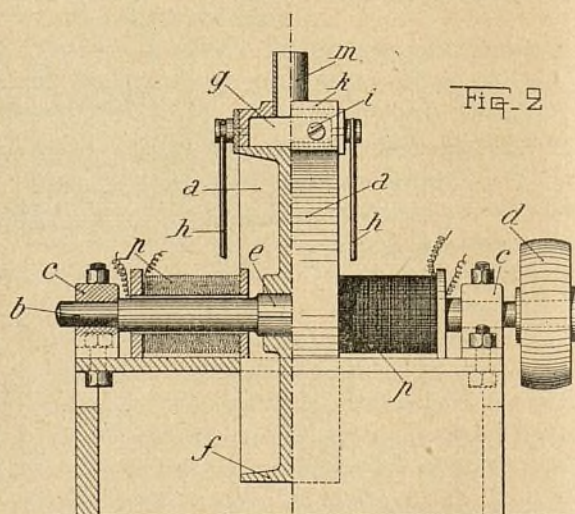
L'appareil se compose en principe d'un tambour dont la jante, aimantée par un moyen quelconque et à un degré convenable, tourne dans l'atmosphère. L'air en contact avec la jante abandonne à celle-ci une partie de son oxygène, variable avec le degré d'aimantation qu'elle possède, et ce gaz entraîné par le mouvement de la jante se rend à un collecteur ou vers les appareils d'utilisation.

Aux dessins annexés :

La fig. 1 est une vue de côté du dispositif avec une coupe partielle dans la partie supérieure.



La fig. 2 représente à gauche une coupe verticale par l'axe et à droite une élévation de cet appareil.



Un tambour (a) en fer ou en acier doux est calé sur un arbre (b) de même matière. L'arbre (b), porté par deux paliers (c) en cuivre, est actionné par une poulie (d) placée à l'une de ses extrémités. Cette poulie peut recevoir le mouvement d'une force motrice quelconque.

Sur l'arbre (b) sont disposés de part et d'autre du tambour (a) deux bobines d'induction (p) dans lesquelles on fait passer un courant électrique de telle manière que les deux électro-aimants ainsi constitués aient leur pôle de même nom à chaque extrémité de l'arbre (b). Il en résulte que les deux autres pôles qui

sont également de même nature se trouvent réunis dans le moyeu (*e*) du tambour (*a*) et que celui-ci s'aimante par influence de façon à constituer un aimant dont l'un des deux pôles est constitué par le moyeu (*e*) et l'autre par la jante (*f*) du tambour.

On réalise dans ces conditions une surface (*f*) animée d'un mouvement de rotation et aimantée au degré que l'on veut. Or on sait que l'oxygène jouit de propriétés magnétiques et qu'il n'en est pas de même de l'azote. Il en résulte que la jante (*f*) du tambour se recouvrira pendant la rotation d'une mince couche d'oxygène qu'il sera facile de recueillir par tout dispositif approprié, par exemple à l'aide d'un sabot (*g*) creux et appliqué sur la jante à frottement doux à l'aide de quatre câbles souples (*h*) reliés au bâti.

La paroi transversale du sabot qui fait face au mouvement de rotation ne touche pas la jante (*f*). Sur cette paroi est fixée à l'aide d'une ou de plusieurs vis de pression (*i*) une lame (*k*) qui permet de régler la distance à la jante du rebord inférieur de la paroi du sabot. Un conduit (*m*) sert à relier cet extracteur d'oxygène à des réservoirs ou aux appareils d'utilisation.

Appareil extracteur des alcaloïdes contenus dans les extraits végétaux liquides.

par M. Emile BELOT

La présente invention a pour objet un appareil extracteur des alcaloïdes contenus dans les extraits végétaux liquides, ledit appareil permettant d'effectuer une circulation continue et méthodique de l'extract et du dissolvant, et réunissant les trois conditions absolument nécessaire lorsqu'on emploie, pour dissoudre les alcaloïdes contenus dans les extraits végétaux liquides (jus de tabac et autres), des dissolvants liquides avec lesquels ils ne sont pas miscibles (éther, pétrole, etc.).

Ces trois conditions sont les suivantes :

1° Multiplication des surfaces de contact des liquides non miscibles, pour faciliter l'extraction, par le dissolvant, de l'alcaloïde contenu dans l'extract liquide;

2° Circulation continue et méthodique des liquides non miscibles, de manière que le dissolvant soit en contact avec un extract d'autant plus riche que ce dissolvant a lui-même absorbé déjà plus d'alcaloïde;

3° Extraction continue de l'alcaloïde contenu dans le dissolvant, pour récupérer ce dernier et le faire

revenir immédiatement dans la circulation au contact de l'extract liquide.

L'appareil dont il s'agit est caractérisé par la combinaison des éléments suivants :

Une cuve d'échange à compartiments, alimentée d'une façon continue au moyen de réservoirs à niveau constant, d'une part, à l'une de ses extrémités inférieures et avec un débit réglable, en extract liquide contenant l'alcaloïde à extraire, d'autre part, à l'extrémité diagonalement opposée à la première, en dissolvant liquide destiné à cette extraction, ladite cuve comportant des communications établies en chicane entre ces divers compartiments à travers lesquels circulent horizontalement et en sens inverses le dissolvant et l'extract, ainsi qu'une sortie supérieure pour le dissolvant chargé et une sortie inférieure, à débit réglable, pour l'extract épuisé, lesdites sorties étant respectivement disposées aux extrémités de la cuve opposées à celles par où entrent respectivement le dissolvant et l'extract; des pompes de circulation qui aspirent du bas, pour le rejeter en haut de chacun des compartiments précédents, le liquide renfermé dans ceux-ci, liquide qui descend ainsi sur une série de chicanes inclinées établies dans lesdits compartiments; une cuve-malaxeur à compartiments, munis d'agitateurs à palettes et présentant entre eux des communications disposées en chicane, ladite cuve recevant, à l'une de ses extrémités, le dissolvant chargé de l'alcaloïde à extraire et abandonnant, à son autre extrémité, le dissolvant dépouillé de son alcaloïde au moyen d'un acide quelconque approprié contenu dans les compartiments de la cuve malaxeur, le dissolvant ainsi épuré étant alors convenablement aspiré pour rentrer dans le réservoir à niveau constant qui alimente la cuve d'échange.

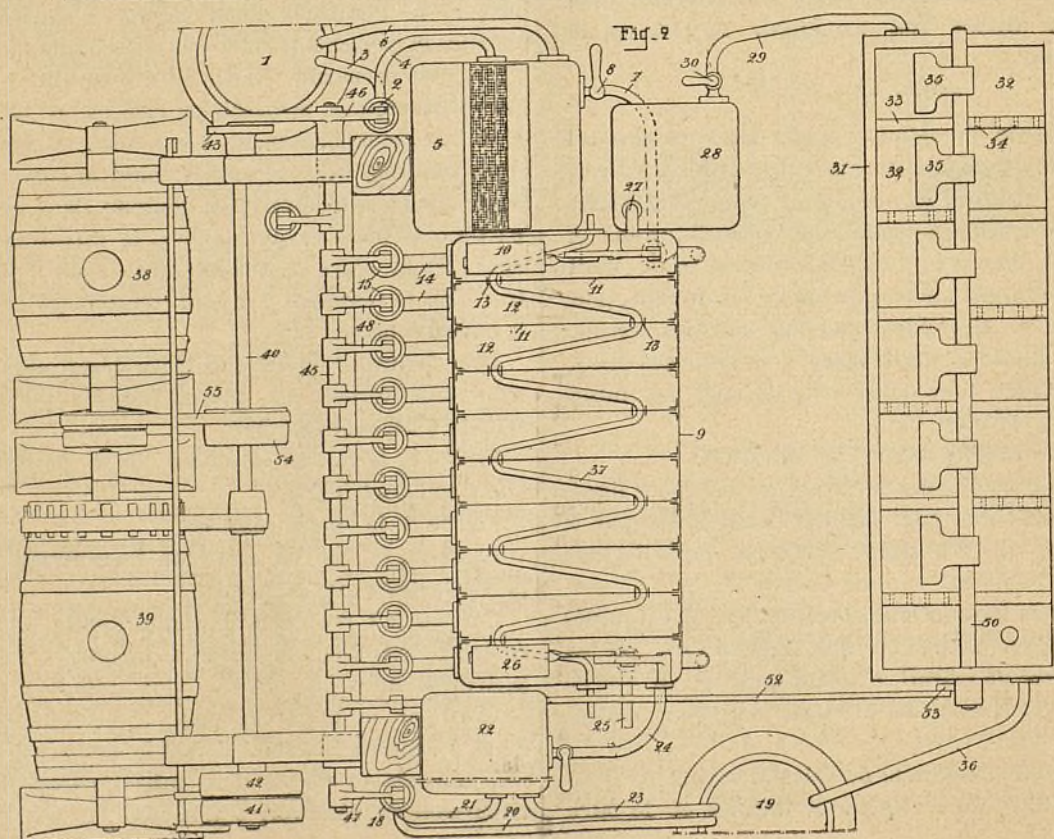
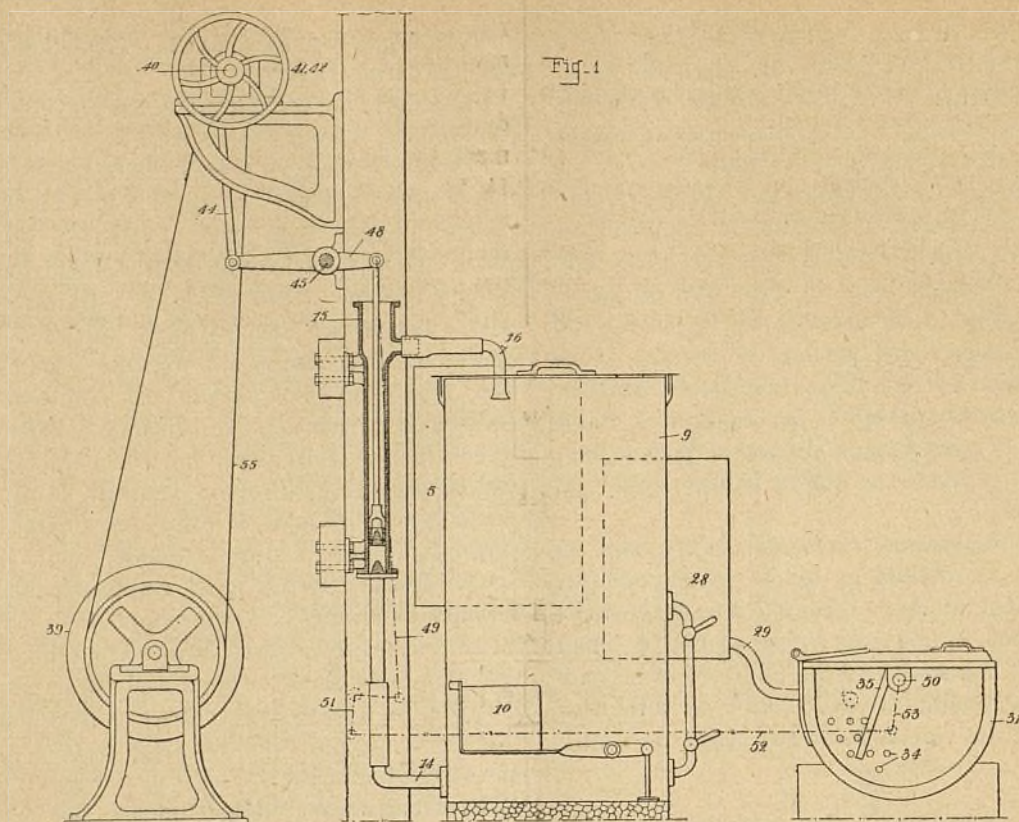
Pour faciliter l'intelligence de la description, nous nous rapporterons aux dessins annexés qui représentent à titre d'exemple :

