

REVUE DE CHIMIE INDUSTRIELLE

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

N° 175

TOME XV

JUILLET 1904

Revue des travaux récents sur les huiles essentielles

Par E. THEULIER

(Suite)

Essence d'hélichrysum augustifolium Sweet. — 20,2 kg. de cette plante donneront 15,3 gr. = 0,075 pour cent d'une essence jaune brun de poids spécifique 0,9182 à 15°, $d_4 = 0,40'$ indice d'acide = 14,4 ; indice d'éthers = 118,16. Elle se dissout dans l'alcool à 90°, tout d'abord la solution reste claire, puis, par addition d'alcool, il se sépare de la paraffine fondant à 67° (Sch. B., oct. 1903).

Essence de houblon. — A. C. Chapman (J. Ch. S., 1903) étudie les essences de fleurs de houblon de différentes provenances. Les caractères physiques sont peu différents.

	Essence de fleurs de Bavière		Essence de fleurs de Californie
	1894	1901	1899
d_{15}^0	0,8676	0,8403	0,8639
d_{20}^0	0,8645	0,8357	0,861
Pouvoir rotatoire. +	0°30	—0°08	—0°2

Parmi les terpènes, on trouve le dipentène et un terpène très léger, semblable au myrcène qui donne par hydratation avec l'acide sulfurique et l'acide acétique un corps étheré à odeur de lavande. Le linalol peut être caractérisé ainsi qu'un acide

$C^9H^{18}O^2$, probablement l'acide isononylique, à l'état d'éther. La présence d'un éther du géraniol est aussi probable. Les parties à point d'ébullition élevé se composent d'humulène, un sesquiterpène. L'oxydation de cette essence donne en dehors des acides volatils (acide acétique et homologues), de l'acide succinique et de l'acide diméthylsuccinique asymétrique. Le myriène et l'humulène forment environ 80 pour cent de l'essence.

Essence d'Inula viscosa Desf. — 20,8 kg. d'herbe donnèrent à la distillation 18 gr. soit 0,062 pour cent d'une essence dont l'odeur n'est pas agréable, elle est brun foncée et épaisse. A la température ordinaire, elle laisse déposer de la paraffine. Les acides gras qu'elle renferme sont liquides. Poids spécifique à 25° = 1,006 ; indice d'acide = 164,63 ; indice d'éthers = 15,77 (Sch. B., oct. 1903).

Essence de kobuschi. — Essence venant du Japon, la distillation des feuilles et des tiges du magnolia kobus D. C. donne 0,45 pour cent d'une essence jaune claire, dont les propriétés sont les suivantes : densité à 15° = 0,9642 ; $\alpha_D = -1'6''$; indice d'acide = 1,5 ; indice d'éthers = 8,87 ; soluble dans 1,2 volume d'alcool à 80 pour cent, sa solution alcoolique présente une opalescence. Le parfum rappelle celui de sassafras et laisse prévoir une forte richesse en safrol, l'essence contient aussi du citral (Sch. B., oct. 1903).

Essence de lavande. — Parmi les constituants de

l'essence de lavande française, on a déjà trouvé le linalol, l'acétate, le butyrate et le valérianate de linalyle, le géraniol, le pinène, le cinéol et la coumarine; une nouvelle étude a été entreprise par Schimmel et C^{ie} (B. S., avril 1903). L'essence traitée avait les propriétés suivantes : p. sp. = 0,8902, P. R. $\alpha_D = -7^{\circ}6'$, I. S. = 116,5 soit 40,7 0/0 d'acétate de linalyle. Les premières portions distillées (95 à 125°), avec la solution de fuchsine et SO² donnent une forte réaction d'aldéhyde, celui-ci avec le bisulfite donne une combinaison cristalline qui abandonne avec CO²Na² une substance très irritante produisant la toux, on peut soupçonner la présence d'aldéhyde valérique. La fraction bouillant de 125 à 140° donne par l'anhydride phtalique un produit bouillant entre 129 et 133°, réagissant sur le sodium en donnant une combinaison incolore. Par addition d'eau il se sépare une huile dont l'odeur rappelle celle de l'alcool amylique.

Le pinène a été à nouveau facilement caractérisé par le nitroschlorure fondant à 103° et la nitrobenzylamine fondant à 122°. Le cinéol, par sa combinaison avec l'iodol fondant à 112°, a été nettement caractérisé. L'essence traitée par une solution de permanganate de potassium à un pour cent afin de débarrasser des parties facilement oxydables, distillait entre 159 et 166°, son poids spécifique était de 0,8445, une semicarbazone a été obtenue, fondant à 116-117°. L'analyse élémentaire correspond à la semicarbazone d'une cétone C⁸H¹⁶O; on peut donc être en présence de la méthylhexyl- ou l'éthylamylcétone. Le point d'ébullition et la semicarbazone tendent à admettre que c'est la dernière. Une oxydation donnant naissance à l'acide caproïque confirme qu'on est en présence de l'éthylamylcétone; cette cétone se trouve à peu près dans la proportion de 0,2 pour cent dans l'essence de lavande.

Le bornéol a été recherché dans les fractions bouillant à 85-92° (7-8 mm.) dont les propriétés sont : densité = 0,9069 à 0,9223, pouvoir rotatoire $\alpha_D = -3^{\circ}49'$ à $-2^{\circ}35'$; indice de saponification = 213 à 237. Après saponification, les alcools bouillaient de 96 à 103° (13 mm.), ils ont été étherifiés par l'anhydride phtalique. Les alcools séparés par distillation fractionnée donnèrent une substance dextrogyre bouillant à 205-220°, oxydée au moyen du mélange sulfo-chromique de M. Beckmann, elle fournit du camphre fondant à 175°, oxyme fondant à 118-119°. Dans les parties non étherifiées par l'anhy-

dride phtalique, il n'a pas été possible d'identifier le terpinéol.

Le géraniol à l'état libre a été extrait par l'anhydride phtalique, puis caractérisé par son point d'ébullition 225-232 et la diphényluréthane fondant à 80-81°. Le géraniol existe aussi à l'état d'éther acétique, butyrique et valérique ainsi qu'à l'état d'éther caproïque. La coumarine a été à nouveau identifiée, elle fut recherchée sur les parties les plus riches en éthers, bouillant entre 103-126° (5 mm.), on la trouve, comme résidu de la distillation, parmi les acides isolés de la solution alcaline de ces fractions son point de fusion après recristallisation était de 67-68°.

Pendant la distillation des fractions bouillant à 78-90° (5 mm.; 195 à 215, pression ordinaire), on remarque l'apparition de l'odeur de l'aldéhyde formique et la production d'une substance visqueuse.

Au moyen de l'anhydride phtalique on est parvenu à isoler l'alcool amylique donnant une phényluréthane fondant à 39-41° (Sch. B., oct. 1903). La cétone éthylamylique donna une semicarbazone fondant à 117-117,5. Une combustion donna :

Trouvé	Calcul pour C ⁸ H ¹⁶ Az ² O
C = 58,45	58,38
H = 10,05	10,27

La cétone isolée et rectifiée possédait les caractères suivants :

$d_{15}^{\circ} = 0,8254$	$\alpha_D = \pm 0^{\circ}$ (20 mm.)
$d_0^{\circ} = 0,8371$	$N_{D20} = 1,41536$
Point d'ébullition 169°5 — 170 (754 mm.)	

Cette cétone ne donne pas de composé solide avec le bisulfite. Avec l'hydroxylamine elle donne une oxime liquide bouillant à 91° (5 mm.). A - 18° elle s'épaissit mais ne cristallise pas. Par oxydation à l'acide chromique, on obtient l'acide caproïque bouillant à 203-206°.

John C. Umney (Ch. and Drug. 14 nov. 1903), donne une étude sur la fabrication des essences de lavande anglaises. L'essence que l'on rencontre dans le commerce n'est pas le distillat entier des plantes de lavande, mais une partie. Pendant la distillation, les fabricants ne recueillent seulement que les premières portions et les 4 à 8 pour cent passant en dernier sont mis de côté. Umney donne les propriétés de ces deux portions, pour la distillation de lavande de plusieurs années. Voici les résultats :

		Poids spécifique à 15° du premier examen	Poids spécifique actuel	Pour- centage d'éthers actuel
1901	1 ^{er} fractionnement.	0,881	0,886	6,2
	2 ^e fractionnement.	0,884	0,889	7,3
1902	1 ^{er} fractionnement.	0,882	0,885	8,4
	2 ^e fractionnement.	0,887	0,890	12,0
1903	1 ^{er} fractionnement.	0,881	0,881	8,2
	2 ^e fractionnement.	0,889	0,889	12,0

Ces données confirment l'observation que le poids spécifique des essences de lavande augmente en vieillissant; la teneur en éthers plus élevée dans le deuxième fractionnement que dans le premier était à prévoir d'après les propriétés des constituants de l'essence de lavande. La différence de parfum entre les deux fractions provient probablement de la présence dans le second de produits de décomposition.

Les essences de lavande d'une autre provenance, mais non fractionnées avaient les propriétés suivantes :

1897	poids spécifique à 15°	0,891
1898	—	0,889
1899	—	0,891
1900	—	0,888
1901	—	0,885

La composition du sol a une influence bien marquée sur les caractères de l'essence de lavande et principalement sur le poids spécifique. Des essences distillées à Warlingham où le sol est fortement argileux possédaient une densité plus élevée que des essences distillées à Mitcham où le sol est légèrement argileux. Avec de la chaux, il y a aussi une petite différence dans les altitudes, Warlingham étant environ 400 pieds plus haut que Mitcham et Ewell, tandis que Elsenham est à 360 pieds au-dessus du niveau de la mer.

Il s'ensuit, d'après l'auteur, que le poids spécifique devrait être abaissé à 0,883 dans les demandes de *British pharmacopœia*; il peut aussi faire une large part à l'essai olfactif.

Essence de lemongrass. — Un échantillon envoyé à Schimmel et C^{ie} (B. S., avril 1903) par le laboratoire du gouvernement de la Jamaïque et donné comme fourni par l'*Andropogon Schœnanthus*, avait une odeur très prononcée de lemongrass, sa teneur en aldéhydes était de 83,5 pour cent, il était insoluble dans l'alcool à 70° et à 80°; et l'alcool à 90° et absolu le dissolvaient mais par une nouvelle addition d'alcool,

il se produisait un trouble. Ses propriétés étaient les suivantes :

densité à 15° = 0,8922, $\alpha_D = 0^{\circ}9'$, $N_{D20} 1,48825$

Ernest J. Parry (*Ch. and Drug.* 768-1903) relève un cas d'adulteration de l'essence de lemongrass. Un échantillon de lemongrass soumis à l'analyse possédait les propriétés suivantes :

Poids spécifique..... 0,893

Pouvoir rotatoire..... 10,50°

Solubilité dans 3 vol. d'alcool à 70° complète

Citral (apparent) 76 pour cent

A part le poids spécifique un peu bas, rien ne laissait prévoir une sophistication. L'odeur était un peu anormale mais ne permettait pas de distinguer un adjuvant spécial.

50 cc. furent distillés sous pression réduite, à très basse température la distillation commença et le vide fut enlevé et la distillation continuée à pression ordinaire, on obtint 5,5 cc. jusqu'à 68°. Par redistillation la température d'ébullition est de 55 à 60°, le liquide obtenu est soluble dans l'eau avec un léger trouble, il donne une réaction très marquée avec la fuschine et l'acide sulfureux. On a affaire à l'acétone, des traces de l'oxime cristallisée furent obtenues, mais pas suffisamment pour déterminer le point de fusion avec exactitude.

Avant donc de déterminer la teneur en citral qui donne la valeur à cette essence, il est nécessaire de s'assurer de sa pureté.

Essence de leptospermum scoparium. — M. C. E. Atkinson (*Pharm. Journal*, 69, 1902, 369) par distillation de cet abrisseau appelé *manuka* en Nouvelle-Zélande, obtient une essence brune dont les propriétés sont les suivantes : densité à 12° = 0,916, point de solidification = — 170. Par distillation, elle passe entre 223° et 280° et en majeure partie à 260°.

Essence de matico. — MM. Fronun et Van Emster (*Berliner Berichte*, 35, 1902, 4347) ont analysé une essence lourde de matico de densité 1,23 à 15°, elle ne renfermait ni asarone, ni camphre de matico. Les 3/4 de l'essence distillent entre 275-289° et ils renferment un produit principal de formule $C_{14}H_{18}O$ appelé par les auteurs éther maticique, c'est un liquide jaune, fluorescent, peu volatil avec la vapeur d'eau, bouillant à 282-285° de $d = 1,136$ à 17°, à l'abri du soleil il devient brun, phénomène qui ne se produit pas dans le cas contraire. Le dosage de l'oxyméthyle par la méthode de Zeisel montre la

Maison JOSEPH FARCOT, Fondée en 1823

FARCOT FRÈRES & C^{IE} (St-Ouen-Paris)

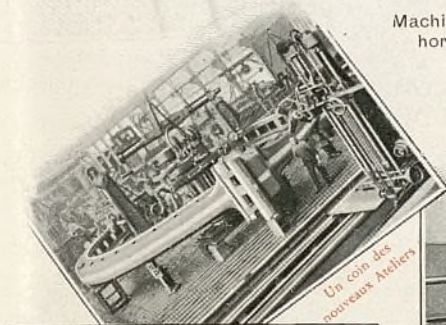
EXP^{on} 1878 : GRANDS PRIX

EXP^{on} 1889 : HORS CONCOURS

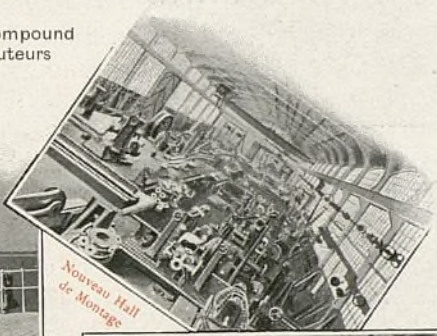
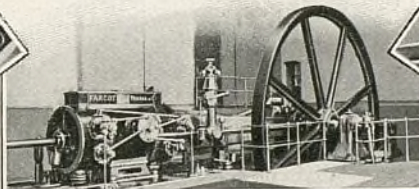
EXP^{on} UNIV^{lle} 1900 : QUATRE GRANDS PRIX

SECTION A — MACHINES A VAPEUR

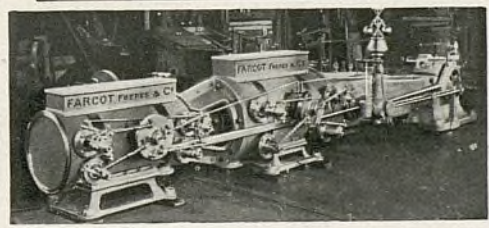
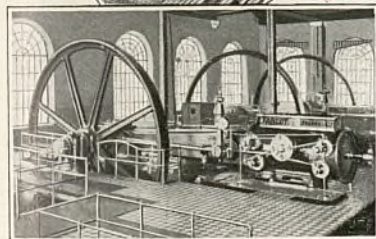
Machines Motrices — Monocylindriques et Compound
horizontales et verticales à 1 et à 4 distributeurs
à vitesse lente ou rapide
Installations complètes d'usines



Un coin des
nouveaux Ateliers



Nouveau Hall
de Montage



Machine Compound-Tandem



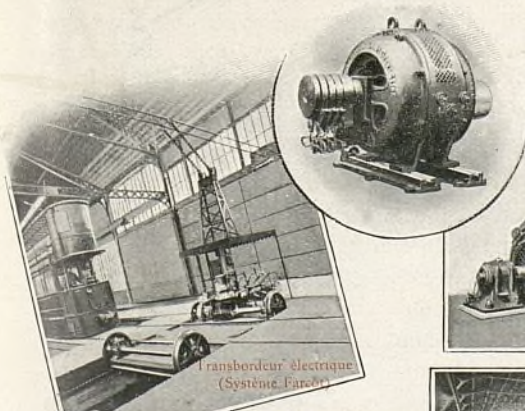
SECTION B — MATÉRIEL ÉLECTRIQUE

Installations complètes de Stations centrales
Génératrices et Moteurs
Courant continu — Courant alternatif
Transformateurs statiques et rotatifs
Dynamos spéciales pour accouplement direct

SECTION C — APPLICATIONS MÉCANIQUES DE L'ÉLECTRICITÉ

Ponts roulants — Grues — Transbordeurs (avec ou sans fosse)
Treuils — Monte-charges
Machines d'extraction — Treuils de mines — Pompes d'épuisement
Locomotives de mines — Tracteurs
Réducteurs de vitesse à grand rendement par vis sans fin

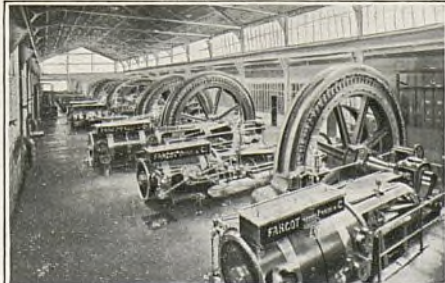
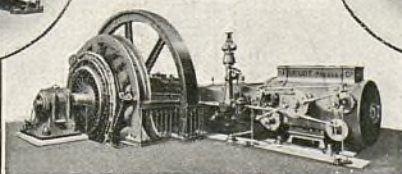
Éclairage
Transport de force
Traction
Électrometallurgie
Électrochimie



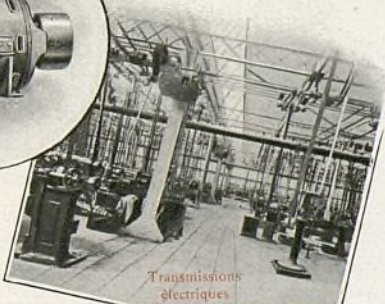
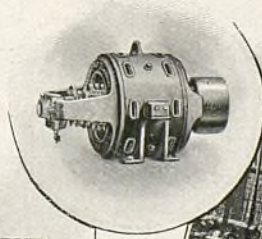
Transbordeur électrique
(Système Farcot)



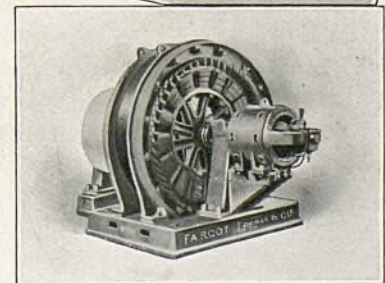
Pont roulant électrique
(Système Farcot)



Station centrale : Secteur des Champs-Élysées



Transmissions
électriques



Adresse télégraphique : FARCOT SAINT-OUEN-SUR-SEINE

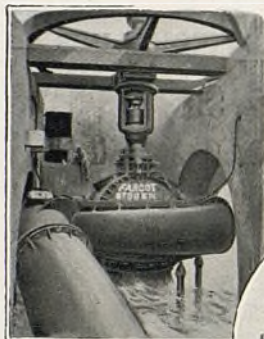
Téléphone : 504-55

Ayuntamiento de Madrid

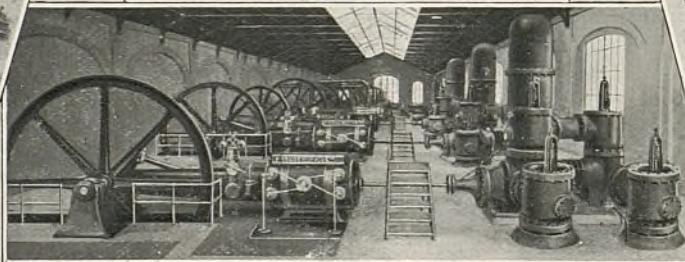
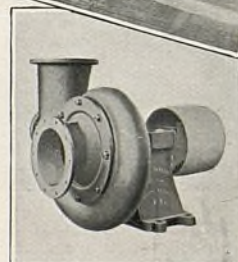
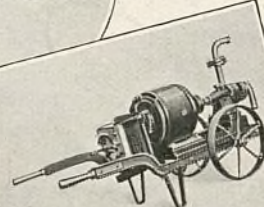
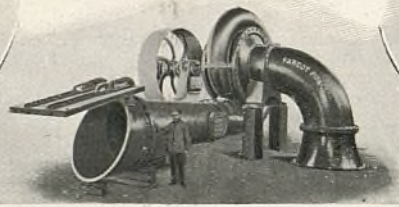
FARCOT FRÈRES & C^{IE} (St-Ouen-Paris)

SECTION D — POMPES

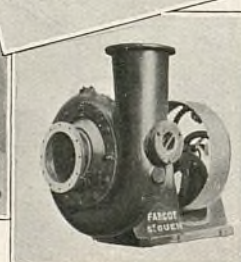
Pompes à Piston — Pompes Centrifuges
Installations complètes d'usines éléatoires — Moto-Pompes
Pompes Centrifuges spéciales pour grandes hauteurs d'élévation
de 1 à 500 mètr. d'élévation, débit de 1 à 500.000 litres par minute
Pompes d'épuisement pour mines
Entreprises complètes d'irrigations, assèchements
Cales de radoub
Dynamos-pompes à axe vertical et horizontal
Pompes à incendie — Bateaux-pompes



Canal navigable
du Béhéra (Égypte)

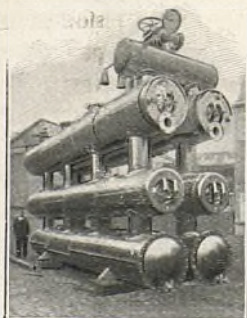
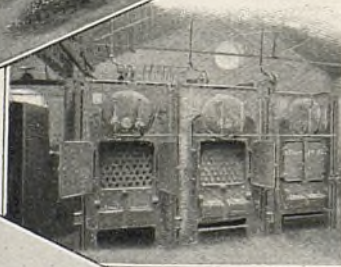
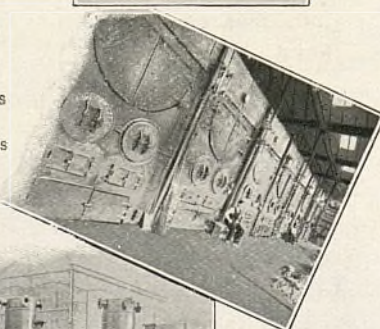
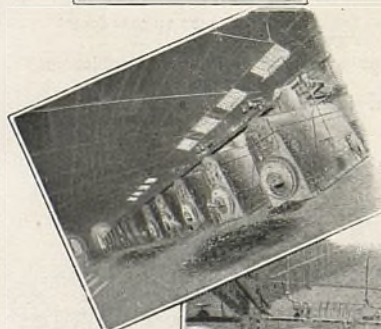


Usine éléatoire Nille de Paris (Ivry)



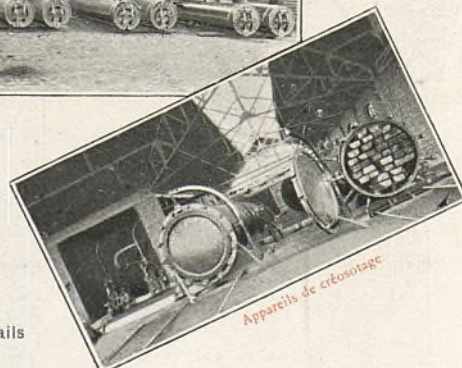
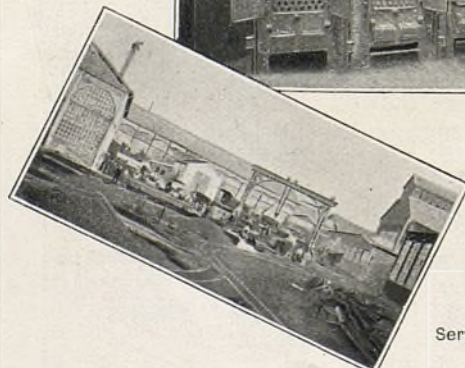
SECTION E — CHAUDIÈRES

Chaudronnerie de fer et de cuivre
Générateurs à chauffage par gradation à 2 et à 4 bouilleurs
Générateurs semi-tubulaires
Générateurs tubulaires à foyer et faisceau facilement amovibles
Générateurs multitubulaires
Générateurs multibouilleurs



SECTION F — MÉCANIQUE GÉNÉRALE

Transmissions de mouvement
Appareils de créosotage
Laminaires
Souffleries
Servo-moteurs pour la manœuvre de gouvernails
Marteaux-pilons à vapeur



Appareils de créosotage

qui a été trouvé en petite quantité par Porver et Kléber dans les essences de menthe pures, mais la proportion dans laquelle il existe dans ces essences est insuffisamment élevée pour montrer qu'il a été ajouté dans un but de fraude.

Les propriétés de ces essences variaient dans les limites suivantes :

Poids spécifique à 15° . . .	0,909 à 0,912
Pouvoir rotatoire	— 3° à + 3°30'
Indice de réfraction	1,4760 à 1,4820
Ethers en acétate de menthyle.	5,8 0/0 (moyenne)
Menthol total	34,0 0/0 (moyenne)

Avec l'alcool à 70°, il se sépare des gouttes huileuses. Dans l'alcool absolu, la solubilité était complète, mais dans l'alcool à 90°, il y avait opalescence.

Par distillation fractionnée des essences fraudées, on obtint un corps qui après rectification sur le sodium avait les propriétés suivantes :

Poids spécifique	0,925
Pouvoir rotatoire.	+ 32°
Indice de réfraction.	1,5014
Point d'ébullition.	258-268

Le produit obtenu avec deux autres échantillons avait les caractères suivants :

Poids spécifique	0,921	0,923
Pouvoir rotatoire.	+ 42°	+ 46°
Indice de réfraction	1,5048	1,5071
Point d'ébullition.	260-265	260-268

Les caractères de l'adultérant sont les suivants : insoluble dans l'eau ou dans l'alcool à 90 0/0, soluble dans l'alcool absolu, le chloroforme et l'éther, pas attaqué rapidement par l'acide sulfurique, ni la potasse alcoolique. Il absorbe le brome avec avidité, donnant une coloration bleu-violet, qui devient verte. Il est oxydé par le permanganate de sodium en solution acide, mais à peine attaqué par le sodium. Traité par un mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique il donne une coloration violet rougeâtre. Le brome en solution acétique donne une couleur pourpre. Des essais faits en vue de préparer un composé cristallisé par action de l'acide chlorhydrique gazeux furent infructueux.

Les principales essences contenant des sesquiterpènes sont celles de cèdre, de cade, de genièvre, de gurgun et de copahu.

Parmi ces essences, il n'y a que la variété africaine de l'essence de copahu qui corresponde au

produit dextrogyre trouvé. Par comparaison des résultats obtenus avec cette essence, on peut conclure que l'adultérant employé est l'essence de copahu africaine.

MM. E. Charabot et A. Hébert (*B. soc. ch.*, 3^e série, XXIX-XXX, n° 12) afin de vérifier que probablement en favorisant l'élimination mécanique de l'eau, la fonction chlorophyllienne active l'éthérification, soumirent la plante à des influences capables d'affecter à la fois les phénomènes chimiques et les phénomènes physiologiques. La plante sur laquelle portèrent les expérimentations fut la menthe poivrée (*Mentha piperita*). Les cultures ont été faites sur différents lots avec addition des divers sels suivants : chlorure de sodium, de potassium, d'ammonium, sulfate de sodium, de potassium, d'ammonium ferreux et de manganèse, nitrate de sodium, de potassium, d'ammonium, phosphate disodique. Des résultats obtenus on peut conclure que l'addition d'un sel au sol a pour effet d'accélérer la diminution de la proportion d'eau chez la plante ; ce sont les nitrates qui favorisent le plus la perte d'eau, viennent ensuite les sulfates, les chlorures et enfin le phosphate disodique.

Continuant leurs recherches (*B. soc. ch.*, XXIX-XXX, n°s 18-19) les auteurs précités constatent que les sels minéraux ajoutés au sol en outre de l'accélération de la diminution de la proportion d'eau chez la plante favorisent l'éthérification du menthol ; après comparaison des résultats obtenus, on en déduit qu'il existe une relation entre l'intensité du phénomène de l'éthérification et la diminution de la proportion d'eau chez la plante.

Les conclusions à tirer de ces travaux sont les suivantes : « Si la fonction chlorophyllienne se montre favorable à l'éthérification des alcools c'est en assurant l'évaporation par les feuilles qui contribue à réduire les proportions d'eau chez la plante. Mais il n'est pas nécessaire que la fonction chlorophyllienne soit plus intense pour que l'éthérification soit plus active, les influences susceptibles de réduire l'absorption de l'eau sont aussi de nature à accroître la valeur du rapport entre la quantité d'alcool combiné et la quantité d'alcool total.

Non seulement la fonction chlorophyllienne permet l'assimilation du carbone qui devra former la matière organique, non seulement elle assure, par la transpiration, la circulation des liquides végétaux qui véhiculent et distribuent les aliments minéraux de la plante, mais encore en se rendant favorable à l'élimination mécanique de l'eau, elle se prête à

l'union des molécules par déshydratation. De la sorte on verra sans doute, lorsqu'il sera permis de généraliser, que les édifices moléculaires simples érigés tout d'abord engendrent — par une sorte d'unions de cette nature — ces édifices plus imposants dont l'étude alimente depuis si longtemps la curiosité des chimistes.

Ces phénomènes donnant naissance à des molécules de plus en plus complexes, viendront en quelque sorte compléter l'œuvre de l'assimilation. Ensuite par la respiration, l'oxygène sera fixé sur les tissus, les alcools s'oxydront en donnant tout d'abord les aldéhydes ou les cétones correspondantes. On conçoit très bien les phénomènes d'assimilation et de respiration étant en quelque sorte inverses l'un de l'autre, que l'éthérification et l'oxydation des alcools qui en dépendent respectivement aient des tendances à varier en sens opposé ».

Schimmel et C^{ie} (B. S., avril 1903) donne les propriétés publiées par M. C. Ed. Zay (*Staz. sperim. agrar. ital.*, 35, 816) pour des essences italiennes du Piémont ainsi que de certains de ses échantillons.

	d. 15°	$\alpha_{D_{16}}$	ND ₁₆	Teneur totale en menthol	Menthol sans forme d'éther	Men- thol libre
I.	0,916	— 2°34	1,468	55,5 0/0	9,72	45,78
II.	0,9171	— 10°41	1,467	58,6	7,10	51,5
III.	0,9256	— 7°4	1,468	45,	6,01	38,99
IV.	0,9122	— 16°21	1,46733 (20°)	52,5	7,89	44,61
V.	0,916	— 13°17	1,46783 »	53,07	9,66	43,41
VI.	0,9157	— 12°34	1,46783 »	50,95	9,87	41,08

Les essences IV, V et VI examinés par Schimmel ne fournissent pas une solution claire avec l'alcool à 70° et leur solution dans l'alcool à 80° se trouble par addition subséquente d'alcool.

E. THEULIER.

Fabrication des pigments bleus ⁽¹⁾

Diverses méthodes de fabrication du bleu de Paris et du bleu d'acier ont été publiées ; exactes en principe, si on cherche à les appliquer, on constate que la couleur obtenue manque de ce brillant que les fabricants, grâce à des tours de main, savent donner à leurs produits.

Bleu de Paris. — Nous allons donner quelques indications, dues à notre propre expérience, pour fabriquer le bleu de Paris avec son brillant propre et son ton rouge.

(1) O. P. a. D. R. 1903, LXIV, n° 12, p. 50, d'après F. Z.

On dissout environ 200 kil. de ferrocyanure de potassium (prussiate jaune) dans 1.500 litres d'eau, exempt de chaux et amenée à l'ébullition par la vapeur de la chaudière ; d'autre part on dissout 190 kil. de sulfate de fer (vitriol vert), exempt de cuivre, dans 1.500 litres d'eau chaude, qui ne doit pas être calcaire. Ces dissolutions sont faites dans des bacs placés l'un à côté de l'autre, et abandonnées au repos pour le dépôt des impuretés et la clarification. On soutire la solution de vitriol, amenée à 50°, dans un bac en bois d'une capacité de 4,5 mètres cubes. Ce bac placé sur le sol, contient assez d'eau froide, pour que, les deux solutions de vitriol et de prussiates étant introduites, le bac se trouve rempli. On introduit alors, en agitant constamment, le prussiate jaune, sous forme d'un mince filet. On abandonne le précipité blanc formé à un repos de un à deux jours et soutire ensuite le liquide clair surnageant au moyen d'un siphon. Le précipité est ensuite chassé au moyen d'une pompe dans un bac en chêne, d'une capacité de 4,5 mètres cubes, le précipité occupant un volume de 2 à 2,5 mètres cubes. Les bacs sont disposés de manière à permettre l'écoulement du liquide de l'un dans l'autre. Le précipité est soumis alors à l'action de la vapeur, pendant 40 minutes et renvoyé dans un bac de lavage, de capacité double de celle de la chaudière. On remplit alors ce bac d'eau froide, en agitant sans cesse. Après repos d'une journée, on décante le liquide et on passe la partie la plus importante de la fabrication, c'est-à-dire l'oxydation. Il est très important d'observer à la lettre les indications qui suivent sur les poids, concentrations, etc. Pour l'oxydation du précipité, bien débarrassé du liquide surnageant, on l'additionne de 100 kil. d'acide chlorhydrique à 20°B et de 50 kil. de chlorure de chaux, fraîchement délayé, de 115 degrés.