Figure 1, la vue en élévation coupe partielle de l'appareil dont il s'agit;

Figure 2, la vue en plan, et

Figure 3, la vue en élévation transversale coupe partielle de ce même appareil.

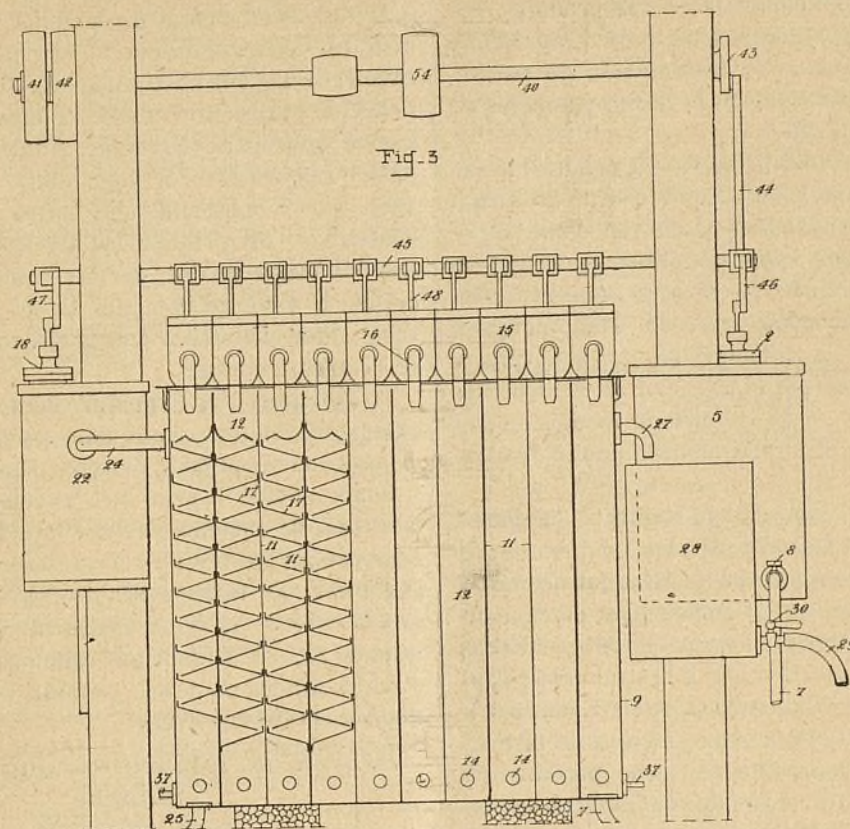
Une cuve 1 renferme l'extract liquide, du jus de tabac par exemple, dans lequel la nicotine a été préalablement mise en liberté. Une pompe 2 aspire l'extract par un tuyau 3, pour le refouler, par un tuyau 4, dans un réservoir 5 dont le niveau est maintenu constant au moyen d'un tube de trop-plein 6 retournant du réservoir 5 à la cuve 1. Le réservoir



5 communique, par un tuyau 7 muni d'un robinet 8, avec la partie inférieure d'une cuve 9 qu'il alimente en extrait liquide, et cela d'une manière réglable au moyen d'un régulateur à flotteur 10.

La cuve 9 est celle dans laquelle s'effectue l'échange de la nicotine entre l'extrait qui en est chargé et le dissolvant destiné à épuiser cet extrait. Cette cuve est divisée par des parois verticales 11 en un certain nombre de compartiments 12, communiquant entre eux au moyen d'ouvertures 13, disposées en chicanes.

En outre, chacun de ses compartiments communique, par sa partie inférieure, avec l'aspiration 14 d'une pompe aspirante et foulante 15, qui déverse, dans la partie supérieure dudit compartiment, par un tuyau 16, le liquide aspiré par le tuyau 14. Le liquide ainsi déversé descend, par la gravité le long de chicanes inclinées 17, fixées aux parois 11. Il traverse ainsi le dissolvant, du pétrole dans le cas des jus de tabac, qui pénètre dans la cuve 9 de la façon suivante : Une pompe 18 puise ce pétrole dans



une cuve 19 par un tuyau 20, pour le refouler par un tuyau 21, dans un réservoir 22 dont le niveau est maintenu constant au moyen d'un tube de trop-plein 23 retournant du réservoir 22 à la cuve 19. Le réservoir 22 communique, par un tuyau 24, avec la partie supérieure de la cuve 9 qu'il alimente en dissolvant.

L'extrait liquide dépouillé de la nicotine qu'il contenait, sort par un tuyau 25, à la partie inférieure de la cuve 9, et sa sortie peut être réglée au moyen d'un régulateur à flotteur 26.

Le pétrole qui surnage l'extrait nicotinique sort à l'autre extrémité de la cuve 9, et à la partie supérieure de cette dernière, par un tuyau 27 alimentant un réservoir 28 qui communique, par un tuyau 29

muni d'un robinet 30, avec une cuve malaxeur 31 établie de la manière suivante :

Cette cuve 31 est divisée en un certain nombre de compartiments 32 au moyen de cloisons verticales 33, munies d'ouvertures 34 disposées en chicane d'une cloison à la suivante, et dans lesquels peuvent se mouvoir des agitateurs à palettes 35. La cuve 31 renferme un acide quelconque susceptible de s'emparer de la nicotine entraînée par le pétrole provenant de la cuve 9, et ce pétrole ainsi purifié, sort de la cuve-malaxeur 31 par un tuyau 36 qui l'amène à la cuve 19 d'où il rentre directement en circulation dans la cuve 9 ainsi qu'il a été expliqué précédemment.

Naturellement, toutes les cuves contenant du

pétrole sont munies de couvercles assurant une fermeture étanche, et, au besoin, elles peuvent même comporter des joints hydrauliques.

L'appareil faisant l'objet de la présente invention comporte en outre un serpentin 37, établi dans la cuve 9 qu'il traverse en passant par les ouvertures 13 des cloisons 11, et susceptible de chauffer ladite cuve d'une manière convenable.

On a aussi disposé deux broyeurs ou malaxeurs quelconques 38, 39 pour le broyage ou le malaxage des cristaux d'acides solides ou de sels produits.

Enfin, et à simple titre d'exemple, on a représenté, de la manière suivante, la transmission de mouvement nécessaire aux éléments ci-dessus énumérés de l'appareil dont il s'agit.

Sur un arbre moteur principal 40, commandé par les poulies fixe et folle 41, 42, on a calé un volant manivelle 43, commandant au moyen d'une bielle 44 un arbre 45 sur lequel sont calés les balanciers 46, 47, 48, des pompes 2, 18 et 15. Une bielle 49, commandée par ce même arbre 45, communique à l'arbre 50, pour les agitateurs 35, un mouvement oscillatoire transmis par le balancier 51 et les biellettes 52, 53. Enfin, l'arbre 40 commande le mouvement des malaxeurs 38, 39 au moyen de la poulie 54 et de la courroie 55.

Dans ces conditions d'établissement, l'appareil fonctionnera de la manière suivante :

L'extrait chargé en nicotine pénètre dans la cuve 9 par le tube 7, circule horizontalement de compartiment en compartiment d'une manière continue et de façon à sortir, précisément, à l'extrémité de l'appareil où pénètre le dissolvant pur arrivant par le tuyau 24 et traversant la cuve 9 en sens inverse. Cette première circulation est donc parfaitement méthodique au point de vue de l'épuisement de l'extrait, puisque le dissolvant se trouve être mis en contact avec un extrait d'autant plus chargé en nicotine que ce dissolvant lui-même est plus près de son point de saturation.

En outre, la circulation verticale qui s'effectue dans chacun des compartiments 12, sous l'action des pompes 15, et la disposition des chicanes inclinées 17 en grillage métallique, assurent la multiplication des surfaces de contact des liquides non miscibles entre eux, car cette multiplication atteint effectivement son maximum, soit que le liquide passe en gouttelettes à travers le grillage, soit que les deux surfaces de ce grillage se trouvent imprégnées de liquide. D'autre part, le déversement continu de liquide le moins dense sur le liquide le plus dense,

force le premier à traverser le dernier, celui-ci se trouvant alors dans les meilleures conditions possibles pour dépouiller celui-là de la nicotine qu'il renferme.

En outre, comme il est possible de régler la vitesse d'entrée de l'extrait chargé, au moyen du flotteur 10, et la vitesse de sortie de l'extrait épuisé, au moyen du flotteur 26, on peut faire séjourner, dans la cuve d'échange 9, l'extrait à épuiser, juste le temps nécessaire pour que son épuisement soit complet.