La solution de chlorure de chaux est préparée en mélangeant un peu d'eau au chlorure solide, jusqu'à délayage complet et passant à travers un fin tamis. On délaye la pâte très fine obtenue avec 500 litres d'eau froide ; le mélange est bien brassé pendant une heure ou deux et abandonné au repos. On décante enfin la solution limpide de chlorure et l'utilise pour l'oxydation, pour cela on la fait arriver en filet mince sur le précipité, en brassant continuellement. Une solution fraîche de chlorure doit être préparée pour chaque opération. On lave les résidus de chlorure de l'opération précédente avec 200 à 300 litres d'eau, qui est ensuite utilisée pour les opérations suivantes. Il faut, pendant l'oxydation, surveiller la

température, qui est un facteur important. Lorsqu'on commence l'addition du chlorure, la température du précipité blanc, préalablement traité par l'acide chlorhydrique, doit être de 35 à 40°C. Dès que l'oxydation, qui doit être secondée par une agitation continuelle est complète, on abandonne le tout au repos, pendant 8 heures environ, en agitant fréquemment, on remplit alors avec de l'eau, mélange et poursuit les lavages, jusqu'à absence de réaction acide au papier de tournesol. On passe alors le bleu au filtre-pressé, comprime les gâteaux sous une presse puissante, puis les découpe en morceaux allongés. On les sèche à 60°, bien que l'expérience ait prouvé que les bleus séchés à plus haute température sont plus vifs et plus brillants.

Pour obtenir avec ce produit un beau bleu soluble dans l'eau, le bleu de Paris est d'abord pressé à l'état de pâte, contenant 35 à 40 0/0 de substance sèche, puis traité dans un mélangeur, par 3,5 0/0 d'une solution d'acide oxalique et 2,5 à 3,5 0/0, d'une solution de prussiate jaune jusqu'à ce qu'une prise d'essai se dissolve complètement dans l'eau froide. Le pourcentage ci-dessus se réfère à l'acide oxalique cristallin et au prussiate cristallin, par rapport au bleu sec en présence. L'acide oxalique doit être ajouté graduellement et réglé par de fréquents essais. Dès que la solubilité complète est atteinte, on suspend l'addition de l'acide oxalique et presse le bleu et le sèche. En adoptant ce procédé, il est important, pour diverses raisons techniques, d'éviter l'emploi de plus grandes quantités de liquide, qu'il n'est nécessaire.

Il n'est pas absolument certain que la méthode de préparation du bleu de Paris, soit absolument la meilleure; il en existe de nombreuses autres encore, surtout pour obtenir des bleus plus foncés.

Des bleus très fins peuvent être obtenus par les méthodes suivantes d'oxydation :

a) Acide sulfurique, acide chlorhydrique et le bichromate de potassium ; b) acide nitrique et c) chlorate de potassium.

Ces essais peuvent être pratiqués au laboratoire, dans des récipients en porcelaine, en calculant les quantités de produits à employer, proportionnellement au poids de colorant à obtenir. La question des bénéfices réalisables est absolument fonction des conditions particulières. Il n'est pas douteux que les importantes fabriques de bleu, qui fabriquent elles-mêmes leur prussiate et même leur sulfate de fer, tirent un bénéfice important de leur industrie ; d'autre part il est évident que les établissements secon-

naires, qui doivent payer cher leurs matières premières ne peuvent espérer pouvoir lutter actuellement avec les établissements importants.

Bleu d'acier, bleu Milori. — La fabrication du bleu d'acier est aussi importante que celle du bleu de Paris. La littérature traitant cette couleur est peu documentée et on ne peut en tirer de données que pour la préparation d'un bleu, mais non d'un bleu d'acier comme l'exige le commerce.

Toutes ces publications manquent de base pratique. Il est à présumer que ces lacunes sont intentionnelles. Mais actuellement le trafic en recettes diverses a pris une telle extension, que tout amateur peut préparer dans des conditions industrielles certaines couleurs, aussi je crois intéressant de publier les résultats de mon expérience personnelle pour le profit des aspirants à l'industrie. La préparation du bleu d'acier demande plus de soins que celle du bleu de Paris.

Trois variétés différentes se rencontrent dans le commerce : *l'extra-brillant, le brillant et le foncé.* Je vais décrire la préparation de la sorte la plus demandée : l'extra-brillant.

On dissout 200 kil. de prussiate jaune dans 1.500 litres d'eau chaude, exempte de chaux, d'autre part on dissout 190 kil. de vitriol vert, exempt de cuivre, dans 1.500 litres d'eau chaude, exempte de chaux. Lorsque les solutions sont limpides, on les fait couler comme pour le bleu de Paris, dans un bac contenant 500 litres d'eau, en introduisant d'abord la solution de vitriol vert et puis celle de prussiate, en ayant soin de brasser le mélange lors de l'addition de cette dernière solution.

On traite alors le précipité blanc par environ 150 à 162 kil. d'acide sulfurique à 60°B et fait bouillir le tout avec de la vapeur en pleine pression (la pression de la chaudière étant de 8 atmosphères environ) pendant 12 heures, sans agiter, le bac étant bien couvert. On abandonne alors au refroidissement lent et lorsque la température est descendue à 30-38°C, on introduit en un petit filet, une solution de 22,8 à 23,3 kil. de chlorate de potassium dans une quantité suffisante d'eau, en brassant énergiquement le précipité blanc, puis abandonne au repos pendant 8 heures, en renouvelant le brassage fréquemment. On lave alors le précipité comme d'habitude, filtre, presse et sèche comme pour le bleu de Paris.

Le bleu d'acier est très demandé, surtout pour la fabrication des papiers peints et l'industrie des crayons. Pour les papiers peints, il est vendu sous forme de pâte à 30 ou 40 0/0 d'eau, et pour les pas-

tels (Nuremberg est le centre le plus important pour cette fabrication), on le vend sous forme solide. On peut ajouter que c'est cette dernière industrie qui absorbe la moyenne partie de la production.

LES AGGLOMÉRANTS

Pour briquettes combustibles

Les agglomérés combustibles dont l'origine date de 1833, sont ordinairement composés, de menus de charbon, lignite, anthracite, etc., réunis par une substance agglomérante, généralement constituée par du brai gras ou sec, goudron, etc.

Depuis la vive impulsion que M. Dehaynin donna à cette industrie, en 1850, l'extension qu'a prise cette fabrication, n'a fait que croître d'année en année.

L'agglomération peut s'obtenir, soit par simple compression, soit à l'aide d'un ciment ou substance agglomérante. Comme la compression seule exige une température élevée qui détériore les appareils : l'industrie emploie des substances agglutinantes diverses.

Un bon aggloméré doit répondre à certaines conditions. Par exemple, la marine française exige des agglomérés, durs, homogènes, peu hygrométriques, s'allumant facilement, ne se désagrégeant pas pendant la durée de leur combustion.

La teneur maximum de cendres est de 10 0/0. Ils doivent renfermer 8 0/0 de brai sec.

Les briquettes pour chemins de fer, doivent avoir une teneur en cendres oscillant entre 6,5 et 7,5 pour 100.

Les houilles grasses s'agglomèrent plus facilement que les houilles maigres, qui exigent quelquefois une addition de 20 à 25 pour 100 de charbon gras ou d'un agglomérant plus parfait.

Nous extrayons d'un article fort intéressant publié par M. R. Schorr, dans le bulletin de *The American Institute of Mining Engineers* sur les substances utilisées pour l'agglomération des poussières de houille les quelques renseignements suivants : d'après l'auteur, l'Allemagne tient actuellement la tête dans la fabrication des briquettes combustibles, principalement à cause des importants gisements de lignite qu'elle possède. Elle a produit en 1903 plus de 10.400.000 tonnes.

Aux Etats-Unis cette industrie s'est peu développée, principalement pour trois causes : le bon marché du charbon, la cherté et la rareté des produits

convenant à l'agglomération, et la découverte du pétrole dans certains endroits où le charbon était relativement cher.

Les plus grandes usines d'agglomération dans ce pays sont celle des houillères de San Francisco et de San Joaquin, situées à Stockholm (Californie), qui quotidiennement peuvent fabriquer de 180 à 220 tonnes d'agglomérés.

Le goudron d'asphalte et les résidus de pétrole sont employés comme agglomérants de lignite et de charbon bitumineux.

Un nombre assez considérable d'usines avaient été créées, mais la plupart ont été abandonnées.

Les grains du combustible ne doivent pas avoir plus de 6 millimètres et moins de 2,5 millimètres de côté pour faire de bonnes briquettes.

Si le charbon est trop fin, la briquette ne brûlera pas bien, et exigera un tirage plus fort. Les cendres n'excéderont pas 6 0/0.

Quoique les charbons maigres puissent être agglomérés sans agglomérant, les fortes pressions nécessaires rendent l'opération coûteuse et peu pratique.

Il n'y a aucune difficulté à agglomérer l'anthracite avec la simple addition de goudron, mais dans quelques localités, il sera bon d'ajouter un peu de charbon bitumineux ou de lignite, car cela améliorera les propriétés combustibles de la briquette.

Un agglomérant convenable devra augmenter la puissance calorifique du produit à agglomérer, devra être pur de cendres et donner une briquette solide et pas hygroscopique.

Pour ces raisons les substances organiques, sont préférables aux substances inorganiques.

Le goudron, obtenu comme sous-produit de la fabrication du gaz et les produits de sa distillation sont principalement employés comme agglomérants.

En Europe, le goudron de bonne qualité contient de 75 à 80 0/0 de carbone, 0,25 à 0,50 de cendres et a une puissance calorifique d'environ 8.000 calories.

L'addition de 5 à 10 pour 100 de goudron comme agglomérant améliore la valeur du combustible de 2 à 4 pour 100.

Le goudron de pétrole et le brai gras ont le désavantage de fumer beaucoup et d'avoir une odeur forte.

Le point de distillation du brai gras est environ de 222 degrés C., pendant que celui de brai sec est d'environ 450. Le poids spécifique du dernier est

entre 1,2 et 1,3. Il est pulvérisé finement quand on l'emploie comme agglomérant puis on le mélange à froid avec le poussier de charbon.

Le mélange passe à travers un appareil dessécheur, puis à la presse. Dans quelques usines belges, le brai sec et 1 à 1,5 pour 100 de goudron sont employés pour la fabrication des briquettes. Le brai sec vaut en France meilleur marché qu'en Allemagne et en Angleterre.

D'autres substances organiques, telles que l'empois d'amidon, la farine de riz, de pommes de terre, ont été utilisées.

Les briquettes agglomérées avec l'empois ont besoin d'être chauffées pour durcir, à moins que l'on n'ait ajouté du brai sec.

L'albumine végétale et animale a été aussi employée.

Les algues décomposées et la cellulose donnent des briquettes dures, mais absorbent l'humidité rapidement. L'addition de 2 pour 100 de goudron ou de silicate de soude empêche cet inconvénient.

Les mélasses de sucrerie, qui sont abondantes en Allemagne et en Autriche peuvent être utilisées, mais sont hygroscopiques. On peut y ajouter un peu d'huile de lin, 1 à 1,5 de mélasse dissoute dans l'eau chaude est suffisant. Les briquettes doivent être séchées pour devenir assez dures.

D'autres matières organiques, telles que la gomme arabique, la résine, la glu, l'asphalte et les huiles naturelles, ne sont que peu importantes.

Dans les pays tropicaux, les produits inorganiques peuvent être préférables, mais si les substances organiques, peuvent être obtenues à bas prix et en quantité suffisante, elles doivent être employées.

L'argile, l'alun, le sel ammoniac, le lait de chaux, le gypse, le sulfate de cuivre sont moins intéressants que le silicate de soude.

Les menus de houille avec 0,75 à 1 pour 100 de silicate de soude, font de bonnes briquettes, qui demandent 5 à 6 jours de dessiccation avant d'être dures.

L'agglomérant minéral le plus important est le ciment de magnésie, que l'on emploie comme pâte, pour la fabrication de la pierre artificielle. L'emploi de 5 pour 100 de magnésie donne une briquette plus solide qu'avec n'importe quel autre agglomérant. La quantité des cendres ainsi ajoutée s'élève à 2,5 pour 100.

Les briquettes durcissent graduellement à la température ordinaire et après 6 à 10 heures sont assez résistantes pour être emmagasinées ou manipulées.

En quelques jours elles peuvent supporter une pression de 3.000 à 11.000 kilog. par pouce carré.

Un bon ciment de magnésie est formé de 30 parties de chlorure de magnésium à 45 pour 100; 30 parties de magnésie à 93 pour 100 et 60 parties d'eau.

Le menu de charbon est mélangé froid avec la magnésie, puis on dissout le chlorure de magnésium dans l'eau et on incorpore le tout soigneusement dans le mélange de charbon et de magnésie.

Le mélange est pressé aussi sec que possible à une pression variant de 1.000 kg. à 1.800 kg. par pouce carré.

Dans les endroits où l'on trouve de bonnes briquettes au goudron, sur le marché, il sera difficile aux briquettes magnésiennes de lutter à cause de leur haute teneur en cendres.

Le prix de revient par tonne d'aggloméré est variable suivant les centres de production, il oscille entre 20,50 et 30 francs.

P. TRUCHOT.

BREVETS D'INVENTION ⁽¹⁾

NOUVEAUX PRODUITS ET PROCÉDÉS

RÉCEMMENT BREVETÉS

Extraction de la glycérine des résidus de distillation

Par M. BARBET

Les fermentations alcooliques fournissent, d'après l'équation de Pasteur, environ 3 gr. 4 de glycérine pour 100 grammes de saccharose mis en fermentation. Donc une distillerie travaillant par jour 300.000 kilogrammes de betteraves à 10 p. 100 de sucre, fabrique journellement environ 1.000 kilogrammes de glycérine.

C'est un sous-produit qui a beaucoup de valeur et qu'il importe d'utiliser. Mais le problème ne laisse pas que d'être assez difficile. En effet, si l'on concentre les vinasses jusqu'à 40-45° Baumé pour les distiller ensuite dans le vide et à vapeur surchauffée, la température de distillation est telle que les matières organiques se décomposent et donnent à la glycérine une odeur épouvantable.

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

Tel est le procédé dans ses grandes lignes.

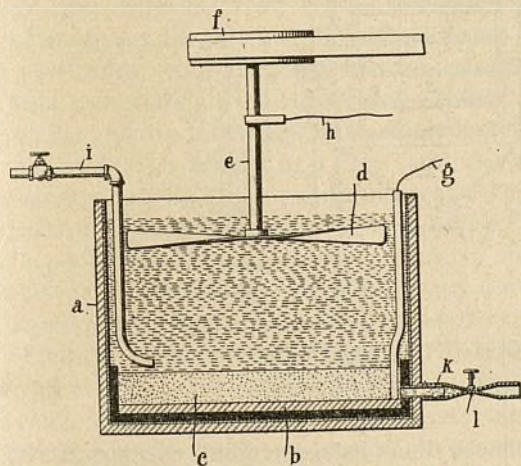
Nous nous réservons d'en modifier certains détails. Notamment on peut se dispenser de l'incinération et concentrer la vinasse sortant de *s* dans un second four à palettes pour l'amener à environ 48° Baumé, densité à laquelle elle prend en masse par refroidissement et peut être pulvérisée et mélangée à des phosphates ou superphosphates pour faire un puissant engrais complet.

Procédé de fabrication de l'hydroxyde de baryum

Par la Société HARRISON

La présente invention est relative à un procédé de fabrication de l'hydroxyde de baryum, consistant à décomposer le sulfure de baryum par électrolyse.

Pour exécuter ce procédé, on peut faire usage d'appareils électrolytiques de formes variées. Le dessin ci-annexé représente un appareil composé d'un récipient cylindrique *a*, en matière susceptible de résister au procédé électrolytique. Le fond de ce récipient et la partie inférieure de la paroi inférieure sont doublés d'une matière isolante et servent à recevoir l'anode *b*, qui se compose d'une plaque en fer,



au-dessus de laquelle on dispose une couche *c* de copeaux de fer, de manière à réaliser une anode de grande surface. Si la plaque en fer *b* est elle-même suffisamment grande, cette couche de copeaux de fer n'est pas nécessaire, la seule chose importante étant de réaliser une anode, dont la surface soit 3 ou 4 fois plus grande que celle de la cathode.

La cathode, désignée par *d*, peut avoir une forme quelconque et se composer, par exemple, d'un disque de surface tournant avec un arbre *e* et entrant dans le récipient *a*, de manière à produire une agita-

tion. A cet effet, l'arbre *e* porte, à son autre extrémité, une poulie *f* commandée par une courroie venant d'une source d'énergie quelconque. Les connexions électriques des électrodes sont désignées par *g* et *h*. Un tuyau d'entrée de vapeur *i* permet d'injecter de la vapeur dans le récipient *a*, en vue d'empêcher la cristallisation au début de l'opération. *k* désigne un orifice de sortie approprié, pouvant être réglé par une soupape *l*.

Pour exécuter ce procédé, on remplit le récipient *a* d'une forte solution de sulfure de baryum. Celui-ci est décomposé par l'action électrolytique et il se forme sur l'anode un dépôt de soufre, tandis que dans la solution il se produit de l'hydroxyde de baryum. Au début de l'opération, le soufre se dissout à nouveau avec formation de polysulfures, mais cette réaction diminue, le sulfure se transformant petit à petit complètement en hydroxyde.

Ou facilite l'opération en ajoutant, au début, à la solution une petite quantité (moins de 10/0) de chlorure de baryum. Les polysulfures qui, à la fin de l'opération, se trouvent encore dans la solution, sont séparés par cristallisation, ce qui permet d'obtenir de l'hydroxyde de baryum pur.

Au lieu d'employer un récipient construit de la manière représentée dans le dessin ci-annexé, on peut faire usage d'un réservoir, dans lequel une cloison intermédiaire poreuse forme deux compartiments. Dans ce cas, la solution de sulfure est amenée dans le compartiment qui contient l'anode, tandis que l'électrolyte approprié est utilisé dans le compartiment qui contient la cathode. Le procédé est, dans ce cas, absolument le même que celui décrit plus haut, sauf que le produit qui se forme dans le compartiment de la cathode est exempt de polysulfures, qui ne se présentent que dans le compartiment de l'anode.

L'hydroxyde est, comme précédemment, extrait par cristallisation du liquide contenu dans ce dernier compartiment.

Cette invention dépend de l'emploi d'une anode fournissant une combinaison de soufre insoluble dans l'électrolyte et incapable de se combiner avec lui d'une manière gênante. La grande surface de l'anode est également importante dans ce procédé.

Procédé et appareil pour la production de l'amidon soluble et de la dextrine

Par MM. William BROWNING et John-James BARLOW

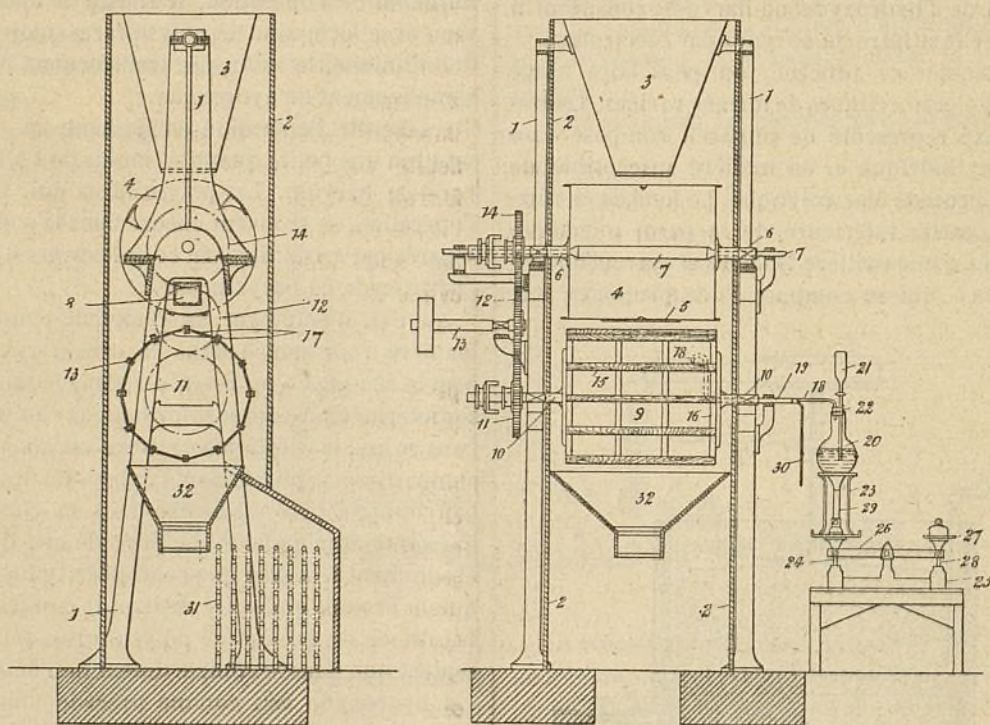
L'invention a trait à un procédé et un appareil perfectionnés destinés à la production d'amidon soluble et de dextrine à l'aide d'amidon à l'état de pou-

dre et d'acide, sous forme de gaz, de vapeur ou de pluie fine.

Pour la réalisation de l'invention, on emploie l'amidon (qui peut être soit l'amidon ordinaire du commerce et extrait de la pomme de terre, du tapioca, du sagou, du blé, du maïs, du riz, etc., soit un autre amidon) sous forme de poudre et l'acide à l'état de gaz, de vapeur ou de pluie fine, et on mélange les deux corps dans un appareil *ad hoc* quelconque, mais de préférence dans celui décrit ci-après en détail et qui permet d'obtenir, rapidement et à peu de frais, l'amidon soluble ou la dextrine. Cet appareil est formé, en principe, par un tambour rotatif ou convertisseur dont l'un des tourillons est creux et

livre passage à un tube fixe de verre, de porcelaine ou autre matière convenable qui pénètre dans le convertisseur et s'y prolonge, de préférence, par une partie ascendante en col de cygne.

Le convertisseur est maintenu à une température de 54° C. environ et l'amidon qui, généralement, est légèrement humide à l'état normal, est, de préférence et en vue d'accélérer l'opération, partiellement séché et porté à la température ci-dessus indiquée, avant son introduction dans le convertisseur. Celle-ci une fois effectuée, on fait tourner ou osciller lentement le convertisseur et on y envoie, par le col de cygne, un acide convenable, tel que l'acide chlorhydrique ou l'acide azotique, mais de préférence



l'acide chlorhydrique, sous forme de gaz, de vapeur ou de pluie fine ; on continue à chauffer à 54° C. jusqu'à ce qu'un échantillon prélevé dans le convertisseur et essayé en le faisant bouillir dans un poids d'eau sensiblement égal au sien, s'y dissolve en donnant une liqueur fluide et limpide.

Lorsque, au lieu d'amidon soluble, c'est de la dextrine que l'on veut obtenir, il suffit d'augmenter la température et de la porter à 76° C., à 93° C. ou même à plus.

La vaporisation de l'acide peut être réalisée d'une manière quelconque ; de préférence on l'effectue en faisant chauffer l'acide dans un ballon reposant sur

le plateau d'une balance, comme cela sera décrit plus loin, ceci afin de pouvoir reconnaître et déterminer par le poids la quantité exacte d'acide introduite dans le convertisseur.

Les deux figures des dessins ci-annexés sont les deux coupes verticales, perpendiculaires l'un à l'autre de l'appareil du présent système. On y voit en 1 le bâti qui est formé par des montants sur lesquels sont fixées des planches ou des plaques 2 laissant entre elles une chambre dont la partie supérieure est occupée par une trémie 3 suspendue aux montants ; au-dessous de cette trémie est monté, dans des paliers portés par les montants 1, un cylindre 4 qui,

avantageusement, est fait en fer-blanc mais peut aussi être construit en une autre matière convenable ; ce cylindre sert au séchage et au chauffage préalables de l'amidon en poudre qui, versé tout d'abord dans la trémie 3, est introduit dans le cylindre par une porte coulissante 5. Les tourillons 6 du cylindre sont creux ; ils livrent passage à un tuyau de vapeur 7 que les traverse ainsi que le cylindre 4 et qui a pour fonction de chauffer l'amidon en poudre contenu dans ce dernier. Le cylindre 4 est encore muni, sur l'une de ses faces, d'une porte 8, fig. 2, qui facilite la surveillance et permet d'agiter le contenu, lorsque cela est nécessaire.

Au-dessous du cylindre 4 est monté, dans des paliers formés dans les montants 1, un second cylindre 9 qui constitue le convertisseur et dont l'un des tourillons 10 est plein et l'autre creux ; sur le premier de ces tourillons est fixé un pignon 11 qui actionne une roue dentée 12 fixée sur un arbre de commande 13 et engrenant aussi avec un second pignon 14 qui est fixé sur l'un des tourillons 6 et met ainsi en mouvement le cylindre sécheur 4 ; on peut, naturellement, pour faire tourner ou osciller les cylindres 4 et 9, faire usage de toute transmission autre que celle qui vient d'être décrite et qui est représentée sur les dessins. Le convertisseur 9 est, de préférence, construit entièrement en bois ou en bois garni intérieurement de verre, d'ardoise, de céramique ou de toute substance inattaquable par les acides. Sur les dessins on a représenté un convertisseur composé de douze panneaux montés dans des rainures formées dans des nervures ou barres longitudinales 15 qui sont portées par les faces 16 du convertisseur ; deux de ces panneaux, ceux qui sont désignés par 17, forment portes ; on les fait coulisser longitudinalement lorsqu'on désire faire passer l'amidon en poudre, qui a été chauffé dans le cylindre 4, de celui-ci, dans le convertisseur 9, et aussi lorsqu'on veut faire sortir l'amidon soluble ou la dextrine de ce dernier une fois la conversion terminée.

Dans celui des tourillons 10, qui est creux, passe un tube 18, de verre, de céramique ou de toute autre substance appropriée ; ce tube pénètre à l'intérieur du convertisseur et s'y recourbe vers le haut en formant un col de cygne dont l'extrémité peut être soit complètement ouverte, soit percée de petits trous ; la partie rectiligne du tube 18 qui est en dehors du palier est solidement maintenue au moyen d'une pince 19 qui l'empêche de tourner. La vapeur acide que l'on envoie dans ce tube peut provenir d'une source ou d'un réservoir quelconque.

Afin de pouvoir régler avec plus de commodités la marche de l'opération, on peut déterminer par le poids la quantité d'acide employée et avoir recours, à cet effet, à un dispositif tel que celui qui est représenté, à titre d'exemple, fig. 1, et qui comprend un ballon 20 reposant sur le plateau d'une balance et dans lequel l'acide s'introduit par un tube entonnoir 21 monté sur un bouchon ou obturateur 22 où pénètre aussi l'extrémité du tube 18 qui, dans ce but, a été recourbé vers le bas. Le ballon 20 repose sur un pied 23 qui se prolonge par une tige 24, laquelle est établie de façon qu'elle puisse coulisser dans un guide 25 et est, en outre, articulée sur l'une des extrémités d'une barre 26 formant le fléau d'un appareil de pesage ; sur l'autre extrémité de ce fléau est articulée une tige 28 pouvant, elle aussi, coulisser dans un guide 25 et portant un plateau, 27. Dans le pied métallique 23 est disposé un brûleur Bunsen 29 auquel le gaz est envoyé par un tube flexible ou télescopant, non représenté ; ce brûleur fournit la chaleur nécessaire à la distillation de l'acide contenu dans le ballon 20 et au refoulement de l'acide ainsi gazéifié ou vaporisé, par le col de cygne 18, dans le convertisseur 9 où il est absorbé par l'amidon chaud en poudre.

Toutes les condensations de l'acide qui peuvent se produire dans le tube 18 sont éliminées par un petit tube de vidange 30 qui y est relié.

La chambre formée par les montants 1 et les planches 2 et qui renferme la trémie 3, le cylindre chauffeur 4 et le convertisseur 9 peut être pourvue, en différents points, de portes permettant d'avoir accès, lorsque cela est nécessaire, aux diverses parties de l'appareil ; cette chambre est en outre chauffée par un système de tuyaux de vapeur 31 qui sont convenablement disposés près de son fond, comme cela est indiqué fig. 2.

Le fonctionnement est le suivant :

On introduit l'amidon en poudre, soit 300 kilogrammes par exemple, par la trémie 3 dans le cylindre 4, la porte 5, fig. 1, étant ouverte ; on ferme ensuite cette porte et on fait tourner le cylindre 4 jusqu'à ce que l'amidon ait été chauffé à la température voulue. On arrête alors la machine de telle façon que la porte 5 du cylindre 4 se trouve directement au-dessus des panneaux 17 qui occuperont, en même temps, la partie supérieure du convertisseur 9, et l'on provoque, successivement, le coulisser des panneaux 17 et l'ouverture de la porte 5, ce qui permet à la poudre d'amidon sèche et chaude de passer du cylindre 4 dans le convertisseur 9. Ceci

fait, on ferme la porte 5 et les panneaux 17, on met de nouveau l'appareil en marche et on admet, sous forme de vapeur, dans le convertisseur 9, qui tourne lentement, environ 3 kilogrammes d'acide chlorhydrique du commerce, pris dans le ballon 20; cet acide agit dès lors sur l'amidon en poudre renfermé dans le convertisseur où il est maintenu à la température voulue et on continue le traitement jusqu'à ce que l'amidon ait été converti en amidon soluble ou en dextrine, suivant le cas, ce qui ne dépend que de la température.

On peut aisément se rendre compte de l'instant où la conversion est achevée en prélevant des échantillons, l'amidon se dissolvant, quand le traitement est terminé, dans l'eau bouillante, en donnant une liqueur fluide et limpide qui se gélatinise en refroidissant.

Une fois l'opération terminée, on peut vider le contenu du convertisseur 9 en le faisant passer par les panneaux 17 dans une trémie 32 disposée sous le convertisseur et de là dans des récipients convenables quelconques.

On peut déterminer la quantité d'acide consommée et la régler en pesant la quantité contenue dans le ballon 20 au commencement et à la fin ou à un instant quelconque de la conversion.

L'invention n'est pas limitée à l'agencement des tubes de vapeur décrit et représenté, on peut faire usage de toute autre disposition et de tous autres moyens convenables pour obtenir le chauffage de la chambre et ses récipients.

La durée du traitement, à partir de l'instant où l'acide est introduit dans le convertisseur 9, sera, avec une température constante de 54° C. environ en moyenne de deux heures et demie à trois heures.

Pour obtenir de la dextrine au lieu d'amidon soluble, on procède identiquement de la même manière, pendant le même laps de temps et en employant les mêmes matières, mais à une température de 76° environ.

Si on le désire on peut neutraliser l'amidon soluble ou la dextrine obtenue au moyen d'un alcali, tel, par exemple, que l'ammoniac, et l'on peut procéder à ce traitement soit dans le convertisseur 9 lui-même, soit dans un autre appareil; dans la plupart des cas cette neutralisation n'est pas nécessaire.

L'expérience a montré que l'emploi de l'acide chlorhydrique était préférable à cause de la modicité de son prix et de la facilité de sa manipulation; l'invention n'est cependant pas limitée à l'emploi de cet acide qui peut être remplacé par d'autres, envoyés

également soit sous forme de gaz, soit à l'état de vapeur, soit en pluie fine, et en particulier par l'acide sulfurique, l'acide azotique, l'acide tartrique et l'acide citrique.

Il est préférable aussi d'envoyer l'acide sous forme de vapeur ou de pluie fine à l'état chaud dans le convertisseur 9, bien que cela ne soit pas indispensable pour obtenir le résultat final; l'opération est de même facilitée et accélérée si l'amidon en poudre est, avant l'admission de la vapeur acide, séché et chauffé, de la manière qui a été indiquée, environ à la température de la réaction; mais cela n'est pas indispensable non plus.

L'invention n'est, en outre, pas limitée à l'emploi des proportions d'amidon et d'acide qui ont été mentionnées plus haut; il a été reconnu, en effet, que même avec une proportion de vapeur ou de pluie acide inférieure à celle qui a été indiquée à titre d'exemple, on pouvait obtenir le résultat désiré, la durée de l'opération étant, il est vrai, plus longue dans ce cas; on peut aussi augmenter la proportion d'acide, mais il n'y a aucun avantage à le faire.

Elle n'est enfin pas strictement limitée à l'adoption de la température qui a été indiquée, l'expérience ayant montré que le présent procédé permet de produire l'amidon soluble en utilisant des températures qui varient de 21° C. à 65° C., bien qu'à celles qui sont supérieures à 54° C. il y ait tendance à la formation de dextrine. Pour ce qui est de cette dernière, on a reconnu qu'elle s'obtenait le plus aisément aux températures comprises entre 76 et 93° C., et qu'elle pouvait même être produite, dans une certaine mesure, au delà de ces limites.

Appareil pour extraire, à l'aide du tétrachlorure de carbone, les matières grasses des produits qui les renferment.

Par M. Paul BERNARD

L'appareil d'extraction qui fait l'objet de ce brevet a pour but de séparer et de récupérer, à l'aide du tétrachlorure de carbone, les matières grasses des produits qui les renferment.

La nature particulière du tétrachlorure de carbone employé comme dissolvant, exige une construction spéciale très caractéristique, étant donné qu'il faut pour la marche rationnelle des opérations, supprimer toute intervention d'organes mécaniques dans les déplacements du dissolvant et envelopper de vapeur toutes les parties de l'appareil autres que le réfrigérant et le bac réservoir.

Le dessin annexé représente un appareil composé

d'un extracteur *a*, d'un évaporateur *b*, d'un réfrigérant *c*, d'un bac réservoir *d*, et d'un filtre décanteur *e*.