Le dissolvant chargé de nicotine par cet épuisement est récupéré ensuite à l'état de pureté dans la cuve 19, grâce à la cuve malaxeur 31, dans laquelle s'effectue l'extraction des sels de nicotine formés par l'acide approprié (oxalique, sulfurique ou autre) qu'elle renferme. On a donc ainsi, pour le dissolvant, un cycle parfaitement fermé, ce qui permet d'effectuer l'extraction d'une manière continue, sans que l'on puisse perdre, par des transvasements successifs, la moindre quantité de ce dissolvant, qui rentre immédiatement dans la circulation au contact de l'extrait à épuiser.

On voit ainsi que l'appareil faisant l'objet de la présente invention réunit bien les trois conditions exposées au début de la présente description.

Enfin, comme il peut être avantageux, dans certains cas, de chauffer l'extrait liquide pour faciliter les réactions des liquides en présence, on a complété l'appareil par le serpentin de chauffage 37, traversant la cuve 9, et on a également prévu des malaxeurs 38, 39 servant au traitement des cristaux d'acides solides ou de sels produits pendant le fonctionnement de l'appareil.

Procédé de fabrication d'une couleur blanche

Par M. KOLLINGER.

Il existe un procédé bien connu d'après lequel la pierre à chaux calcinée est imprégnée de pétrole, de benzine ou d'autres hydrocarbures analogues, purs ou mélangés; après avoir imprégné la pierre en question on met le feu au combustible liquide et on arrive ainsi à cuire la pierre une seconde fois.

La présente invention maintenant a pour but de préparer une couleur blanche ci-dessus indiquée.

La fabrication de la couleur se fait en broyant ou en moulant le produit en question avec des liants appropriés; par suite de l'influence spéciale que la calcination répétée exerce sur la structure de la pierre calcaire, la couleur que l'on obtient de cette façon est très opaque.

La couleur préparée d'après ce nouveau procédé présente encore d'autres avantages; elle devient à l'air aussi dure que l'émail et broyé avec des liants appropriés suivant le cas, elle résiste d'une façon extraordinaire à l'action de l'air, du froid et de la chaleur.

La couleur sèche rapidement, sans addition d'aucun siccatif; elle est facile à employer et à manier.

Voici à titre d'exemple, la fabrication d'une couleur de ce genre :

On prend 50 parties de pierre à chaux calcinée (mesurées au poids) et on les trempe avec soin dans 6 à 10 parties de pétrole; on place ensuite la pièce imprégnée dans un four à chaux de construction appropriée quelconque. On met le feu au four en allumant le pétrole contenu dans la pierre à chaux, et la masse brûle jusqu'à ce que le pétrole soit consumé. Puis on retire la pierre calcinée du four et on la broie comme on le fait pour toute autre couleur minérale. Pour employer la couleur, on se sert de liants connus (l'huile, la colle, etc.), utilisés ordinairement pour d'autres couleurs minérales.

Procédé d'extraction de composés solubles contenant de l'arsenic et du fer

Par la Société CHEMISCHE.

On a déjà extrait des composés solubles contenant de l'arsenic et du fer par la méthode qui consiste à évaporer à l'abri de l'air de l'hydrate de protoxyde de fer ou du carbonate de protoxyde de fer fraîchement mis au jour avec une solution d'acide glycéro-arsénique.

Ce procédé est relativement compliqué et coûteux parce qu'il repose sur la production artificielle des matières premières, c'est-à-dire de l'hydrate de protoxyde de fer ou du carbonate de protoxyde de fer.

Cette invention a pour but de rendre le procédé d'extraction permettant d'obtenir des composés solubles d'arsenic et de fer essentiellement plus simple et plus économique par le fait que l'on emploie comme matières premières et l'on traite de la façon ci-dessous décrite les solutions naturelles de composés de fer et d'arsenic, par exemple de l'eau de Levico.

Par ce procédé on obtient des produits secs contenant du fer et de l'arsenic qui, en raison de leur solubilité, possèdent une haute valeur thérapeutique.

Les eaux ferro-arsénicales naturelles laissent, quand on les évapore dans les conditions habituelles, un résidu qui renferme le fer et l'arsenic non plus à l'état originel mais principalement sous forme inso-

luble, et le fer sous forme de trioxyde de fer au lieu qu'il soit contenu dans le composé ferreux originel. C'est pour cette raison qu'il n'a pas été possible jusqu'à ce jour d'extraire de ces eaux des produits secs ayant toute leur valeur.

La forme de combinaison originelle, en tant qu'on peut la reconnaître à la solubilité et aux réactions chimiques, est obtenue si l'on réalise l'évaporation et la dessiccation du résidu de l'eau minérale en question à l'abri de l'air pour le mieux dans une capacité privée d'air et en y amenant un faible courant de gaz indifférent, par exemple d'acide carbonique. L'adduction d'acide carbonique est particulièrement avantageuse quand l'eau à traiter renferme des bicarbonates qui en d'autres circonstances se transformeraient en carbonates insolubles.

Exemple : on évapore de l'eau minérale contenant du fer et de l'arsenic, par exemple de l'eau de Levico, à l'abri de l'air, pour le mieux dans une capacité privée d'air et avec adduction d'un faible courant de gaz indifférent, par exemple d'acide carbonique.

Procédé de préparation de l'amidon soluble

Par Otto BREDT et Co.

Cette invention a pour objet un procédé pour préparer de l'amidon soluble; le produit obtenu donne avec de l'eau des solutions limpides, éminemment collantes, qui se conservent longtemps; il peut donc servir non seulement en remplacement de la dextrine, mais encore de la gélatine, de la colle, de la gomme, etc.

Dans le principe, le procédé consiste à soumettre une matière amylacée quelconque (comme par exemple la fécule de pomme de terre, l'amidon de froment, la fécule de maïs, etc.), ou bien des matières féculieuses, à l'action d'un permanganate en excès, c'est-à-dire en quantité plus grande que celle nécessaire à l'oxydation des impuretés qui accompagnent l'amidon. Le permanganate peut être employé sous forme de solution neutre, alcaline ou sulfatée.

La réaction du permanganate sur l'amidon a donné lieu aux observations suivantes :

Si on délaye l'amidon dans une solution aqueuse ou alcaline d'un permanganate en excès, il se transformera, au bout d'un certain temps, en amidon soluble. La température à laquelle on opère peut être choisie entre celle ordinaire et une température voisine à celle où l'amidon se transforme en colle, soit en moyenne 50° centigrades. Au cours du procédé, il se forme un précipité de peroxyde de man-

ganèse, précipité qui à la fin de la réaction est dissous de la manière bien connue, à l'aide d'acides additionnés d'un réducteur comme par exemple du bisulfite, de l'acide oxalique, de la formaldéhyde, etc.

On peut modifier le procédé en additionnant d'acide sulfurique l'amidon lavé, cela au commencement de la réaction; on évite de cette façon le précipité de peroxyde de manganèse et il devient inutile d'ajouter ensuite des réducteurs.

Voici, à titre d'exemple, différentes manières d'opérer dans la pratique :

Exemple I. — On place 100 kilogrammes de matière amylacée (de la fécule de pomme de terre, par exemple), dans une cuve de bois revêtue de feuille de plomb, et l'on y ajoute 130 kilogrammes d'une solution de permanganate de potasse à 2 0/0; on laisse reposer la masse pendant environ 12 heures en remuant fréquemment. Petit à petit, il se forme un précipité de peroxyde de manganèse dont on se débarrasse, à la fin de la réaction, en acidulant au moyen de l'acide sulfurique et en décolorant à l'aide d'une solution de bisulfite. Par un lavage à l'eau, on débarrasse ensuite l'amidon de l'acide et des sels de manganèse et l'on sèche à une température basse. En employant du permanganate de potasse en plus grande quantité, comme par exemple 130 kilogrammes d'une solution à 3 0/0, la réaction est plus rapidement terminée; si l'on emploie au contraire une plus faible quantité de permanganate, disons 130 kilogrammes d'une solution à 3 0/0, la réaction a lieu plus lentement et d'une manière moins complète.

Exemple II. — On lave 100 kilogrammes de matière amylacée (de la fécule de pomme de terre, par exemple) dans 130 kilogrammes d'une solution de soude caustique à 0,8 0/0 (NaOH), cela à une température d'environ 30°; puis on ajoute à la masse 35 kilogrammes d'une solution de permanganate de potasse à 8 0/0. Au bout de 12 heures (temps pendant lequel il faut avoir soin de remuer à plusieurs reprises) la réaction est terminée. On procède ensuite de la façon décrite à l'exemple I ci-dessus.

Exemple III. — On lave 100 kilogrammes de matière amylacée (par exemple de la fécule de pomme de terre) dans 130 kilogrammes d'acide sulfurique à 15 0/0 (SO_4H^2), de préférence à une température de 32°. On ajoute au dépôt d'amidon acide, 25 kilogrammes d'une solution de permanganate de potasse à 8 0/0. L'amidon lavé qui d'abord présente une coloration rouge brunâtre, blanchit complète-

ment au bout de 2 heures, et la réaction est alors finie. L'amidon est, par des lavages à l'eau, débarrassé de l'acide et des sels de manganèse, puis on le fait sécher à basse température.

Les proportions ci-dessus indiquées conviennent également aux autres espèces d'amidon. A la place du permanganate de potasse on peut employer évidemment encore des quantités équivalentes d'autres permanganates, comme par exemple le permanganate de soude ou le permanganate de chaux.

En dissolution aqueuse et au contact de la teinture d'iode, l'amidon soluble préparé de cette façon prend une coloration bleu foncé, sans qu'il y ait précipitation d'amidon iodé non dissous. L'amidon soluble ne renferme pas de dextrine et de glucose; sa réaction est neutre et il n'est pas hygrométrique. En dissolution il pénètre facilement les fibres textiles et il donne, après le séchage, un aprêt très résistant, élastique et brillant qui ne disparaît pas sous l'action de l'humidité de l'air, ce qui arrive, on le sait, lorsqu'on emploie de la dextrine et autres substances analogues.

Le procédé de préparation d'amidon soluble ci-dessus décrit, présente sur les nombreux procédés connus, basés sur des principes tout différents, le très grand avantage de donner un produit dont la solution se conserve bien mieux que ne le font les solutions préparées avec d'autres amidons solubles; la solution reste liquide après un repos même de plusieurs jours et c'est à peine qu'elle se trouble au bout de ce temps. C'est là évidemment un résultat industriel très important, car on pourra de cette façon employer les solutions jusqu'aux dernières gouttes. Les solutions ne se figent pas dans les auges, et comme elles coulent facilement, on peut très avantageusement utiliser les solutions refroidies à l'apprêtage à froid.