L'extracteur est un récipient cylindrique entouré par une chemise de vapeur et muni de deux portes l'une *f* pour le chargement, l'autre *g* pour le déchargement.

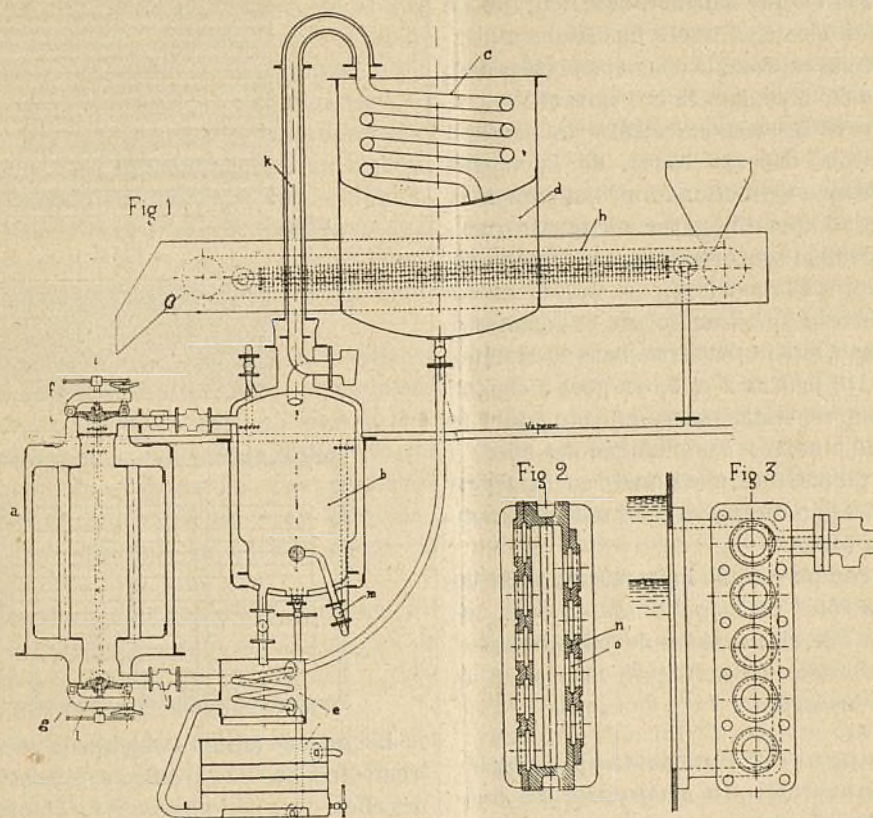
L'évaporateur est un récipient cylindrique entouré également de vapeur, relié par un robinet à l'extracteur et par un tuyau entouré de vapeur au réfrigérant.

Le réfrigérant est un serpentin ordinaire entouré d'eau.

Le bac réservoir est un récipient cylindrique ordinaire muni d'un niveau spécial.

Le filtre décanteur est composé de deux récipients cylindriques dont l'un à double fond pour permettre le chauffage des graisses ou huiles qui doivent traverser trois couches de noir animal pour se filtrer, décolorer et décanter.

Ceci exposé, le fonctionnement de l'appareil est basé sur l'application simultanée, et suivant un



cycle fermé, de la pesanteur, de la chaleur, et du froid dans le but : 1° de séparer les graisses des corps qui les contiennent ; 2° de séparer le tétrachlorure de carbones des graisses ; 3° de récupérer le dit tétrachlorure par distillation et condensation et enfin 4° d'emmagasiner ce dernier en vue d'une opération ultérieure.

La matière à traiter étant broyée et séchée convenablement tombe de la toile sans fin *h* représentée au dessin dans l'extracteur par la porte *f*. L'extracteur plein on oppose une toile *i* destinée à supprimer les entraînements de matières pulvérulentes, et on ferme la porte *f*. On ouvre alors le robinet *j* qui per-

met au tétra de monter à travers la matière à épuiser dans l'extracteur, cet épuisement est le seul rationnel car il met le tétra pur en contact avec les parties les plus épuisées.

Le tétrachlorure chargé de graisses, après avoir passé à travers la toile *i*, se rend dans l'évaporateur. Là il est chauffé et il se prépare des graisses dont le point d'ébullition est plus élevé. Les vapeurs ainsi dégagées passent par la colonne *k* surchauffée et arrivent au réfrigérant où elles se condensent pour tomber liquéfiées dans le réservoir. De là le liquide obtenu est lancé de nouveau dans l'extracteur si l'épuisement n'est pas terminé.

Dans le cas contraire le dissolvant s'emmagine dans le réservoir en vue d'une opération ultérieure.

L'épuisement achevé, on ferme l'arrivée *j* de tétra sur l'extracteur, on chauffe alors la matière à traiter qui est saturée de dissolvant, et ce dernier s'évapore. Les vapeurs ainsi formées se joignent à celles de l'évaporateur et vont comme celles-ci se condenser et s'emmagasinier dans le bac réservoir.

Pour chasser les vapeurs de dissolvant qui remplissent les espaces neutres de l'extracteur, de l'évaporateur, de la tuyauterie, on ouvre alors les injections directes *l* et *m*, qui balaient, avec leur jet de vapeur d'eau, les dernières traces de dissolvant.

Le niveau spécial représenté en coupe et élévation, figures 2 et 3, a été créé dans le but suivant :

Le tétrachlorure de carbone étant très dense il s'opère à l'arrivée, dans la bache, de la vapeur d'eau condensée, une séparation immédiate des deux liquides. Il serait impossible, avec un niveau ordinaire ayant seulement une prise à la partie inférieure du bac et une autre à la partie supérieure, de savoir exactement le niveau du tétrachlorure et l'épaisseur de la couche d'eau qui le recouvre. Dans le système qui est représenté figures 2 et 3, on peut à chaque instant avoir ces renseignements, attendu que le niveau ne prend plus ses communications avec la bache en deux points seulement, mais au contraire est en communication directe et constante sur toute la hauteur de la bache.

Ce niveau se compose d'une boîte rectangulaire en fonte *n* sur les côtés de laquelle sont placés des regards en verre *o* se chevauchant de manière à permettre à l'observateur de suivre en tout point la marche de la récupération.

Procédé et appareil permettant l'application industrielle du chlorure de calcium à la dessiccation.

Par J. YBERTY et Cie

La présente invention a pour objet un procédé permettant l'application industrielle du chlorure de calcium à la dessiccation, la mise en œuvre du dit procédé étant rendue particulièrement pratique au moyen d'un appareil spécialement combiné à cet effet.

Les propriétés déliquescentes du chlorure de calcium rendaient, jusqu'à ce jour, à peu près impossible l'application industrielle de ses propriétés dessiccatrices, étant donné que ce corps devient complètement liquide lorsqu'il a absorbé une certaine quantité d'eau, et que, lorsqu'on veut ensuite régénérer

le chlorure de cette solution en évaporant l'eau absorbée, on rencontre l'inconvénient pratique suivant : la surface libre de la solution et les couches avoisinantes deviennent rapidement visqueuses et, à mesure que la concentration s'opère, l'ébullition de l'eau renfermée dans les couches inférieures produit de véritables projections rendant la régénération dangereuse et causant en outre la perte d'une certaine quantité du produit.

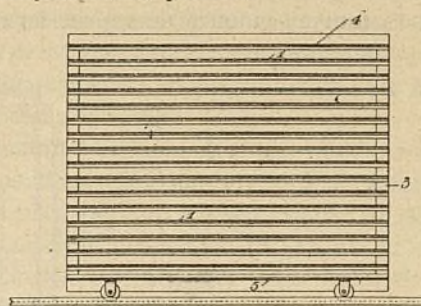
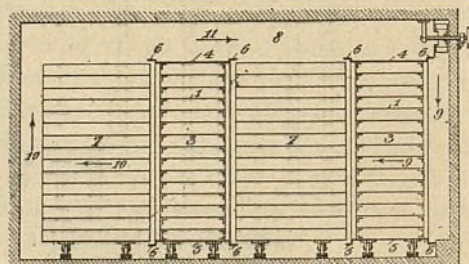


Fig. 2



Fig. 3



Le procédé faisant l'objet de la présente invention, remédie à ces inconvénients ; il consiste à supprimer les effets de la déliquescence du chlorure de calcium, en employant ce dernier dans des conditions telles qu'on n'ait pas à manipuler, pour la régénération après dessiccation, un véritable bain de chlorure de calcium.

A cet effet, ce chlorure de calcium n'est plus employé sous la forme ordinaire du commerce, c'est-à-dire sous la forme d'une masse plus ou moins compacte de cristaux ; on lui adjoint, au contraire, une matière inerte, spongieuse et capable de résister à une température de quelques centaines de degrés, matière qui sert en quelque sorte de support au chlorure de calcium et permet ainsi de le disposer au contact de l'atmosphère ambiante, sous la forme d'une couche très mince, véritable pellicule,

qui transforme la matière inerte qu'elle recouvre en une sorte d'éponge solide, même après son hydratation. Les manipulations se trouvent ainsi beaucoup facilitées et la régénération peut se faire dans un four sans qu'on ait à craindre les inconvénients signalés au début de la présente description.

Ce procédé permet en outre de régler d'une façon certaine, les conditions de la dessiccation. En effet, pour une même quantité de chlorure de calcium, la surface de contact de ce dernier avec l'air, et par suite la rapidité de l'absorption, seront d'autant plus grandes que la quantité de matière inerte sera elle-même plus considérable; d'un autre côté, la quantité d'eau absorbée sera d'autant plus grande que la quantité de chlorure de calcium sera plus forte. Il résulte donc bien de ces deux conditions que l'on peut régler, pour ainsi dire mathématiquement, les conditions dans lesquelles s'effectuera la dessiccation, ce qui est très précieux dans un grand nombre de cas. On peut ainsi dessécher les fruits, les couleurs d'aniline, les porcelaines, etc., dans les meilleurs conditions possibles.

Les matières inertes qui donnent les meilleurs résultats dans l'application du procédé ci-dessus spécifié sont l'amiante et ses dérivés, mais il doit être bien entendu que le choix de la matière inerte dépend des circonstances et que l'on peut employer toute autre matière présentant des propriétés analogues, telles par exemple, la pierre ponce, le coke, etc.

La mise en œuvre du procédé en question est rendue particulièrement pratique au moyen de l'appareil décrit ci-dessous et représenté, à titre d'exemple, au dessin annexé dans lequel :

La figure 1 est une vue en élévation d'un chariot porte-châssis constituant l'un des éléments de l'appareil dessécheur ;

La figure 2 est une vue en plan de l'un des châssis portant le chlorure de calcium ;

La figure 3 est la vue en élévation coupe de l'ensemble d'un appareil dessécheur établi conformément à la présente invention.

La fibre d'amiante, la pierre ponce ou toute autre matière appropriée est disposée en 1 sur un châssis métallique 2, après avoir été une fois pour toutes imprégnée de chlorure de calcium. On dispose les châssis 2 sur un chariot constitué par une armature métallique appropriée 3 et muni de supports convenablement disposés pour recevoir un certain nombre de châssis 2, superposés parallèlement en laissant entre eux un espace restreint mais suffisant pour

permettre la circulation d'un courant d'air. Les deux fonds 4 et 5 de ce chariot sont pleins et leurs bords latéraux se terminent par des saillies de recouvrement 6. Les matières à dessécher sont disposées sur des chariots constitués par des armatures 7 analogues à celles des chariots précédents, mais qui n'ont pas besoin d'être métalliques et dont les dimensions sont calculées de manière à permettre l'interposition d'un chariot 7 entre deux chariots 3, les espaces intercalaires se trouvant fermés en haut et en bas par les recouvrements 6.

On peut disposer ainsi un certain nombre de chariots en faisant alterner entre eux les chariots 7 et les chariots 3. Cet ensemble est enfermé dans une enceinte appropriée 8 pour permettre une circulation d'air dans le sens des flèches 9, 10, 11 de la figure 3 du dessin annexé, circulation qui active l'opération de la dessiccation. L'air arrivant dans le sens de la flèche 9 se dessèche d'abord en passant à travers le premier chariot 3, passe sur les matières à dessécher du chariot suivant 7 où il se sature d'humidité, se dessèche ensuite dans le second chariot 3 et ainsi de suite pour s'échapper finalement dans la direction des flèches 10 et 11.

L'appareil ci-dessus décrit permet donc une utilisation parfaite de la circulation d'air effectuée à l'intérieur de l'enceinte 8, le même air se desséchant et se saturant successivement pendant son parcours plus ou moins long et plus ou moins rapide à travers l'appareil suivant la nature des matières à traiter.

Enfin, la disposition des chariots 3 permet de les déplacer facilement soit pour les conduire au four lorsque les châssis qu'ils supportent sont saturés d'humidité, soit pour les ramener dans l'enceinte 8 lorsque le chlorure de calcium des dits châssis a été régénéré.

Il importe de remarquer que la disposition des chariots 3 permet encore une application du procédé spécifié au début de la présente description, application dans laquelle on peut supprimer l'adjonction de matières inertes au chlorure de calcium. Ces matières, en effet, ont pour but d'exposer le chlorure de calcium au contact de l'atmosphère ambiante sous la forme d'une mince pellicule, ne pouvant, après hydratation, constituer la masse visqueuse et liquide qui présentait, au point de vue de la régénération, les inconvénients exposés précédemment. Or, si on remplace les châssis 1 par des cuvettes de même largeur et très plates, sur chacune desquelles on dispose une quantité relativement faible de chlorure de calcium, on conçoit que le nombre des cuvettes

pourra permettre de disposer à la fois d'une quantité de chlorure et d'une surface de contact de ce dernier avec l'air, suffisantes pour produire la dessiccation. On voit de plus, étant donnée la faible quantité de chlorure disposée sur chaque cuvette par rapport à la surface du fond de cette dernière, que le chlorure hydraté et visqueux ne se présentera plus sous la forme d'une masse liquide, dont la régénération donne lieu aux inconvénients exposés précédemment, mais seulement sous la forme d'une couche très mince de chlorure hydraté, qui s'étalera sur le fond de la cuvette et dont la régénération se fera au four comme dans le cas des châssis précédents.

L'emploi de ces cuvettes présente encore l'avantage de permettre, au moyen d'une circulation de vapeur surchauffée effectuée dans un double fond dont on peut munir les dites cuvettes, le chauffage de l'agent de dessiccation, chlorure de calcium pur ou imprégné dans une matière inerte, et par conséquent d'augmenter la puissance de la dessiccation.

La présente invention permet donc l'application industrielle du chlorure de calcium à la dessiccation dans tous les cas qui peuvent se présenter dans la pratique, et dans les cas les plus délicats comme, par exemple, dans la dessiccation des produits chimiques, des couleurs d'aniline, des poteries délicates, des légumes, des fruits et de toutes les matières alimentaires. Elle permet, en effet, d'enlever rapidement, avec précision et à une basse température, l'eau contenue dans les corps à dessécher, cette eau, une fois enlevée, pouvant alors être brusquement chassée sans inconvénient du chlorure de calcium en portant ce dernier, appliqué dans les conditions particulières énumérées ci-dessus, dans un four chauffé à plusieurs centaines de degrés.

Procédés pour fabriquer des composés d'azote

Par Hermann MEHNER

La préparation industrielle de certains composés de l'azote par le chauffage d'un mélange de charbon, d'alcali et d'azote élémentaire (air, gaz de gazogènes ou autres mélanges gazeux appropriés) présente, comme on le sait, des difficultés extrêmes. Celles-ci résultent des conditions mêmes dans lesquelles s'effectue l'opération, savoir : température élevée, réaction endothermique, atmosphère réductrice, nature alcaline du mélange réagissant, et prix élevé de ce mélange joint à son utilisation complète. C'est l'élimination autant que possible de ces difficultés

qui est le but principal du présent procédé perfectionné dont l'essentiel est comme suit :

Un four à cuve *i a b* (fig 1), rempli de charbon ou de coke, est alimenté de vent, c'est-à-dire d'air atmosphérique, en *c*, en même temps que du silicate alcalin fondu est introduit en *l*. Comme celui-ci absorbera dans le four la cendre provenant de la combustion du charbon et prendra ainsi le caractère d'un laitier alcalin, on peut le remplacer immédiatement par un laitier de ce genre ou par un laitier alcalino-terreux. Dans la zone *i* qui reçoit la majeure

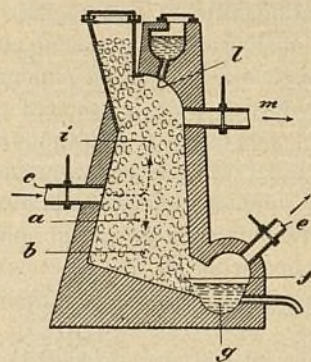
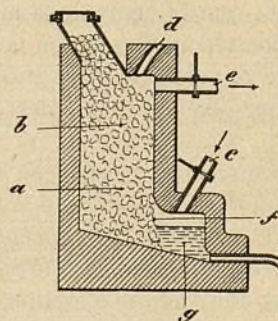


Fig. 2.