Procédé de fabrication des alliages d'aluminium, en vue de l'obtention d'hydrogène plus ou moins carburé et d'hydrogène pur.

Par HÉLOUIS, MAUCLAIR et MEYER.

Cette invention a pour objet la fabrication des alliages suivants :

Aluminium-baryum;

Aluminium-sodium;

Aluminium-zinc, etc., et, en général, la fabrication de tous les alliages d'aluminium avec les métaux alcalins, métaux alcalino-terreux, et autres métaux tels que le zinc ou autres, tous ces composés étant

obtenus, soit par tous autres procédés capables de produire les mêmes alliages et, particulièrement, par l'aluminothermie.

Ces alliages, dans lesquels l'aluminium est en excès, sont, à l'aide de la présente invention, obtenus à l'état parfaitement granulé, offrant ainsi une très grande surface d'attaque.

Ils sont en grande partie attaquables directement par l'eau seule, notamment par les alliages Al-Na et Al-Ba.

Ces alliages, sous l'action de l'eau ordinaire ou d'une eau alcaline ou acidulée, sont d'excellents producteurs d'hydrogène pur ou d'hydrogène carburé.

L'alliage aluminium-sodium, attaqué par une solution alcaline, notamment par une solution concentrée de soude qui met en liberté l'hydrogène pur, laisse, comme résidu, de l'aluminate de soude concentré à 30° Baumé, il y a lieu, en outre, de remarquer que, grâce à cet alliage, la production d'hydrogène est plus rapide et plus régulière que lorsqu'on se sert de l'aluminium pur seulement.

Les alliages sont préparés de la façon suivante :

En supposant, par exemple, qu'il s'agisse de préparer de l'hydrogène carburé, on fait un mélange des corps suivants :

Bioxyde baryum : 25 kilogrammes ;

Aluminium en sciure : 6 kilogrammes ;

Carbone : 5 kilogrammes.

On introduit dans un creuset de plumbagine 1 kilogramme de ce mélange et on y met le feu au moyen d'une amorce d'environ 10 grammes de $BaO^2 + Al$ en poudre, ou $NaO^2 + Al$ en poudre.

Un entretient la combustion en introduisant, au fur et à mesure, le reste du mélange bien homogène par petites quantités de 500 à 600 grammes à la fois jusqu'à entier épuisement.

L'opération terminée, on laisse refroidir, et on obtient finalement un globe dur et compact qui possède la curieuse propriété de produire de grandes étincelles sous le choc du marteau.

Ce bloc est divisé en petits fragments qui ne possèdent pas encore la propriété d'être décomposés par l'eau ; mais au bout d'une douzaine de jours, une transformation profonde s'est opérée et le produit, devenu facilement friable, peut être alors décomposé par l'eau, à la façon du carbure de calcium, en produisant un abondant dégagement d'hydrogène carboné. Le résidu inattaquable par l'eau est traité par une solution de soude et un nouveau

dégagement d'hydrogène carboné se produit jusqu'à dissolution complète du résidu.

Si l'on veut, au contraire, préparer de l'hydrogène pur, on fait un mélange des mêmes corps, mais sans carbone, dans les proportions ci-après toujours indiquées à titre d'exemple et qui peuvent, au besoin, être modifiées à volonté.

(A) Aluminium en limaille ou grenaille plus ou moins pur, 10 kilogrammes.

(B) Bioxyde de baryum, 3 kilogrammes + aluminium, 1 kilogramme = 4 kilogrammes.

Le mélange (B) bien homogène n'est pas explosible en raison de l'état particulier de l'aluminium en limaille et non en poudre fine ; il est introduit sur la grenaille A dans un cubilot en briques de magnésie ; on met le feu comme précédemment et on obtient, dans toute la masse, un alliage aluminium-baryum non carburé qui, au bout de quelques jours, possède la remarquable propriété de produire, au contact de l'eau, de l'hydrogène pur.

Il en est de même pour l'alliage aluminium-sodium qui se prépare de la même façon que l'alliage aluminium-baryum.

On utilisera ces alliages d'aluminium de la façon suivante pour obtenir l'hydrogène pur :

Exemple de fabrication d'hydrogène pur :

Alliage aluminium-sodium : 270 kilogrammes ;

Soude caustique : 930 kilogrammes ;

Eau : 2.230 kilogrammes.

On obtiendra ainsi 270 mètres cubes d'hydrogène et 3.400 kilogrammes d'aluminate de soude à la densité 30° Baumé, densité obtenue *directement* par les alliages d'aluminium avec production d'hydrogène *sans interruption*.

Il va sans dire que l'aluminate de soude (3° B^d), obtenu dans la production d'hydrogène, peut être à volonté transformé en alumine pure, soit par un courant d'acide carbonique (qui donne du carbonate de soude et de l'alumine), soit par l'addition de SO^34HO pour saturer exactement l'aluminate de soude et obtenir ainsi de l'alumine pure et du sulfate de soude ou directement des aluns de soude, tous produits marchands ; mais l'aluminate obtenu directement à 30° Baumé est indiqué comme le meilleur produit marchand.

L'hydrogène chimiquement pur pèse 89 grammes par mètre cube ; l'hydrogène qu'on obtient pèse environ 93 grammes par mètre cube. Or, il est à remarquer que l'hydrogène obtenu par le fer et l'acide sulfurique (procédé industriel classique) pèse 160 grammes par mètre cube. Le procédé de fabri-

cation d'hydrogène ici décrit a donc une supériorité marquée sur l'hydrogène obtenu par les procédés ordinaires; en outre, il permet d'obtenir de l'hydrogène sans être obligé d'employer des acides.

Les applications de l'hydrogène deviennent alors pratiques. En effet, l'hydrogène obtenu par le présent procédé pourra, grâce à sa pureté, servir aux aérostats, à la production de l'éthylène pour la fabrication de l'alcool, au chauffage, à la force motrice, à l'éclairage par incandescence au moyen d'un bec spécial pour hydrogène pur à incandescence avec pression plus ou moins forte qui fournit plus ou moins d'éclat à l'incandescence, etc., ces indications étant données pour bien faire saisir l'importance industrielle et la portée pratique du procédé de préparation des alliages d'aluminium avec les métaux alcalins, alcalino-terreux et autres qui constitue la présente invention.

Faisons remarquer ici que le poids des matières premières à transporter sera six fois plus faible que le poids des matières employées dans le procédé classique, indépendamment du grand avantage qui résulte de la faible densité du gaz hydrogène obtenu par le procédé qui fait l'objet de la présente invention.

Préparation des hydrosulfites

Par L. DESCAMPS.

Nous avons trouvé un procédé général de préparation des hydrosulfites qui permet de les obtenir dans un état commercial de pureté et de stabilité perfectionnés. Cette préparation essentiellement économique, est en même temps logique et scientifique bien qu'en contradiction avec ce qui a été publié jusqu'ici.

Il est naturel que depuis de longues années les efforts des inventeurs se soient portés à utiliser mieux l'acide sulfureux du bisulfite [addition d'acide sulfurique pour dégager l'acide sulfureux (Grossmann), addition de l'acide sulfureux pour utiliser la soude du bisulfite (B. A. S. F.)]. Ces efforts mêmes n'ont jamais abouti à créer pour le commerce des hydrosulfites réellement purs et stables. Les méthodes suivies en premier lieu, celle de Schützemberger qui fait agir de l'acide sulfureux sur du zinc en lamelles, comme les précautions sans cesse spécifiées par d'autres inventeurs d'ajouter lentement, peu à peu, en refroidissant, la poudre de zinc empaquetée avec de l'eau, prouve surabondamment la nouveauté de ma découverte. L'hydrosulfite obtenu en opérant par les procédés antérieurs au mien est

d'un rendement infime et se décompose presque aussitôt formé pour les raisons que nous avons découvertes et que nous spécifions nettement ci-après.

Notre invention consiste à faire agir brusquement de la poudre de zinc ou autre poudre réductrice très fine et très pure sur une solution concentrée d'acide sulfureux très pur et libre de tout autre acide, la pureté des produits agissant sur l'excellence du résultat. Nous ne cherchons pas à empêcher l'élévation subite de la température qui si elle n'est pas exagérée est favorable à l'instantanéité de la réaction, condition *sine qua non* de succès complet que nous réalisons le plus possible.

Non seulement nous attaquons brusquement, mais troisième condition *sine qua non* que nous avons aussi découverte et d'où dépend la stabilité du produit obtenu, la réaction doit être complète, intégrale — tout l'acide sulfureux doit être transformé en hydrosulfite — aucune molécule acide ne doit rester libre sans quoi la décomposition est inévitable.

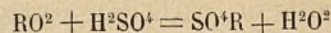
Les proportions de poudre de zinc très pur à employer pour un poids donné d'acide sulfureux sont 670 grammes de zinc pour 1 kilog. d'acide sulfureux en solution. La poudre réductrice sera en très léger excès de façon qu'aucune molécule d'acide sulfureux ne puisse échapper à la réaction, suivant la formule probable $2\text{SO}_2 + \text{Zn} = \text{S}^{2+}\text{O}^{2-}\text{Zn}$. L'économie de cette réaction est évidente et en fait le rendement est sensiblement théorique.

Le produit ainsi obtenu est d'une très bonne stabilité. Nous pouvons l'utiliser tel quel, ou nous servant des réactions classiques de la chimie, le transformer soit par précipitation de la base, soit par double décomposition en un autre hydrosulfite, qu'il soit recueillie en solution, à l'état pâteux ou à l'état solide.

Préparation de sels et d'acides contenant de l'oxygène actif facilement libérable

Par G. JAUBERT.

On sait que lorsqu'on fait agir un acide sur un peroxyde vrai il se forme de l'eau oxygénée et le sel de l'acide employé. Par exemple (R étant bivalent) :



J'ai trouvé au contraire que, lorsqu'on fait agir dans les conditions ci-dessous indiquées, certains acides, comme l'acide borique, l'acide sulfurique, l'acide acétique, etc., sur un peroxyde vrai comme les peroxydes de sodium, potassium, calcium, stron-

tium, baryum, etc., il se forme des combinaisons nouvelles, contenant de l'oxygène actif, qui peuvent être facilement isolées à l'état solide. Les combinaisons ne sont pas de simples hydrates de peroxydes car elles se conservent parfaitement, ce qui n'est pas le cas pour les hydrates et sont stables à une température où ces derniers sont depuis longtemps décomposés.

Exemple :

On mélange à sec 248 parties d'acide borique cristallisé avec 78 parties de peroxyde de sodium.

La poudre obtenue est ajoutée peu à peu à 2.000 parties d'eau froide en agitant vivement. Quant tout est dissous, on refroidit extérieurement, par exemple en plongeant le vase dans un récipient plein d'eau froide, et au bout de peu de temps, la nouvelle substance cristallise. On la filtre, la lave à l'alcool par exemple, la presse et la sèche d'abord à froid, puis à l'étuve à 50 ou 60°.

On obtient ainsi une poudre blanche, cristalline, peu soluble dans l'eau froide et contenant de l'oxygène actif facilement libérable et agissant fortement sur le permanganate.

On obtient des produits en tous points analogues en employant d'autres peroxydes ou d'autres acides choisis dans les séries indiquées plus haut.

Procédé de préparation de l'acide prussique à l'aide d'un mélange d'azote et de carbures d'hydrogène.

Par ROESSLER.

Berthelot constata en 1869, qu'en faisant passer les étincelles d'induction provenant d'une forte bobine de Ruhmkorff à travers un mélange d'acétylène et d'azote, l'on obtenait de l'acide cyanhydrique et un dépôt de carbone.

En ajoutant au mélange gazeux un volume d'hydrogène dix fois plus grand, l'on empêchait le carbone de se déposer. La quantité d'acide cyanhydrique ainsi formé était très faible; l'expérience ayant duré 90 minutes dans un mélange gazeux de 160 cc. Berthelot n'obtenait que 0,01 gramme d'acide cyanhydrique.

En absorbant dans le tube l'acide ainsi formé par la potasse caustique, l'on pouvait transformer en acide cyanhydrique les cinq sixièmes de l'acétylène dans l'espace de 12 à 15 heures environ. Le passage de l'étincelle d'induction dans l'éthylène ou l'hexane fournit aussi de l'acide cyanhydrique; mais la présence de ce dernier ne fut constatée que qualitativement.

D'un autre côté, Mixter fit aussi des expériences dans le but de tirer l'acide prussique d'un mélange d'acétylène et d'azote. La température élevée, nécessaire à produire la réaction, s'obtenait par l'explosion d'acétylène comprimé dans des récipients en fer; cette explosion était provoquée par le passage d'une étincelle d'induction dans le mélange gazeux. Sous la pression atmosphérique, Mixter ne parvint pas à produire de l'acide prussique, parce que l'acétylène ne pouvait plus faire explosion.

L'on conçoit facilement que les réactions décrites ci-dessus ne peuvent constituer une préparation industrielle de l'acide prussique.

On peut cependant obtenir un rendement au moins 50 fois supérieur à celui de Berthelot, en remplaçant l'étincelle de la bobine d'induction par un arc électrique à haute tension, le mélange d'azote et d'hydrocarbures, au lieu de faire explosion dans un récipient en fer, est insufflé en un courant continu à travers l'arc électrique, et les produits de la réaction sont évacués au fur et à mesure de leur formation. De plus, l'acétylène, l'éthylène et l'hexane employés par Berthelot et par Mixter sont d'un prix très élevé, tandis que, dans mon procédé, j'utilise des hydrocarbures peu coûteux, tels que : le méthane et ses homologues, les hydrocarbures du sol, le gaz d'éclairage, la série des gaz tirés du coke, le bitume et ses produits de distillation, enfin, le benzol, le toluol et la naphthaline, c'est-à-dire les produits provenant de la distillation du goudron.

Lorsque l'on fait passer ces hydrocarbures ou leurs vapeurs avec de l'azote ou avec un mélange d'azote et d'hydrogène à travers l'arc électrique il se produit, dans tous les cas, une quantité d'acide prussique suffisante, pour que notre procédé puisse être considéré comme constituant une préparation industrielle de l'acide en question.

L'emploi de l'hydrogène est recommandable dans le cas où l'on utilise les hydrocarbures de grande densité qui tendent à produire un dépôt de suie.

L'acide prussique ainsi obtenu peut, soit être condensé, soit être absorbé par les alcalis; l'on peut aussi le transformer en d'autres produits commerciaux, en le saponifiant dans des solutions chaudes.

Voici quels ont été les résultats quantitatifs des trois expériences suivantes :

Exemple n° 1. — On fait passer un mélange composé de parties égales d'azote et de gaz d'éclairage pendant une heure dans un arc de 1.000 volts, l'intensité du courant étant de 0,08 ampères. Quatre

litres du mélange gazeux produisent 0,75 gramme d'acide prussique.

Exemple n° 2. — On sature de l'azote par de la vapeur de benzol à la température ambiante, et l'on passe ce mélange dans l'arc électrique, comme dans l'exemple précédent. Au bout d'une heure, l'on s'aperçoit que huit litres du mélange gazeux ont produit 0,48 gr. d'acide prussique; l'on constate aussi la présence d'un dépôt de suie, dont on peut empêcher la formation en faisant passer un courant d'hydrogène avec le mélange gazeux.

Exemple n° 3. — Une expérience analogue faite avec du pétrole à une température variant de 35 à 40 degrés, fournit en une heure 0,32 gramme d'acide prussique.

L'on obtient des résultats semblables et souvent même des résultats meilleurs, en remplaçant l'azote par un de ses composés, l'ammoniac par exemple. Dans ce cas, se forme-t-il de l'azote à l'état naissant qui produit immédiatement de l'acide prussique, ou, au contraire, les composés azotés et carburés donnent ils naissance à des produits de condensation intermédiaires, qui se transforment en acide prussique d'après une réaction secondaire? Cette question n'a pas été élucidée et son étude donnerait d'ailleurs lieu à de nombreuses objections. Mais il est certain, en tout cas, qu'en employant les composés de l'azote on obtient des résultats au moins égaux et souvent supérieurs à ceux obtenus par l'azote à l'état libre. Les autres conditions de l'expérience ne subissent d'ailleurs aucune modification.

Exemple n° 4. — A travers un arc de 1.200 volts avec une intensité de 0,07 ampère, on fait passer pendant 10 minutes un courant d'ammoniac (2 vol.) d'abord avec un volume d'acétylène, puis avec un volume d'éthylène, le volume du mélange étant chaque fois de 400 centimètres cubes. La quantité d'acide prussique obtenue est de 0,23 gramme dans le premier cas, et de 0,20 gramme dans le second.

Dans cette expérience, l'on peut aussi remplacer l'acétylène et l'éthylène par d'autres hydrocarbures quelconques.

Désagrégation des minerais de fer chromé en vue de la préparation du chromate de potassium.

CHEMISCHE FABRIK GRIESHEIM-ELEKTRON.

La présente invention a pour objet la transformation du minerai de fer chromé en chromate et plus spécialement en chromate de potassium, de manière bien plus économique et plus nette qu'il n'était pos-

sible jusqu'à ce jour. Techniquement la désagrégation du minerai de chrome consistait, jusqu'à présent, à mélanger le minerai finement pulvérisé avec un grand excès de carbonate de soude et de chaux ou bien de potasse et de chaux et à porter le mélange à une température très élevée; quelquefois on y ajoutait du salpêtre comme oxydant.

Or, nous avons constaté que ces températures élevées n'étaient aucunement nécessaires lorsque, au lieu des ingrédients chimiques mentionnés, on faisait réagir de la *potasse caustique* sur le minerai de fer chromé en ayant soin d'établir une forte admission d'air.

Dans des buts analytiques on a fréquemment déjà proposé un mélange de soude caustique et de potasse caustique pour désagréger le minerai de chrome, il est vrai; mais pour cette opération il fallait toujours chauffer au-dessus du chalumeau.

Tandis que les procédés techniques courants nécessitent, comme il a été mentionné plus haut, des températures supérieures à 1.000° C., la désagrégation par la potasse caustique réussit à 300° C., déjà, comme l'ont prouvé de nombreux essais. L'effet oxydant énergique de la potasse caustique, contrairement à celui de la soude caustique, du carbonate de soude ou de potasse, etc., est certainement dû à ce fait que la KOH fondue absorbe l'oxygène de l'air et forme un peroxyde, constituant ainsi un véhicule d'O bien plus efficace que les ingrédients mentionnés.

La potasse caustique, est, certes, d'un prix un peu plus élevé que les substances employées jusqu'à ce jour; mais, dans le présent cas, ce fait est sans aucune importance car, comme il est montré ci-dessous, toute la potasse caustique non liée sous forme de chromate peut être récupérée à l'état de lessive de potasse caustique, par exemple, et ramenée dans le procédé. Cette circonstance, jointe au fait de la basse température à laquelle on opère donnant lieu à une grande économie de combustible a permis de réaliser un procédé simple et économique, malgré l'emploi d'une base relativement chère.

Dans la pratique on procède comme suit :

Le minerai de fer chromé finement broyé et la potasse caustique à l'état de lessive à 50° sont chauffés et fortement agités dans un four convenable dans des proportions de poids de 100 à 250; comme dit, l'oxydation commence à 300° déjà et à 500° elle se continue de manière nette et complète. On obtient une masse fondue d'une teinte verte jaunâtre qu'on

débarrasse, par addition de chaux, des impuretés solubles (aluminate et silicate). On filtre, puis on concentre la lessive qui ne renferme que du chromate de potassium et de la potasse caustique; le chromate de potassium est précipité presque quantitativement, tandis que toute la KOH en excès reste à l'état de lessive de potasse caustique et peut être réutilisée dans une opération analogue ou trouver une autre application. Le sel produit, recouvert de très peu d'eau, peut être facilement obtenu tout à fait pur.

Comme on voit, le procédé décrit se réalise très nettement et donne un produit presque chimiquement pur, sans déchets pour ainsi dire, de sorte qu'à ce point de vue également le présent procédé est supérieur aux méthodes employées jusqu'à ce jour, dans lesquelles, notamment le lessivage des masses fondues portées à une température élevée, présente de grandes difficultés.