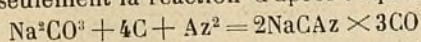


partie du vent, il y a combustion complète du charbon qui donc s'oxyde parfaitement en acide carbonique, et par suite le silicate alcalin est porté à une température très élevée ; il ruisselle en étant divisé par le charbon qu'il rencontre, à travers la zone *a* qui agit comme un gazogène Siemens court, n'étant soumise qu'à l'action d'un vent faible et produisant seulement de l'oxyde de carbone, dans la zone de réaction proprement dite *b*, tandis que les gaz de la combustion, riches en acide carbonique qui résultent dans la zone *i* s'en échappent en *m*. Dans la zone *b*, en atmosphère réductrice et avec compensation continue, par le passage du silicate alcalin incandescent formant véhicule de chaleur, de la chaleur absorbée par la réaction, il se produit des composés

du cyanogène qui sortent en *e* en mélange avec de l'oxyde de carbone et un peu d'azote en excès, tandis que le laitier encore chaud se sépare du coke en *f*, se rassemble en *g* et est ramené dans le four en *l*. Pour éviter l'épuisement du silicate alcalin en alcali, on y ajoute avant son retour dans le four une quantité convenable de matière alcaline ou alcalino-terreuse appropriée, par exemple du carbonate de soude.

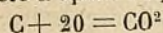
Les avantages de ce nouveau mode opératoire comparativement à ceux qui sont connus sont faciles à saisir. Ainsi qu'on le sait, dans la préparation des composés du cyanogène, la grosse difficulté réside dans le chauffage. Pour des raisons chimiques, c'est-à-dire à cause de l'action dissolvante de la masse alcaline sur les parois du vase, il est impossible de chauffer cette masse dans des cornues ou autres récipients quelconques, et, d'autre part, pour des raisons physiques, le chauffage dans le fourneau à cuve n'est pas réalisable.

Non seulement la réaction d'après l'équation :



exige une température très élevée, mais elle exige en outre une très grande quantité de chaleur. La réaction est fortement endothermique ; elle absorbe 134.800 calories admettant que l'état initial et l'état final soient froids ; pour l'état chaud, il en faut encore beaucoup plus, puisque les 300 entraînent 20,6 calories pour chaque degré de température avec lequel ils sortent du four.

On aura une idée de ce que présentent techniquement les 135.000 calories si l'on remarque que la combustion complète d'après l'équation :



ne dégage que 97.000 calories.

Pour l'apport de la grande quantité de chaleur consommée, il est impossible d'avoir recours à la combustion ordinaire du charbon en acide carbonique, car le cyanure formé serait décomposé par CO_2 . Mais un feu complètement réducteur, c'est-à-dire une combustion avec formation exclusive de CO , est également inapplicable, parce que, pour l'équation $\text{C} + \text{O} = \text{CO}$ il n'y a qu'un dégagement de 29.000 calories. En plus, les gaz d'échappement entraînent hors du four 49,8 calories pour chaque degré d'échauffement, de sorte que, pour 1.450° C. environ, le four ne serait plus du tout chauffé. Si l'on tient compte de ce qu'il faut chauffer les 3CO qui se dégagent du carbonate alcalin lors de la formation du cyanure, et compenser la chaleur entraînée par le cyanure et le laitier résultant de la combustion du

charbon, ainsi que la chaleur perdue par le rayonnement inévitable, on en conclut que l'effet de chauffage sera déjà nul à une température beaucoup inférieure à 1.450° C. On voit donc que le problème de la production industrielle des cyanures est une question de chauffage.

Ce chauffage, à effectuer dans des conditions si contradictoires et qui ne peut être produit avec avantage même par voie électrique, est réalisable sans aucune difficulté par le nouveau procédé. Ici, la chambre de réaction étant chauffée au moyen d'un laitier alcalin porté à l'incandescence laitier ayant la chaleur spécifique 0,3 et le poids spécifique 3, chaque litre de ce silicate alcalin et ferrugineux qui s'écoule à travers cette chambre y apporte 0,9 calories pour chacun des degrés dont sa température dépasse celle de la chambre. Un courant de laitier d'environ deux litres seulement par seconde est l'équivalent d'un four électrique de 1.000 H. P. Et ici, la chaleur est beaucoup moins coûteuse que si elle était fournie électriquement ; elle est même moins coûteuse que celle prise aux régénérateurs.

Un autre avantage du nouveau mode opératoire est la durabilité des appareils. Le courant de laitier alcalin est conduit sur la partie centrale du charbon, ce qui fait qu'il traversera ce dernier en s'élargissant très graduellement de façon que s'il y a contact ce ne sera qu'à la partie inférieure de la paroi. Aux quelques endroits où le contact avec l'agent alcalin est inévitable, comme au fond et à l'entrée, on peut employer des garnitures en charbon et des formes à laitier refroidies. Comme le véhicule de la chaleur sur son passage se tient pour la majeure partie à distance de la paroi du four, celle-ci reste relativement froide, tandis qu'elle est chauffée comme tout le reste aussi bien dans le cas du chauffage par des gaz chauds que dans le cas du chauffage électrique.

Le procédé présente encore cet avantage que le contact intime nécessaire du charbon avec l'alcali sur une grande surface, que l'on a essayé d'obtenir jusqu'ici par les procédés coûteux de mouture ou mélange souvent suivis d'un moulage en briquettes et d'une cuisson, se produit par la grande surface qu'acquiert le liquide incandescent en traversant le charbon, surface qui se renouvelle continuellement.

De plus, la quantité de chaleur nécessaire sous le rapport chimique est moindre dans le procédé perfectionné que dans les procédés connus ; en effet, la réaction est moins endothermique dans le cas où l'on chauffe au moyen d'un laitier de silicate en fusion (ou des sels de propriétés équivalentes), bien

que l'on produise le même cyanure au moyen des mêmes réactifs ; carbonate de soude, charbon, azote. Cet avantage résulte du fait que c'est déjà dans la zone d'oxydation que s'effectue la décomposition du carbonate de soude et que la molécule séparée CO^2 est fait échapper du four sans pouvoir pénétrer dans la zone de réaction où, à la température élevée, elle serait réduite, par le charbon en CO avec perte de 40.000 calories et de charbon, l'oxyde de sodium formé dans la zone d'oxydation étant retenu par le laitier qui en devient plus basique et alors dégage des vapeurs de sodium dans la zone de réaction. Comme, en pratique, on part du carbonate alcalin et on récupère toujours du carbonate quand les composés du cyanogène sont transformés en ammoniacque par la vapeur d'eau, la décomposition susindiquée du carbonate dans la zone d'oxydation est de grande importance. L'économie dépasse jusqu'à 40 0/0 de la chaleur employée.

De même que la quantité de chaleur, la température de la réaction est abaissée par le procédé. La diminution de l'endothermie permet déjà de s'en rendre compte pour des raisons de chimie physique. Mais il intervient encore une autre cause. Le silicate alcalin en fusion ignée ou autre liquide de chauffage en circulation absorbe la cendre de charbon et contient par suite toujours du fer sous forme d'oxyde. Or, ce fer oxydé est réduit à l'état de fer métallique dans la zone *a* (pratiquement sans dépense, car à la chaleur de réduction correspond une même chaleur d'oxydation en *i*) et, comme on le sait, ce fer métallique facilite extraordinairement la combinaison de l'azote, en agissant dans la zone de la réaction comme substance catalytique.

La figure 2 représente un autre appareil servant pour la réalisation du nouveau procédé.

a b est un four à cuve ; *a* sert de gazogène et reçoit de l'air ou un autre gaz contenant de l'azote élémentaire par *c*, avantageusement de l'air ou du gaz chauds ; *b* est la chambre de réaction qui reçoit de *d* le laitier incandescent, formant véhicule de la chaleur ; elle est chargée de coke assez finement concassé.

Le laitier après avoir traversé le coke s'en sépare en *f* et va s'échapper par *g* ; les composés du cyanogène, produits de la réaction, sortent en *e* avec les gaz d'échappement.

Le laitier sorti en *g* est recueilli, additionné d'alcali, par exemple de carbonate de soude, réchauffé par des moyens convenables, et ramené à l'appareil en *d*.

Avec l'appareil de la figure 2 et l'emploi de gaz de gazogène, le procédé de préparation de composés de l'azote est réalisé dans des conditions qui permettent d'obtenir encore quelques avantages spéciaux. Pendant la circulation du laitier de chauffage il y a augmentation de ce dernier qui absorbe la scorie provenant de la combustion du charbon. Cette augmentation est plus faible dans le cas du chauffage avec des gaz de gazogène que dans celui du chauffage direct au charbon. On peut encore la diminuer davantage en employant dans le même appareil la totalité de la cuve *a b* comme chambre de réaction, c'est-à-dire en effectuant en dehors de l'appareil le chauffage à l'incandescence de l'agent chauffeur, et en prenant à un gazogène spécial les gaz chargés de l'azote. Les gaz sortent alors du four à l'état plus riche par suite de la perte de l'azote et peuvent être employés ailleurs. Ces gaz auront une très grande valeur si, pour charger le four, on se sert du charbon au lieu du coke, ce qui peut se faire sans notablement augmenter la chaleur à appliquer. C'est surtout dans le cas où l'excès d'azote est seulement faible que l'on obtiendra de cette manière des gaz dont la valeur comme combustible est beaucoup supérieure à celle du gaz à l'eau. D'ailleurs les frais de revient de ces gaz sont déjà couverts par le procédé de préparation des composés de l'azote.

Le procédé ci-dessus décrit de préparation de composés du cyanogène n'est pas indispensablement lié à l'emploi de laitiers alcalins portés à l'incandescence. On peut aussi le réaliser au moyen de métaux en fusion ignée, par exemple de fer, appliqués de la même manière, pourvu que l'on fournisse d'une autre manière l'alcali nécessaire, par exemple, en l'introduisant en l'ensemble avec le jet de fer. Dans ces métaux, la chaleur est encore beaucoup plus concentrée que dans le laitier ; tandis que ce dernier transmettra seulement dix-huit mille fois plus de chaleur que les corps gazeux, le fer par exemple en transmettra trente-neuf mille fois plus.

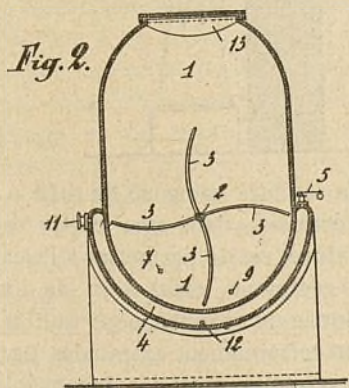
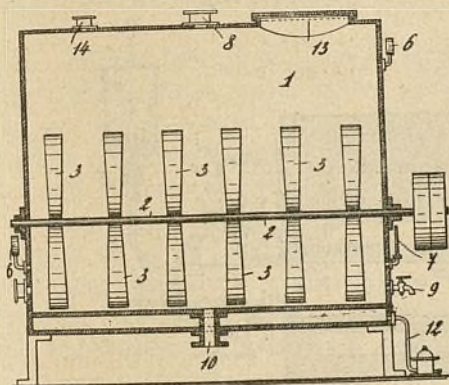
Il faut encore remarquer que le procédé décrit, bien qu'il ait pour but avant tout la formation bien connue des cyanures, donne aussi naissance à d'autres composés, en partie encore imparfaitement connus, qui sous le rapport scientifique ne peuvent peut-être pas tous être classés parmi les composés du cyanogène. C'est pourquoi les produits plus ou moins impurs obtenus par le procédé sont désignés sous le nom de « composés de l'azote ».

Procédé de décoloration des huiles et graisses

Par DE BRUYN

La présente invention a pour objet un procédé de décoloration des huiles et graisses d'origine végétale et animale.

Dans les procédés de ce genre, en usage jusqu'à ce jour, pour donner aux huiles et aux graisses un meilleur aspect et leur enlever les mauvais goûts et odeurs, on emploie généralement le noir animal, la terre à foulon, l'hydrosilicate et d'autres poudres décolorantes et l'on soumet les corps à traiter, en présence des agents décolorants, à un battage ou malaxage effectué à l'air libre dans des appareils de formes et de capacités diverses.



Ces procédés présentent tous l'inconvénient de provoquer l'oxydation et par suite le rancissement rapide des corps gras traités; de plus les matières employées n'étant pas absolument sèches, en raison de leur hygroscopicité naturelle, agissent peu, de telle sorte que le travail est peu efficace et ne donne que des résultats imparfaits et très irréguliers.

Le procédé, objet de la présente invention, a pour but d'éviter l'oxydation pendant l'opération de bat-

tage ou de malaxage des corps gras avec les produits décolorants et d'obtenir un meilleur blanchiment en enlevant toute humidité de la matière décolorante au sein des corps gras.

Ce procédé consiste essentiellement à opérer le malaxage ou battage dans le vide et à entretenir, dans l'appareil, une aspiration provoquant l'entraînement de l'humidité contenue dans les matières décolorantes.

Le dessin ci-joint montre, à titre d'exemple, un appareil convenable spécialement pour la réalisation du procédé objet de l'invention.

La figure 1 donne une coupe longitudinale de cet appareil et la figure 2 une coupe transversale.

Comme le montre le dessin l'appareil est constitué par un récipient 1, cylindrique et horizontal, hermétiquement clos et dans lequel est monté un arbre 2 portant un nombre variable de palettes 3. Ce récipient 1 est muni d'un double fond 4, permettant le chauffage à la vapeur, et des appareils de sûreté usuels, par exemple d'une soupape de sûreté 5 pour le double fond servant au chauffage, d'un indicateur de vide 6, d'une tubulure pour thermomètre 7, d'un tuyau de chargement 8, d'un robinet de prise d'essai 9, d'une tubulure de vidange 10, d'un tuyau d'amenée de vapeur 11 pour le chauffage et d'un tuyau 12 de sortie de l'eau condensée. Ce récipient est pourvu, en outre, d'un trou d'homme 13 et d'une tubulure 14 permettant de le raccorder à une pompe à air.

L'opération s'effectue de la manière suivante :

On commence par introduire dans le récipient 1 les matières décolorantes nécessaires; on referme ensuite soigneusement le récipient 1 et on y fait le vide au moyen de la pompe raccordée à la tubulure 14. Lorsque le vide est à peu près parfait, on ouvre le robinet d'amenée du corps gras à décolorer qui se trouve emmagasiné dans un réservoir quelconque. Lorsque la quantité de corps gras que l'appareil peut contenir y a été introduite on interrompt la communication avec le réservoir et on met en marche l'agitateur constitué par les palettes 3. On chauffe simultanément au moyen de vapeur introduite dans la chambre de chauffage 4. Après avoir effectué le mélange pendant un certain temps, variable suivant la nature des corps gras, et après avoir maintenu ce mélange à une température convenable, variable également avec les diverses qualités de corps gras, on constate par une prise d'essai effectuée au robinet 9 que le résultat est atteint. On laisse alors rentrer l'air dans le récipient 1, on arrête

l'agitateur et on laisse s'écouler le liquide traité par le tuyau 10 en communication avec une pompe qui envoie le tout à un filtre-presse. Au sortir de ce dernier appareil, le corps gras filtré est parfaitement décoloré.

La quantité de produit décolorant à employer est naturellement variable suivant la qualité et la nature du corps gras traité, tout comme dans les procédés ordinaires.

Procédé et appareil pour la fabrication des cyanures.

Par MM. JOSEPH WILSON SWAN et JAMES ALFRED KENDALL

Cette invention a pour objet des perfectionnements à la fabrication des cyanures. Ces perfectionnements se rapportent aux appareils dans lesquels la matière

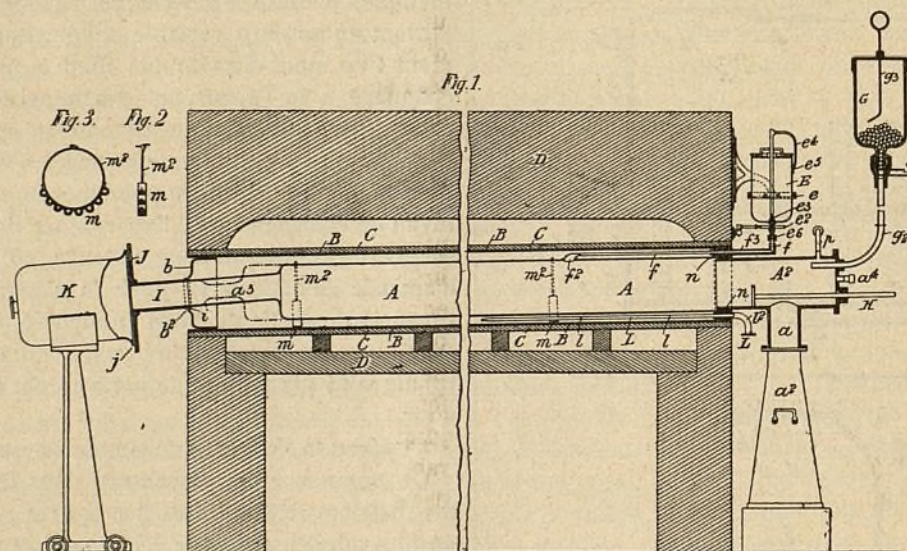
première est traitée dans des récipients en nickel ou en cobalt, entourés d'une chemise où circule de l'hydrogène.