Procédé pour rendre le bois plus apte à absorber les couleurs

Par M. Joachim von BRENNER

La présente invention est relative à un procédé permettant d'augmenter le pouvoir absorbant des fibres du bois pour les couleurs ou colorants que l'on y injecte de la façon connue dans le but de les teindre. Ce procédé permet en même temps d'assurer à la coloration obtenue une grande fixité à la lumière.

Le procédé consiste essentiellement, après le traitement préalable usuel du bois carré ou débité industriellement au moyen de vapeur surchauffée pour déterminer la séparation des cellules, à soumettre la substance des parois cellulaires à un parcheminage par l'acide sulfurique; ces parois se trouvent par là chimiquement modifiées au point qu'elles acquièrent la faculté d'absorber les colorants pris dans leurs dissolutions et de les retenir sous forme de composés fixes, absolument comme le feraient les membranes ou fibres animales, telles que le parchemin, la laine ou la soie.

Pour l'exécution pratique de ce procédé, on injecte tout d'abord dans le bois, carré ou industriellement débité, que l'on veut teindre, de la vapeur surchauffée pour désagréger les fibres et provoquer le ramollissement des substances d'incrustation et des matières résineuses qui enveloppent les paquets de fibres, ces dernières matières nuisant considérablement à l'affinité de la cellulose pour les couleurs.

Après ce traitement par la vapeur, on injecte sous pression, dans le bois, de l'acide sulfurique à 10-20°

Beaumé. Les substances d'incrustation et les résines, déjà amollies ou désagrégées par ledit traitement préalable, sont alors complètement détruites; mais d'autre part les fibres de cellulose du bois mises à nu sont parcheminées et tellement modifiées à leur surface que, en contact ultérieur avec le colorant, elles donnent en toute sécurité les colorations voulues et fixes.

Après que les fibres de cellulose ont été amenées à l'état indiqué, on neutralise l'acide sulfurique contenu dans la masse, ce qui peut être avantageusement réalisé en injectant dans le bois une solution alcaline étendue quelconque; le sel qui se forme peut être éloigné par un lessivage à l'eau.

Le bois, traité comme il vient d'être dit ci-dessus, est alors coloré de la façon connue par injection de la solution colorée voulue, pratiquée par une coupe transversale; la solution est additionnée de 5 à 15 p. 100 d'un mordant d'un genre quelconque, variable suivant la composition du colorant, et constitué, par exemple, par du sulfate de soude, du sulfate de fer, de l'acide acétique, du chlorure de zinc, du sulfate de cuivre, du tartre émétique ou d'une solution d'oxyde de cuivre dans l'ammoniaque (liqueur de Schweitzer).

Afin de nettement préciser les caractéristiques essentielles de l'invention, il est indispensable de la résumer comme suit :

Un procédé permettant de rendre le bois plus apte à l'absorption des matières colorantes, caractérisé en ce que le bois, désagrégué par le traitement connu à la vapeur, est soumis à un parcheminage par injection d'acide sulfurique à 10-20° Beaumé, le bois ainsi préparé étant ensuite, après neutralisation de l'acide injecté (par exemple avec des solutions alcalines étendues), coloré par les moyens connus.

Perfectionnements dans la fabrication de l'acide cyanhydrique et des cyanures

Par M. James Hugh PAUL

D'après un mode de production du cyanure de potassium ou du cyanure de sodium, on traite une solution de potasse ou de soude caustique avec de l'acide cyanhydrique obtenu du sulfocyanure de sodium ou du ferrocyanure de potassium. On évapore ensuite la solution et on la concentre dans le vide, et l'on obtient le cyanure de potassium ou de sodium à l'état solide.

Lorsqu'on opère avec du sulfocyanure de soude, il faut de l'acide nitrique, le procédé de fabrication

est long et coûteux et le rendement n'est pas satisfaisant.

En opérant avec du ferrocyanure de potassium, le rendement n'est que de la moitié environ du cyanogène utilisable (comme acide prussique), l'autre moitié restant sous forme d'un ferrocyanure double de potassium et de fer insoluble. Pour décomposer ce résidu, une ébullition prolongée avec de l'acide très concentré est nécessaire — traitement qui entraîne une perte d'acide cyanhydrique due à la décomposition.

D'après mon procédé de fabrication perfectionné, on fait chauffer du ferrocyanure de calcium ou le sel double de ferrocyanure de calcium et de potassium avec de l'acide sulfurique d'un degré de concentration convenable, — entre 40 et 30 0/0 — et l'on obtient comme résultat de l'acide cyanhydrique et l'on évite la formation du ferrocyanure double insoluble. On traite une solution de potasse ou de soude caustique avec l'acide cyanhydrique ainsi obtenu, donnant comme résultat une solution de cyanure de potassium ou de sodium.

Lorsque les conditions permettent d'effectuer le procédé localement, — c'est-à-dire lorsque la solution de cyanure doit être employée dans le traitement des minerais aurifères et argentifères ou pour d'autres usages, — cette dernière solution est prête pour en faire usage, mais lorsque ces conditions ne prévalent pas, on peut évaporer la solution et la concentrer ainsi qu'il est décrit plus haut, et obtenir le cyanure de potassium ou de sodium à l'état solide convenant pour le transport.

DE L'EFFLUVIOPHOTOGRAPHIE OU L'OBTENTION DE L'IMAGE PAR LES EFFLUVES

Par M. D. TOMMASI.

Cette note a été présentée à l'Académie des sciences le 22 mars 1886, c'est-à-dire 10 ans avant la publication du mémoire de M. Roentgen sur les rayons X.

J'ai l'honneur de soumettre au jugement de l'Académie, les premiers résultats de mes recherches sur le moyen d'obtenir, par la seule action de l'effluve électrique (décharge obscure) les effets que l'on réalise par l'emploi de la lumière en photographie.

Pour photographier les objets sans le concours de la lumière, ou plus exactement pour les *effluviographier* voici le dispositif que j'ai employé provisoirement:

Deux brosses métalliques disposées parallèlement,

en regard l'une de l'autre, sont reliées chacune à un pôle d'une machine de Holtz. Une plaque gélatino-bromure sensiblement de même hauteur, est placée perpendiculairement aux brosses de telle sorte que le plan de la face sensibilisée contienne les bords de ces brosses ou en soit très voisin dans les deux sens. Le courant établi, une pose de quelques minutes est suffisante.

Je n'ai pas besoin de rappeler que cette opération doit s'effectuer dans l'obscurité la plus complète. Il ne reste plus alors qu'à développer et à fixer par les procédés ordinaires, l'image obtenue. Cette expérience tend à prouver que l'effluve produit les mêmes effets que les rayons ultra-violets, et que, par conséquent, il doit exister une liaison entre les deux parties extrêmes du spectre, et que cette liaison est constituée par ce que j'appellerai provisoirement *rayons électriques* (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 22 mars 1886).

Pour m'assurer que la décharge électrique contient d'autres rayons que les rayons actiniques, voici l'expérience que j'ai faite :

J'ai posé sur une plaque au gélatino-bromure un morceau de papier imprimé en guise de cliché, puis j'ai placé l'ensemble dans un châssis. Celui-ci a été enveloppé de telle sorte que, après un certain temps d'exposition à la lumière, aucune altération n'ait pu se produire; j'étais dès lors certain que l'enveloppe était complètement opaque, c'est-à-dire que la protection contre les rayons lumineux était absolue.

Au dessus du châssis ainsi enveloppé, j'ai produit une série d'effluves électriques dont la lumière, pas plus que celle du jour, ne pouvait influencer la plaque sensible. Cependant une action se produisit, et l'image obtenue, développée et fixée, était identique à celle qu'aurait donnée l'action des rayons lumineux.

Il faut donc en conclure que la lumière électrique contient, en dehors des rayons actiniques, ce genre particulier de rayons que j'ai dénommés *rayons électriques*, et dont j'ai démontré directement l'existence en me servant des *effluves obscurs*, c'est-à-dire dénués de rayons lumineux.



REVUE DES PÉRIODIQUES FRANÇAIS & ÉTRANGERS

Recherche du savon et des produits saponifiables dans les huiles minérales, par M. KNUTSEN, (*The petroleum Review*, 1903, 416).

Les méthodes suivantes ont été élaborées par l'auteur dans le laboratoire de recherches de MM. Nobel, frères :

1) *Recherche des savons solubles dans l'eau (savons alcalins)*. — Additionner 10 cc. d'huile à essayer, placée dans un tube à essais de 10 à 15 gouttes d'eau distillée, chauffer au bec Bunsen à 80°C. environ, en agitant continuellement ; lorsque cette température est atteinte, agiter énergiquement encore pendant 2 à 3 minutes et placer ensuite le tube dans l'eau chaude. S'il y a du savon en présence ce dernier se séparera rapidement avec l'eau ajoutée dans le fond du tube. Selon l'auteur, on peut caractériser ainsi 0,1 0/0 de savon ; lorsqu'il n'y en aura que si peu, la couche aqueuse ne sera que trouble. Si l'huile à essayer est très épaisse, il faut prendre au préalable soin de l'étendre avec du kérosène ou pétrole lampant et opérer ensuite l'essai comme ci-dessus. L'auteur ajoute que cette méthode présente un caractère quantitatif.

2) *Recherche des savons insolubles dans l'eau (savons des terres alcalines et des métaux lourds)*. — Chauffer à environ 80°C. 10 cc. d'huile avec un fragment de la grosseur d'un pois de potasse ou de soude caustique, en présence de 10 à 15 gouttes d'eau distillée, agiter comme ci-dessus, et dans ces conditions les savons, ainsi que l'excès d'alcali et l'eau en présence, se précipitent au fond du tube.

3) *Recherche d'huile saponifiable dans l'huile minérale*. — Opérer comme en (2) ; le savon formé se trouve précipité au fond du tube. Dans ce cas il n'y a qu'à prolonger le chauffage après l'agitation énergique en plaçant le tube à essais pendant 2 ou 3 minutes au bain-marie.

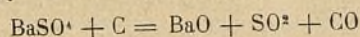
Réduction électrolytique du sulfate de baryte, (*The oil. and. Col. Journ.*, 1904, 444).

La production des barytes à Missouri est depuis quelques années considérable et tend à s'accroître depuis l'installation de procédés électriques.

Le principe du procédé réside dans la fusion au four électrique, d'un mélange de sulfate de baryum avec une petite quantité de charbon, soit d'habitude 1,19 0/0. S'il y a assez de charbon, le sulfate est réduit suivant la réaction :

$\text{BaSO}_4 + 4\text{C} = \text{BaS} + 4\text{CO}_2$, exigeant une partie de charbon pour 5 p. de sulfate. C'est la réaction habituelle produite d'après les procédés ordinaires. Si, à la chaleur du four électrique on fond un mélange de sulfate de baryum et de sulfure de baryum, on obtient la réaction : $3\text{BaSO}_4 + \text{BaS} = 4\text{BaO} + 4\text{SO}_2$, réaction qui ne peut être obtenue à la température des fours ordinaires. Il suffit donc d'em-

ployer 1/4 du charbon nécessaire à la réduction complète du sulfate à l'état de sulfure, et le sulfure engendré réagissant sur les 3/4 de sulfate non attaqué, donne lieu à de la baryte caustique. La réaction finale est exprimée par l'équation :



La réaction n'est pas en général complète et seulement les 2/3 du sulfate sont convertis en baryte, le 1/3 environ reste à l'état de sulfure et 1 à 3 0/0 à l'état de sulfate. Le four comporte un revêtement en blocs de carbone et on le vide de temps en temps, lorsqu'il se remplit de masses fondues. Le mélange de sulfate de baryte et de charbon ne doit être introduit que petit à petit, par suite du fort dégagement gazeux provoqué, déterminant une vive ébullition de la masse. Des essais ont été faits pour utiliser l'acide sulfureux en le transformant en acide sulfurique. En effet 1 tonne de sulfate de baryte donne assez d'acide sulfureux pour obtenir 1/2 tonne d'acide sulfurique à 50 0/0. Le produit obtenu est coulé en plaques de 3 à 4 pieds sur 3 inches d'épaisseur. Brisé et mis en digestion avec de l'eau chaude, il ne reste qu'un faible résidu insoluble de sulfate de baryte. La partie soluble est constituée par environ 60 0/0 de baryte et de 40 0/0 de sulfure de baryum ; ce dernier engendrant en solution 20 p. de sulfhydrate et 20 p. de sulfure de baryum. L'hydrate ($\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) cristallise par refroidissement de la solution. Les eaux mères contiennent des composés de baryum qu'on précipite à l'état de carbonate, quant aux méthodes pour en extraire le soufre, elles ne sont pas encore complètement mises au point.

L'hydrate de baryte sert à la fabrication des couleurs blanches, dans la sucrerie, pour extraire le sucre à l'état de saccharate et pour purifier les eaux de chaudière. On a utilisé les eaux mères de cristallisation de l'hydrate de baryte contenant 2 1/2 0/0 de sulfure pour l'épilage des peaux ; ce qui nécessitait 3 heures 1/2 et a donné de bons résultats sans nuire à la peau. Cette solution convient aussi à la fabrication du lithopone, par addition d'une solution de sulfate de zinc. On peut aussi transformer le baryum en solution en carbonate, qui peut être utilisé dans l'industrie des cyanures et dans la fabrication des briques, qu'on peut colorer à volonté.

Caséine végétale, par Dr. O. NOGEL (*Chem. Club. N. Y.*, d'après *Oils. Col. et Dr.* 1904, p. 23)

L'auteur extrait d'une variété de haricots de la Chine (Soy-Bean), une caséine végétale semblable comme solubilité, viscosité et autres propriétés à la caséine du lait. Cette graine est la plus riche en caséine et pouvant être, à un prix excessivement bas, exportée en toute quantité voulue de Chine. Elle contient de 12 à 18 0/0 d'une huile comestible excellente très appréciée en Orient et 30 à 40 0/0 de caséine. La richesse en matière grasse, diminue considérablement les frais de traitement. Pour extraire la caséine, le végétal est finement moulu, épuisé presque

complètement à la benzine ou autre dissolvant approprié dans un appareil à déplacement ordinaire. On peut aussi extraire l'huile à l'aide de presses hydrauliques, mais en ce cas, le résidu obtenu retiendra plus de corps gras que par épuisement à l'aide d'un dissolvant. Le résidu de l'extraction de l'huile, séché est mis en digestion pendant plusieurs heures à la température de 30° à 35° avec une solution à 5 0/0 de carbonate de sodium, le tout soumis à un brassage continu, puis la solution obtenue est passée au filtre-pressé. On précipite alors la caséine de la solution filtrée au moyen d'une solution d'acide chlorhydrique à 5 0/0. La caséine obtenue est recueillie sur un filtre, lavée et séchée dans une enceinte chauffée à la vapeur, en opérant à aussi basse température que possible. D'autre part la benzine est régénérée par distillation et sert à de nouveaux épuisements.

Fabrication du ferro-titane au four électrique, par A. J. Rossé (*Elect-Chem. Ind.* 1903, nov.)

L'auteur étudie dans cet article la production des ferro-alliages au four électrique. La méthode employée avait pour but la production d'alliages à faible teneur en carbone, ce qui n'était pas facile à obtenir par réduction directe au four électrique des oxydes par le charbon. Le procédé employé consiste, en résumé, à maintenir au four électrique un bain d'aluminium fondu et à y introduire les oxydes destinés à être réduits et à chauffer ensuite pendant un temps court, au moyen du courant électrique et s'il y a lieu, ajouter un peu des oxydes à réduire, pour séparer les dernières traces d'aluminium du ferro-alliage produit. Le métal obtenu est alors fondu et coulé. A titre d'exemple, l'auteur cite la préparation en petit du ferro-tungstène. Le mélange des oxydes contenait WO_3 —69,86 0/0, Fe_2O_3 —20,250/0 et a été chauffé dans un four de 11 H.P. et on a obtenu 650 livres de ferro-tungstène contenant 76 0/0 de tungstène; l'opération a duré 30 minutes. L'avantage principal de ce procédé sur celui de Goldschmid, réside dans la différence considérable des prix entre l'aluminium en lingots employé dans le procédé de Rossi, et celui de l'aluminium en lingots employé dans le procédé de Goldschmid.

En effet le prix de l'aluminium en poudre est double de celui du métal en lingots. Plus récemment une opération a été faite dans un four électrique de 200 H.P. et on a obtenu par tonne du ferro-titane exempt de carbone. Le reste de l'article est consacré à l'étude du rôle du titane dans ses alliages avec l'acier et le fer.

Procédé électrique d'épuration des eaux, par C. C. CLARK, (*Electrochem. Ind. Philad.* 1903, 228).

Le procédé de l'auteur appliqué sur une échelle industrielle, consiste à faire traverser à l'eau une chambre munie d'électrodes alternativement positives et négatives, en cuivre et en graphite Acheson, ayant la forme de plaques circulaires perforées; le voltage du courant continu utilisé étant de 240.

Des dispositions spéciales ont été aménagées pour le dépôt et le soutirage des débris, ainsi que des conduites placées dans le fond de l'appareil pour le cas où il y aurait lieu de refroidir ou de chauffer. L'appareil a la forme d'une locomotive et le procédé peut être utilisé à épurer et vieillir les boissons alcooliques.

Purification des eaux par l'ozone, par G. ERLWENI, (*Zeit. Elektroch.* 1902, 881).

Le rendement de l'installation faite par Siemens et Halske à Wiesbaden, correspond à un rendement de 60,000 gallons (1 gallon = 4 l. 54) d'eau par heure, contre une consommation moyenne de 33.000 gallons. L'auteur donne les diagrammes des ozonateurs et les coupes des tours de stérilisation. Une installation plus récente à Padesborn, correspond à une production de 12.000 à 15.000 gallons seulement; l'appareil est semblable à celui installé à Wiesbaden, sauf que l'écoulement des tours se fait en cascade à 7 marches, en vue de chasser les dernières traces d'ozone.

Production et utilisation de l'ozone. — (*Eng.* 20 novembre 1903).

L'application de l'ozone qui attire le plus l'attention, c'est la purification des eaux. D'après l'auteur, les deux procédés les plus employés sont celui de Siemens et Halske en Allemagne et celui de Abraham et Marmier en France. D'autre part, il est mentionné, que le prix de l'ozone obtenu par ces deux procédés est considérablement plus élevé que celui des procédés Otto, Yarnod et Andreoli. Les deux derniers procédés ont subi le contrôle de l'expérience. Il est difficile toutefois de comparer les prix de revient de ces divers procédés, les consommations électriques des ozonateurs n'ayant pas été données. Il paraît que l'appareil de Yarnold produit 175 gr. d'ozone par E. H. P. et par heure, celui de Siemens et Halske seulement 25 gr., toutes conditions égales. Il serait intéressant d'avoir des données numériques plus complètes sur les divers procédés décrits par l'auteur.

Dosage du vanadium dans les produits métallurgiques, Par EM. CAMPAGNE (*Berichte*, 26 septembre 1903).

Dans une étude sur les propriétés de l'acier vanadié, l'auteur examine les différentes méthodes utilisées pour la détermination de la teneur en vanadium. Parmi les procédés gravimétriques, celui fondé sur la précipitation du méta-vanadate insoluble dans une solution saturée de chlorhydrate d'ammoniaque, est le plus convenable, mais nécessite l'élimination préalable, complète du fer, de l'aluminium, du silicium, etc., ce qui entraîne un traitement pénible. Les procédés volumétriques, reposent en général sur la réduction de V_2O_5 à l'état d'oxyde inférieure, suivie de réoxydation à l'acide de permanganate de potassium. L'auteur a élaboré et décrit une nouvelle méthode paraissant donner de bons résultats avec les

alliages de l'acier, du fer et autres métaux, ainsi que les minerais, etc. Elle consiste à réduire l'acide vanadique à l'aide de l'acide chlorhydrique (Bunsen et Mohr) et à réoxyder avec le permanganate en solution acidulée avec l'acide sulfurique. Pour l'acier, on procède de la manière suivante : le métal est dissous dans l'acide nitrique (densité = 1,12), les nitrates sont transformés en oxydes par chauffage et ceux-ci redissous dans l'acide chlorhydrique. La solution obtenue, qui contient FeCl_3 et VOCl_3 est soumise à l'ébullition avec additions répétées de CH_4 , ce qui détermine la réduction du vanadium à l'état de VOCl_2 . Pour augmenter l'exactitude du procédé, la majeure partie du fer est éliminée par extraction à l'aide de l'éther (méthode de Rothe), le vanadium restant en totalité dans la solution aqueuse. Le chlorure est alors transformé au sulfate VOSO_4 et titré au KMnO_4 . Dans les ferro-alliages contenant plus de 25 0/0 de vanadium, on peut se dispenser de l'élimination préalable du fer.