Le but de cette invention est de former un appareil plus résistant que ceux précédemment employés, et qui permette d'opérer d'une façon plus rapide et plus efficace.

Aux dessins annexés :

La figure 1 représente la coupe longitudinale d'un appareil conforme à l'invention. Les fig. 2 et 3 représentent un détail.

A est un récipient en nickel ou en cobalt dans lequel s'opère la réaction destinée à produire le cyanure, et B est l'enveloppe extérieure qui peut être en terre réfractaire, ou en nickel, cobalt, fer affiné, recouvert d'un revêtement C en terre réfractaire;



le tout est encastré dans une maçonnerie D dans laquelle se trouve la source de chaleur. E est un récipient d'où l'alcali caustique fondu employé s'écoule dans le récipient A. Le récipient E est supporté par un collier *e* et est chauffé par une couronne de becs de gaz *e*²; il est muni d'une valve rotative *e*³, dans laquelle est pratiqué un canal qui, suivant la position de la valve, ouvre, ferme et règle une ouverture percée dans le fond du récipient E et conduisant à un tube en nickel ou en cobalt *f* se prolongeant dans l'espace réservé à l'hydrogène, compris entre le récipient A et la chemise B, et soudé d'une manière autogène à une ouverture du récipient A pratiquée dans une partie exposée pendant l'opération à une haute température.

*f*³ est un tube en acier ou en autre matière convenable, destiné à protéger la partie extérieure du tube *f*.

Le but de la soudure autogène du tube à une ouverture du récipient, dans une partie soumise à haute température, est de permettre à l'alcali de pénétrer dans le récipient, assez loin de l'extrémité opposée à la sortie du cyanure, pour que les vapeurs alcalines soient certainement entraînées par le courant d'azote; on évite ainsi les inconvénients des anciens appareils, dans lesquels l'alcali est exposé à revenir en arrière le long de l'extérieur du tube par lequel il est introduit dans la cornue, ce qui cause des perturbations dans la marche de l'appareil par accumulation et adhérence à l'extrémité du tube.

Dans le présent dispositif, l'alcali ne peut pas revenir en arrière, car l'hydrogène entourant le récipient agit sur le nickel de façon à empêcher l'alcali d'adhérer sur lui à haute température. La tige de la

valve e^3 peut être munie d'une pointe e^4 se déplaçant le long d'une graduation e^5 . Le récipient E est en nickel ou en toute matière non attaquant par l'alcali caustique fondu; ce récipient est relié au tube / par une bague de serrage e^6 de façon à permettre la séparation facile du récipient E.

G est un récipient destiné à contenir le carbonate alcalin employé dans le procédé, ce carbonate, sous forme de boules par exemple, tombe par un orifice pratiqué dans le fond du récipient G; il passe à des intervalles de temps voulus à travers une valve double g (permettant de débiter des quantités constantes de carbonate alcalin) et tombe par un tube g^2 d'une longueur suffisante pour permettre aux boules d'acquies une vitesse suffisante pour être projetées à une certaine distance à l'intérieur du réservoir A. Une tige g^3 peut être employée pour remuer le carbonate.

Au lieu d'un long tube g^2 , on peut se servir d'un tube court, mais dans ce cas les boules seront projetées au moyen d'un ressort.

Lorsque le carbonate de potasse est ainsi projeté dans une partie fortement chauffée du récipient, il ne peut s'accumuler sur la paroi du récipient, mais il est forcément chassé en avant sur le charbon chauffé. Le charbon employé peut être introduit par un procédé analogue (sauf que la valve de décharge n'a pas la même importance que dans le cas du carbonate alcalin), ou de toute autre façon.

H est un râteau permettant de pousser les matières dans le récipient A ou d'extraire, par l'ouverture a , les résidus que l'on recueille dans le réservoir a^2 .

L'appareil comporte un prolongement de la cornue, consistant en un tuyau incliné s'étendant au delà de l'enveloppe à hydrogène. Dans la fabrication du cyanure de potassium (le plus employé dans le commerce), ce tuyau incliné est tout en nickel, mais on a remarqué que l'extrémité de ce tuyau rougit très rapidement et devient ainsi perméable au cyanure fondu qui s'écoule par le tuyau; le cyanure s'échappe et peut venir en contact avec la maçonnerie du fourneau qu'il détériore. On évite cet inconvénient de la façon suivante :

A l'extrémité antérieure du récipient A est disposé un prolongement a^3 en nickel ou en cobalt, auquel est soudé un tube I en acier ou en acier nickelé. Le joint i est placé exactement à la partie extrême de l'enveloppe, et de façon que pendant l'opération il est porté au rouge et protégé par l'hydrogène qui circule dans la chemise, l'extrémité antérieure de cette chemise étant fermée (sauf un ori-

fice pour la sortie de l'hydrogène) par une pièce b en nickel ou en cobalt. Cet orifice peut avoir la forme d'un anneau b^2 où brûle l'hydrogène qui s'échappe par l'orifice.

Au moyen de ce dispositif, tout le nickel ou le cobalt du prolongement peut être maintenu au rouge et protégé ainsi par l'hydrogène, de telle sorte que le nickel ou le cobalt ne peut se détériorer.

Le métal du tube I n'est pas altéré comme l'était le nickel employé dans le premier dispositif.

L'extrémité du récipient intérieur A peut se prolonger plus près de l'extrémité de la chemise B et présenter alors la forme indiquée en traits mixtes sur la fig. 1. A l'extrémité du tube I on peut visser un plateau J, au bas duquel le cyanure formé s'écoule et tombe en j dans un récipient. K est une boîte que l'on peut placer à côté du plateau J pour empêcher une entrée d'air excessive: cette boîte est munie d'une ouverture pour l'échappement du gaz. Le plateau empêche le retour en arrière du cyanure le long de l'extérieur du tube en acier. Ce plateau constitue avec la boîte K une chambre que l'on peut former ou enlever très rapidement.

Si le cyanure chauffé s'écoule à l'extrémité du tube pendant que l'air y a un libre accès, il est exposé à brûler et à s'oxyder partiellement en se transformant en carbonate, mais, en plaçant la boîte K en avant du plateau, on empêche l'inflammation du cyanure. Cette disposition du plateau et de la boîte est bien préférable à l'emploi du récipient dont on faisait usage jusqu'ici, car le plateau reçoit une quantité considérable de chaleur du fourneau et empêche le cyanure de se solidifier à l'extrémité du tube.

La pièce b est recouverte extérieurement d'un revêtement en terre réfractaire ou autre matière protectrice. L est un tube en nickel ou en cobalt, par lequel l'hydrogène est admis dans l'intérieur de la chemise B. Ce tube L ouvert à son extrémité s'étend à quelque distance dans l'intérieur de la chemise et est muni d'orifices l disposés à certains intervalles de façon que l'hydrogène soit convenablement distribué dans la chemise.

Le récipient A repose sur des supports représentés en détail dans les fig. 2 et 3. Ces supports consistent en bandes ondulées m en nickel ou en cobalt, maintenues sur le récipient A au moyen de fils métalliques m^2 fixés solidement aux bandes m . Ces bandes m peuvent être recouvertes d'une pâte de magnésie humectée d'eau pour empêcher l'adhérence à l'enveloppe B aux hautes températures. L'extrémité A^2 du récipient A, est de préférence en fer nickelé et s'a-

dapte exactement à l'extrémité du récipient A, mais de façon à pouvoir être enlevée facilement, *n* est un remplissage en matière réfractaire interposé entre le récipient A et l'enveloppe B. *p* est le conduit servant à l'introduction de l'azote, ou d'un gaz équivalent (tel que l'ammoniac) employé dans ce procédé. *a* est un regard à travers lequel on peut voir l'intérieur du récipient A.

REVUE

DES PÉRIODIQUES FRANÇAIS & ÉTRANGERS

L'essai à l'alcali et la qualité de pétrole, par K. CHARITSCHKOW (*Westn. shirow. weschtsch.*, 1904, 35).

Au Ve Congrès de chimie appliqué de Berlin, Bergner a fait une communication sur le rapport de la qualité d'un pétrole avec les résultats fournis par l'essai à l'alcali. Il a constaté qu'un pétrole reconnu irréprochable à cet essai brûlait mal et vice versa.

Bergner a reconnu que tout pétrole qui a été longtemps exposé à l'action de la lumière et de l'air, ne peut satisfaire l'essai à l'alcali.

Par des essais, l'auteur a reçu la confirmation que le pétrole étendu sur une grande surface, subit déjà une oxydation au bout de 3 jours, ce qui est un fait connu. Si on rencontre un pareil pétrole, cela peut provenir d'une imparfaite conservation, attribuable à des fûts ayant déjà été en service.

En ce qui concerne l'influence du magasinage, on a essayé à Charkow 7 échantillons, dont 1 seul a été reconnu imparfait, ce qui ne peut être attribuée qu'à un manque de soins dans la conservation, tous ces produits ayant été essayés à l'usine avant l'expédition. De plus, le degré d'inflammabilité élevé, prouve que les échantillons de pétrole ont été exportés depuis déjà longtemps de Bakou.

Détermination du beurre de coco dans le beurre, par E. POLENSKE (*Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genussm.*, 1904, 273).

Le procédé repose sur la détermination titrimétrique des acides gras volatils et insolubles dans l'eau, dont la teneur présente une certaine relation avec l'indice de Meissl du beurre pur.

On opère de la manière suivante : on saponifie 5 gr. du beurre à essayer, bien limpide, dans une fiole de 300 cc. avec 2 cc. de lessive de soude à 50 0/0 et 20 gr. glycérine, dissout le savon dans 90 cc. d'eau bouillie et distille après addition de 50 cc. d'acide sulfurique étendu (25 cc. SO_4H_2 p. 1.000 cc.) et d'une pincée de ponce en

grains, de manière à recueillir 110 cc. dans l'espace de 19 à 21 minutes. On laisse refroidir le distillat par immersion dans l'eau froide, en agitant l'éprouvette de manière à réunir les acides à la surface. Si ces acides sont constitués par des gouttes huileuses, claires, c'est que le beurre contient du beurre de coco. On filtre le distillat sur un filtre sans plis et titre à la manière habituelle. On lave le filtre trois fois avec 15 cc. d'eau chaque fois, en se servant de l'eau qui a servi au lavage du réfrigérant et de l'éprouvette graduée, et puis trois fois avec 15 cc. d'alcool à 90° bien neutre. On titre alors les acides dissous dans l'alcool avec de l'alcali $\frac{N}{10}$. En

cas de beurre pur on en emploierait 1,5 à 3 cc. et avec le beurre de coco 16,8 à 17, 8 cc. Le chiffre ainsi obtenu est désigné par l'auteur sous le nom : « Nouvel indice de beurre ». Par l'addition de beurre de coco cet indice est élevé, tandis que l'indice de Meissl est abaissé.

L'augmentation de ce nouvel indice est de 0,1 par chaque pour cent de beurre de coco en présence.

Détermination du soufre dans le carbure de calcium, par H. J. LIDHOLM (*Zeitschr. ang. chemie*, 1904, 558).

L'auteur fond du carbure de calcium pulvérisé avec 5 parties de carbonate potassico-sodique chimiquement pur et 2 p. de chlorure d'ammonium anhydre, chimiquement pur ; la fusion se fait facilement et le carbure de calcium est décomposé avec séparation de charbon. Le soufre qui se trouve dans le carbure à l'état de sulfure, n'est pas oxydé et si une faible partie se trouvait oxydée par l'oxygène de l'air, le charbon qui se sépare à l'état très divisé le réduisait à nouveau à l'état de sulfure. Le produit de fusion traité par les acides, dégage le soufre contenu, sous forme d'hydrogène sulfuré ; ce dernier est alors transformé par oxydation au moyen d'eau bromée ou d'eau oxygénée en acide sulfurique, qu'on dose à l'état de sulfate de baryum, ou ce que l'auteur préfère comme étant plus rapide, par la méthode de Schültze, par précipitation de l'hydrogène sulfuré comme sulfure de cadmium et pesée sous forme d'oxyde de cuivre. L'auteur décrit le procédé en détail et l'appareil qu'il propose pour son exécution.

Contribution à l'essai de l'huile de lin, par G. FENDLER (*D. Ph. Ges. Ber.*, 1904, 149).

Lors d'une expertise d'huile de lin au point de vue de sa pureté, il s'est agi de résoudre les questions suivantes :

- 1) Si par autooxydation la teneur de l'huile de lin en insaponifiable se trouve élevée ;
- 2) Si une huile de lin contenant plus de 2 p. 0/0 d'insaponifiable, peut encore être considérée comme non fraudée ;
- 3) Si une huile de lin obtenue par extraction, présente

une teneur en insaponifiable inférieure à l'huile obtenue par pression ;

4) S'il est possible de caractériser avec certitude de petites quantités d'huile minérale dans l'huile de lin.

Les essais très complets de l'auteur l'ont conduit aux conclusions suivantes :

1) Par autooxydation ou insufflation d'air ou par cuisson à l'état de vernis, la teneur en insaponifiable, n'est pas augmentée ;

2) La teneur de l'huile de lin en insaponifiable, n'excède pas 2 p. 0/0 ;

3) Pour la détermination exacte de l'insaponifiable, une double saponification est nécessaire. Une seule saponification fournit des valeurs sensiblement trop élevées ;

4) L'huile de lin de pression ne contient pas plus d'insaponifiable que l'huile d'extraction ;

5) Pour la recherche de petites quantités d'huile minérale dans l'huile de lin, on détermine l'indice d'iode, de l'insaponifiable, sa consistance, ainsi que sa solubilité dans l'alcool à 90° à chaud. L'huile minérale, comme constituant de l'insaponifiable, est considérée comme n'absorbant pas d'iode. De plus comme l'insaponifiable de l'huile de lin présente d'habitude une consistance solide et est soluble à chaud dans l'alcool à 90°, tandis que l'huile minérale est fluide et peu soluble dans l'alcool, on voit que ce caractère distinctif est également caractéristique.

Phosphatine Fallière, par AUFRECHT (*Pharm. Zeit.*, 1904, 336).

La phosphatine Fallière soumise à l'analyse, a été trouvée constituée par du cacao débarrassé de sa substance grasse, d'amidon, de sucre et de phosphate de chaux dans la proportion de 1,20 p. 0/0.

De l'emploi du poussier d'anthracite pour la fabrication du gaz, par GARDNER SANDERSON (*Eng. and Mining Journal*, 1904, 563).

L'auteur démontre qu'une installation pour produire du gaz pour force motrice, coûte seulement 1/5 d'une installation de chaudière à vapeur et qu'outre économie en combustible, les autres frais, tels maint-d'œuvre, réparations, etc., sont notablement inférieurs. Les diverses installations donnent avec l'anthracite divers gaz. L'auteur indique la composition du gaz obtenu :

1) Avec de l'anthracite anglais dans une installation Dawson ;

2) Anthracite de Pensylvanie dans une installation de Taylor ;

3) Poussier d'anthracite dans une installation Sanderson :

	I	II	III
Hydrogène	48,73	4,51	49,85
Méthane	0,62	1,79	0,66
Oxyde de carbone	25,07	25,38	28,80
Acide carbonique	6,57	4,02	3,80
Azote	48,98	64,04	46,49

En comparant le prix d'une installation pour produire le gaz moteur d'après Sanderson et de celle d'une chaudière à vapeur, le prix de revient d'un cheval pendant un an serait dans le premier cas 28,64 marks et 88,88 marks dans le second cas (1 mark = environ 1 fr. 25).

Nouvel appareil pour produire de l'ozone, par W. ELWORTHY (*Elektrochem. Zeitschr.*, 1901, 14, 1).

L'air est envoyé à travers des tubes en verre, à l'intérieur desquels se trouvent des spirales en aluminium, constituant les électrodes, alimentées par un courant alternatif d'une tension de 11.000 à 12.000 volts. Comme d'autre part deux tubes sont toujours disposés concentriquement, l'air | ozoné dans le tube extérieur doit repasser par le tube intérieur.