BREVETS D'INVENTION

SOMMAIRE DES BREVETS D'INVENTION LES PLUS RÉCEMMENT DÉLIVRÉS.

ANGLETERRE

Produits et procédés chimiques

- 19 919. — 5 octobre 1901. — Lange. — Emmagasiner des gaz sous pression.
 19 993. — 7 octobre 1901. — Talbot. — Production d'ammoniaque dans la fabrication du gaz.
 19 998. — 7 octobre 1901. — Farbenfabriken v. Meister Lucius. — Préparation de phénylamidoacétonitrile.
 20 074. — 8 octobre 1901. — Lumière. — Composés organiques de mercure, antiseptiques.
 20 142 et 20 143. — 9 octobre 1901. — Winsloe. — Fabrication de l'acide sulfurique.
 20 188. — 9 octobre 1901. — Hoffmann la Roche. — Production d'anhydride salicilique.
 20 291. — 10 octobre 1901. — Naegle. — Nettoyage des boyaux.
 20 284. — 10 octobre 1901. — Port. — Composition liquide pour préserver les cuirs, tissus.
 19 691 et 19 692. — 3 octobre 1901. — Just. — Phosphate de caséine.

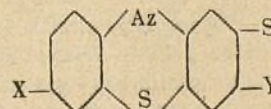
Corps gras. Huiles. Vernis. Parfumerie. Savons.

- 9 969. — 14 mai 1901. — Wacker. — Extraction de l'huile des poissons.
 10 440. — 20 mai 1901. — Douillet. — Séparation de l'huile de l'eau de condensation.
 10 629. — 22 mai 1901. — Stawart Wallace. — Traitement des huiles minérales.
 10 663. — 23 mai 1901. — Daeschner. — Purification des huiles minérales.

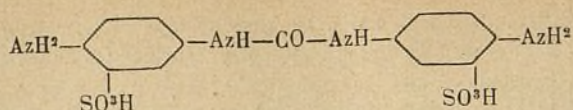
- 10 825. — 25 mai 1901. — Mac Kerrow. — Traitement des terres à foulon, silicates, pour purifier les huiles et graisses.
 11 031. — 29 mai 1901. — Baker. — Séparation de la graisse de la vapeur.
 11 155. — 30 mai 1901. — Scott. — Fusion du suif et autres corps gras.
 11 165. — 30 mai 1901. — Weyl. — Traitement par l'ozone des acides gras non saturés de la série oléique pour produits de parfumerie.
 11 419. — 4 juin 1901. — Stanley. — Blanchiment des huiles et graisses.
 11 429. — 4 juin 1901. — Powter. — Appareil d'extraction des huiles et graisses de poissons.
 11 941. — 11 juin 1901. — Grassie. — Traitement des graines de coton.
 19 586. — 1^{er} octobre 1901. — American By Products Co. — Extraction d'huile de sulfonation des graines de coton.
 19 827. — 4 octobre 1901. — Lynch. — Tablettes de savon.
 20 070. — 8 octobre 1901. — Barton. — Presses à tourteaux.
 20 429. — 12 octobre 1901. — Rubsam. — Fabrication de bougies.
 20 454. — 12 octobre 1901. — Karutz. — Mélangeur applicable à la fabrication du savon.

Matières colorantes. Couleurs. Encres

- 10 277. — 17 mai 1901. — Oehler. — Colorants teignant en bleu.
 10 728. — 23 mai 1901. — Badische Anilin Soda Fabrik. — Colorants soufrés bruns directs pour le coton.
 10 833. — 25 mai 1901. — Chemische Fabrik Opladen. — Préparation d'une pâte soluble d'indigo blanc.
 10 886. — 25 mai 1901. — Badische Anilin Soda Fabrik. — Préparation de colorants par les produits de condensation des amines aromatiques primaires sulfonées et des nitroanthraquinones.
 11 022. — 29 mai 1901. — Rahtjen. — Production de mono et dibromo et mono et dichlorindigo.
 11 163. — 30 mai 1901. — Meyenburg. — Colorants de la constitution.



- 11 358. — 3 juin 1901. — Badische Anilin Soda Fabrik. — Nouveaux dérivés d'indoxyle et d'indigo.
 11 753. — 7 juin 1901. — G. für Anilinfabrikation. — Préparation de l'acide p-chloro-o-amidophénolsulfonique et de colorants mono et disazoïques.
 11 766. — 7 juin 1901. — Farbenfabriken v. Bayer. — Préparation de l'acide p-p-diamidodiphénylurèedisulfonique



et de colorants disazoïques.

- 11 839. — 10 juin 1901. — Farbenfabriken v. Bayer. — Colorants disazoïques teignant le coton non mordancé en orange et rouge jaunâtre.
- 12 185. — 14 juin 1901. — Badische Anilin Soda Fabrik. — Colorant sulfonique de la série anthracène produit par l'acide β -amido-anthraquinonesulfonique.
- 19 587. — American By Products Co. — Extraction de la matière colorante des produits secondaires de la fabrication d'huile des graines de coton.
- 19 663. — 2 octobre 1901. — Farbwerke v. Meister Lucius. — Purification de l'indigo produit dans le procédé Heumann.
- 19 721. — 3 octobre 1901. — Ville. — Préparation des colorants rouges par les dialcoyl-m-amidophénols et le chlorol en présence d'arséniate de sodium et d'acide acétique.
- 20 200. — 12 octobre 1901. — Badische Anilin Soda Fabrik. — Production de chlornitroanisole et sa transformation en chloranisidine.
- 20 201. — 12 octobre 1901. — Hinskij. — Séparation des colorants oxyanthraquinones.
- 11 624. — 6 juin 1901. — Badische Anilin et Soda Fabrik. — Colorants teignant en noir.

ETATS-UNIS

Produits et procédés chimiques

- 710 957. — 14 octobre 1902. — Dyer et Dradley. — Procédé pour abaisser la température des gaz ou vapeurs.
- 710 974. — 14 octobre 1902. — Loirzel. — Appareil à distiller.
- 711 815. — 14 octobre 1902. — Stone et New Jersey Zuc Co. — Fabrication de l'acide sulfurique par le procédé dit de contact.
- 711 187. — 14 octobre 1902. — Stone et New Jersey Zuc Co. — Récupérateur et séparation des fumées d'arsenic des gaz des fours.
- 711 310. — 14 octobre 1902. — Hepp et Meister Lucius Brüning. — Acide sulfopolyamidoanthraquinone.
- 711 377. — 14 octobre 1902. — Bazlen et Badische Anilin Soda Fabrik. — Hyposulfites alcalins solides.
- 711 419. — 14 octobre 1902. — Dyer et Bradley. — Appareil abaissant la température des gaz et vapeurs.
- 711 465. — 21 octobre 1902. — Bradshaw. — Cuve.
- 711 485. — 21 octobre 1902. — Edmunds. — Fabrication de l'acide sulfureux.
- 711 525. — 21 octobre 1902. — Place et Gardenhire. — Appareil pour liquéfier l'air.
- 711 554. — 21 octobre 1902. — Calkins et Braun Co. — Fourneau d'essayeur.
- 711 565. — 21 octobre 1902. — Harris. — Fabrication de l'éther par l'acétylène.
- 711 811. — 21 octobre 1902. — Alozon Consolidated Co. — Cornue pour sublimation du soufre.
- 711 876. — 21 octobre 1902. — Nettlelon. — Composition désincrustante pour chaudières.
- 711 910. — 21 octobre 1902. — Roessler, Hasslacher Chemical Co. — Fabrication de cyanure de sodium.
- 712 007. — 28 octobre 1902. — Schiff. — Appareil à sécher.
- 712 127. — 28 octobre 1902. — Giesler et Co. — Digesteur.
- 712 128. — 28 octobre 1902. — Giesler et Co. — Séchoir.
- 712 190. — 28 octobre 1902. — Hentschel et Chemische Fabrik Heynen. — Fabrication de phénylglycine.
- 712 225. — 28 octobre 1902. — Wingt. — Procédé de fabrication de sulfate de calcium et de sous-produits.
- 712 226. — 28 octobre 1902. — Wing. — Fabrication de l'alun.
- 712 246. — 28 octobre 1902. — Von Bolzano et Meister Lucius Bruning. — Fabrication de l'acide formylméthylanthranilique.
- 712 343. — 28 octobre 1902. — Sudre et Thierry. — Traitement des résidus de distillation.
- 712 347. — 28 octobre 1902. — Wheelwright Filler Co. — Appareil pour drainer les cristaux de sulfate de chaux.
- 712 406. — 28 octobre 1902. — Du Pont. — Procédé de séparation des dissolvants de la nitrocellulose.
- 712 628. — 4 novembre 1902. — Wolff. — Machine centrifuge.
- 712 704. — 4 novembre 1902. — Morris. — Condenseur pour gaz ammoniacaux.
- 712 807. — 4 novembre 1902. — Karavodine. — Traitement des masses minérales par la chaleur pour produire des masses réfractaires.
- 712 891. — 4 novembre 1902. — Abendroth. — Appareil pour libérer l'ammoniaque des liquides de la fabrication du gaz.
- 712 894. — 4 novembre 1902. — Ball. — Séchoir.
- 713 395. — 11 novembre 1902. — Carstairs. — Procédé de séparation des protéines nitrées des graisses ou huiles non nitrées.
- 713 432. — 11 novembre 1902. — Hepp et Farbwerke Meister Lucius Brüning. — Fabrication des acides sulfopolyamidoanthraquinone.
- 713 437. — 11 novembre 1902. — Halter et Badische Anilin et Soda Fabrik. — Produit de substitution de l'indoxyl.
- 713 515. — 11 novembre 1902. — Smith. — Production de vapeurs ou liquides médicinaux par la fumée de bois vert.

Le directeur gérant : Bernard TIGNOL.

LAVAL. — IMPRIMERIE L. BARNÉOUD & Co.