On peut par conséquent régler la vitesse du courant d'air assez grande pour qu'un refroidissement par un courant d'eau ne soit nécessaire qu'au cas où on désire obtenir une forte ozonation, lorsque l'air doit traverser plusieurs de ces appareils. Un appareil de 10 doubles tubes comme ci-dessus, fournit par kilowatt-heure 60 à 70 gr. d'ozone, à une concentration de 0 gr. 4 à 0 gr. 5 d'ozone par mètre cube d'air.

Préparation électrolytique de l'iodoforme avec l'acétone, par J. E. TEEPLE (*Journ. am. chem. Soc.*, 1904, 170).

Comme cellule électrolytique, l'auteur se sert d'un cristallisoir assez profond. Une feuille de platine de 4 décim. carrés a été disposée dans le fond de la capsule comme anode ; un fil de platine servant de cathode était immergé juste au-dessous du niveau. Un agitateur commandé par un petit moteur maintenait l'électrolyte en agitation. La cellule était placée dans un bain et la température était habituellement maintenue à 25° ou au-dessous. La solution électrolysée était constituée par 25 à 30 gr. d'iodure de potassium, 200 à 250 cc. d'eau et 2 cc. d'acétone. L'intensité du courant à l'anode était de 4 à 6 ampères par décimètre carré, la tension de 3 à 12 volts, variant suivant la concentration et la température de l'électrolyte, et l'intensité du courant à l'anode. Un voltmètre et ammètre étaient intercalés dans le circuit. Pour obtenir un bon rendement, il faut neutraliser l'alcali caustique à fur et mesure de sa formation. L'auteur a utilisé dans ce but l'acide carbonique, l'acide chlorhydrique, l'acide iodhydrique et l'iode. C'est ce dernier qui convient le mieux. Pour la préparation électrolytique de l'iodoforme avec l'acétone, il faut tenir compte des facteurs suivants : éviter un excès d'alcali, une élévation trop grande de la température qui provoquerait la formation d'iodate de potassium, agiter constamment de manière que la solution étendue d'iode, engendrée à l'anode, puisse toujours réagir sur la solution étendue de potasse caustique engendrée à la cathode. Il faut en outre avoir un courant d'une relative

vement faible intensité à l'anode, pour empêcher la formation de l'iodate et une forte intensité à la cathode pour empêcher la réduction de l'hypoiodite formé.

Production des chlorures de carbone avec silicium comme sous-produit, par J. MACHALSKE (*Electro-chemist and Metallurgist*, 1904, 635).

Trois fours sont montés en batterie, et en communication par des conduites ; les vapeurs engendrées dans l'un pouvant être ainsi dans le suivant.

Le premier A est chargé avec 8 parties de sable siliceux et 4 p. de sel marin. Le chlorure de silicium produit pénètre à la partie supérieure d'un second four B où il se mélange avec les vapeurs de sulfure de carbone, obtenues en traitant par l'arc un mélange de soufre et de coke.

Enfin dans le troisième four, les vapeurs de sulfure de carbone et de chlorure de silicium, sont portées électriquement à une température suffisante, pour qu'il y ait double décomposition avec formation de tétrachlorure de carbone volatil et de sulfure de silicium, qu'on soutire par la partie inférieure et qu'on renvoie dans le four du milieu B, ou mélange au coke, il donnera du sulfure de carbone qui va recevoir et du silicium métallique qu'on soutire. On évite ainsi l'emploi du soufre.

Fabrication du nickel au four électrique, par H. BELKER (*Electro-chemical industry*, 1904, 114).

Les minerais de Calédonie ont en moyenne une teneur de 9 à 17 0/0 en protoxyde de nickel, 41 à 46 en silice, en peroxyde de fer, 1 à 7 en alumine, 6 à 9 en magnésie et 8 à 16 en eau.

Les minerais de nickel contenant du fer, présentent le grave inconvénient de donner un alliage de fer et de nickel, dont il est pratiquement impossible, de retirer du nickel pur ; le même inconvénient subsiste au four électrique, aggravé de la présence de silicium et de carbone en plus. Heiberg proposa le traitement au four électrique d'un mélange d'oxyde de fer, de nickel, de coke et de chaux, de façon à obtenir d'une part du ferro-nickel, pour fabriquer de l'acier au nickel, d'autre part du carbone de calcium comme sous-produit ; mais cette technique n'est pas applicable aux minerais de Calédonie, par suite de leur forte teneur en silice.

Le meilleur procédé de traitement électrique des minerais de nickel serait de les traiter par lixiviation, précipiter l'oxyde de nickel seul dans les liqueurs obtenues et de réduire cet oxyde au four, par le carbone. La difficulté réside alors à obtenir du nickel exempt autant que possible de carbone. Pour cela Siemens et Halske, séparent les électrodes en charbon du contact du nickel fondu par une couche de scorie fluide de magnésie avec du spathfluor.

De tout cela il résulte que le four électrique, ne convient guère à la métallurgie du nickel.

Analyse du nickel industriel, par A. HOLLARD (*Bull. S. Ch.*, 1903, 1073).

Dissoudre 5 gr. de métal dans 25 cc. d'acide azotique auquel on ajoute son volume d'eau, puis évaporer et traiter par de l'acide sulfurique, neutraliser par de l'ammoniac, dont on ajoute un excès.

On électrolyse à 90°, la solution ainsi obtenue contenant le peroxyde de fer en suspension, et le dépôt obtenu est constitué surtout par du fer, silicium, aluminium. Le précipité filtré est dissous dans de l'acide sulfurique. Le dépôt obtenu sur la cathode est formé par le nickel, cuivre et cobalt ; on le pèse et le dissout dans de l'acide azotique, d'où le cuivre est déposé. On évapore la solution qui ne contient plus que le cobalt et le nickel, qu'on sépare au moyen du nitrite de potassium et après dissolution du précipité dans l'acide sulfurique, dose le cobalt électrolytiquement, après avoir rendu la solution ammoniacale. Le précipité formé pendant l'électrolyse a été dissous dans de l'acide sulfurique, la solution est d'abord traitée par de l'hydrogène sulfuré qui précipite l'arsenic et l'antimoine ; on ajoute, 5 gr. d'acide citrique, 25 à 30 cc. de solution d'acide sulfurique, et 25 cc. d'ammoniac à 22°, puis de l'acide sulfurique jusqu'à neutralité du liquide. On électrolyse pour déposer le fer vers 40° ; ce fer entraînant un peu de carbone et de platine est redissous et dosé volumétriquement. Il reste dans l'eau mise, l'aluminium que l'on précipite par de l'ammoniac et le chlorure d'ammonium ; la chaux est précipitée par l'oxalate, la magnésie est dosée à l'état d'arséniate, dans lequel on détermine l'arsenic par volumétrie ce qui donne indirectement le magnésium. Le soufre et le silicium sont dosés à part, dans une attaque de 5 à 10 gr. métal par de l'acide azotique, on évapore, la silice retient le soufre, aussi brûle-t-on le filtre avec du nitrate d'ammoniac pour obtenir son oxydation complète. La silice est fondue avec du carbonate de sodium et l'on opère comme d'habitude. Le filtrat renferme de l'acide sulfurique ; on l'ajoute au filtrat provenant de la première attaque et l'on a tout l'acide sulfurique. Il reste à déterminer l'antimoine et l'arsenic ; ce qu'on fait d'après les indications de l'auteur dans ses mémoires précédents.

Caractère distinctif des sels de cobalt et de nickel, par G. GUÉRIN (*Journ. pharm. chim.*, 1904, 139).

Les solutions de sel de cobalt précipitées par de la potasse en excès, puis additionnées d'une solution d'iode dans l'iodure de potassium à 2 0/0 jusqu'à coloration jaune, abandonnent le cobalt sous forme de précipité noir d'hydrate de sesquioxyde ; les sels solubles de nickel donnent dans les mêmes conditions un précipité verdâtre clair.

Les mêmes solutions de nickel ou de cobalt traitées par le ferrocyanure de potassium, donnent des précipités de ferrocyanure qui, traités de même, deviennent noirs avec les sels de cobalt, et restent verdâtres avec les sels de nickel.

Moyen de distinction d'une chaux grasse d'une chaux hydraulique, par E. LEDUC (*Ann. Ch. Anal.*, 1903, 414).

Agiter 1 gr. de produit avec 2 à 3 cc. d'eau sucrée à 10 0/0 et étendre d'eau à 100 cc., filtrer après 15 minutes. Verser de ce liquide jusqu'au premier trait d'un appareil spécial et ajouter de l'acide sulfurique jusqu'au second trait, puis une à deux gouttes de tournesol. Si, après agitation, il y a coloration rouge, c'est que le produit contient moins de 40 0/0 de chaux pure et il doit être considéré comme chaux hydraulique; si la couleur de la liqueur reste bleue, c'est qu'il y a plus de 40 0/0 de chaux et on est en présence d'une chaux grasse.

Dosage de petites quantités de soude caustique et de carbonate de sodium dans les savons, par P. HEERMANN (*Chem. Zeit.*, 1904, n° 28).

Suivant le degré d'alcalinité, dissoudre 5 à 10 gr. de savon dans environ 250 cc. d'eau distillée fraîchement bouillie et ajouter 10 à 15 cc. d'une solution de chlorure de baryum (300 gr. par litre parfaitement neutre ou neutralisée s'il y a lieu). Recueillir le savon barytique et titrer à l'acide décinormale en présence de phénolphthaleïne. Pour le dosage du carbonate, dissoudre le savon finement râpé et desséché, dans l'alcool absolu et faire passer un courant d'acide carbonique, jusqu'à transformation complète de la soude caustique en carbonate. Ce dernier, insoluble dans l'alcool absolu, se précipite, on le recueille sur un filtre, le lave à l'alcool absolu chaud et après l'avoir dissous dans l'eau, on le titre à l'acide décinormale en présence de méthylorange et obtient ainsi le carbonate de sodium + la soude caustique. On déduit la quantité de soude caustique trouvée par le procédé décrit en premier lieu, pour avoir la teneur en carbonate de sodium. En ce qui concerne la recherche qualitative d'alcali libre, l'auteur fait remarquer qu'en général le nitrate mercurique est beaucoup moins sensible que le chlorure mercurique.

Théorie de la formation du pétrole, par P. SABATIER et J. B. SENDERENS (d'après *Trans. Inst. Min. Eng.*, vol. XXIV).

Ces auteurs ont constaté que par l'action de l'hydrogène sur l'acétylène, en présence de nickel pulvérulent à la température de 200° C., on obtient par condensation un liquide présentant la composition chimique et les caractères physiques du pétrole américain. En dirigeant un rapide courant d'acétylène sur une colonne de nickel pulvérulent, chauffé à 200°, on obtient un liquide verdâtre présentant les caractères du pétrole du Caucase. Les auteurs ont conclu que les pétroles du type intermédiaire peuvent être obtenus en mélangeant l'acétylène à une proportion déterminée d'hydrogène, avant d'avoir atteint la température de l'incandescence.

De ces essais, les auteurs proposent la théorie suivante pour explication de la formation naturelle du pétrole. Ils admettent que dans la profondeur du sol, précipitent les métaux alcalins et alcalino-terreux à l'état métallique, ainsi que leurs carbures. Au contact de l'eau, il y a formation d'hydrogène et d'acétylène qui rencontrent à l'état très divisés des métaux, tels le nickel, le cobalt et le fer et les réactions de laboratoire se développant, donnent lieu à la formation du pétrole.

BREVETS D'INVENTION

SOMMAIRE DES BREVETS D'INVENTION LES PLUS RÉCEMMENT DÉLIVRÉS.

ALLEMAGNE

Produits et procédés chimiques.

- 137 255. — 5 juin 1901. — Wagner. — Substances fibreuses artificielles pour tissus multicolores.
- 135 739. — 27 septembre 1901. — Buchelen. — Préparation d'onguents stérilisés.
- 135 880. — 9 novembre 1900. — Kessler. — Diffusion continue des rognures de betteraves, bois de teinture, de tannage.
- 136 991. — 11 mai 1901. — Engelhorn. — Appareil à concentrer.
- 136 677. — 1^{er} octobre 1901. — Bizet. — Appareil à remplir les cartouches de gaz ou liquides sous pression.
- 136 871. — 14 janvier 1902. — Kaufmann. — Appareil à réaliser la concentration élevée de lessives spécifiquement lourdes.
- 137 121. — 20 avril 1901. — Silberstein. — Transformation des amines aromatiques acétylées en bases convenables.
- 137 206. — 9 novembre 1901. — Sthamer. — Hydrocellulose soufrée.
- 137 147. — 25 septembre 1901. — Farbenfabriken V. Bayer. — Préparation des acides indol sulfoniques.
- 137 033. — 11 septembre 1901. — Heinemann. — Préparation d'acide ellagique.
- 137 034. — 13 novembre 1901. — Heinemann. — Préparation d'acide ellagique.
- 137 074. — 9 mai 1901. — Badische Anilin Soda Fabrik. — Préparation de dérivés polychlorés exempts d'azote par les amidoanthraquinones.
- 137 783. — 16 octobre 1898. — Badische Anilin Soda Fabrik. — Préparation de tétrabromo-1.4¹-diamidoanthraquinone.
- 137 119. — 25 avril 1902. — Chemische Fabrik Griesheim Elektron. — Préparation d'acide pyrocatechine-monosulfonique.
- 137 584. — 23 novembre 1901. — Ruetgens. — Séparation du paracrésol du métacrésol.
- 137 956. — 25 août 1901. — G. Fur Anilinfabrikation. —

- Préparation d'éther 2-amido 4-chloro-5-nitrophénolméthylique.
- 137 078. — 19 septembre 1901. — Farbenfabriken V. Bayer. — Préparation d'acides alphyldoanthraquinonesulfoniques.
- 136 397. — 22 décembre 1901. — The British Cyanides. — Extraction du sulfocyanure d'ammonium du gaz de houille.
- 137 644. — 21 septembre 1901. — Fredriks. — Cheveux artificiels (en cellulose) à éclat réduit su degré voulu.
- 137 084. — 27 février 1902. — G. Fur Anilinfabrikation. — Préparation d'un produit soluble dans l'eau par le bromocoll.
- 137 597. — 14 décembre 1901. — Brosch. — Conservation des cadavres.
- 136 760. — 14 septembre 1901. — Voltz Weiss. — Boîte d'envoi et de mélange d'ingrédients chimiques.

Corps gras. Huiles. Vernis. Parfumerie. Savons.

- 135 018. — 18 février 1902. — Hausamann. — Machine à fondre les bougies, cierges.
- 136 487. — 27 novembre 1901. — Morison. — Appareil à séparer l'huile de l'eau d'alimentation des chaudières.
- 137 306. — 27 mars 1902. — Hertkorn. — Succédané d'huile de lin et vernis.
- 137 937. — 20 octobre 1901. — Kuchlich. — Masse pour peindre les navires.

ANGLETERRE

Produits et procédés chimiques.

- 17 924. — 7 septembre 1901. — Smith. — Arséniate d'eucalyptol.
- 18 037. — 10 septembre 1901. — Hodggon. — Broyeur à cylindres pour ingrédients chimiques.
- 18 248. — 12 septembre 1901. — Herdmann. — Substance à mauvaise conductrice de la chaleur.
- 20 889. — 18 octobre 1901. — Grote. — Ciment ou substance liante.
- 21 065. — 21 octobre 1901. — Mac Lay. — Revêtements mauvais conducteurs de la chaleur.
- 21 077. — 21 octobre 1901. — Farbenfabriken v. Meister Lucius. — Préparation de phénylamidoacétanitrile et de ses homologues.
- 21 191. — 22 octobre 1901. — Hess. — Appareil à liquéfier l'air.
- 21 172. — 22 octobre 1901. — Berrigau. — Machine centrifuge pour la séparation continue des liquides et des solides.
- 21 295. — 23 octobre 1901. — Rother. — Produits pharmaceutiques à base d'alcool.
- 21 314. — 24 octobre 1901. — Mason. — Fabrication d'alcali.

Corps gras. Huiles. Vernis. Parfumerie. Savons.

- 16 483. — 16 août 1901. — Rank. — Extraction de l'huile par filtres-presses.

- 16 622. — 19 août 1901. — Wilcox. — Flacon de parfumerie.
- 16 803. — 21 août 1901. — Stirling. — Appareil d'ascension pour l'huile dans les puits à huile.
- 17 988. — 9 septembre 1901. — Weygang. — Traitement des huiles et graisses pour savonneries.
- 21 229. — 23 octobre 1901. — Scammel. — Solidification des huiles.

ETATS-UNIS

Produits et procédés chimiques.

- 717 654. — 6 janvier 1903. — Arndt. — Appareil à analyser les gaz.
- 717 963. — 6 janvier 1903. — Bardolle. — Séparateur centrifuge.
- 718 209. — 13 janvier 1903. — Kirkaldy. — Appareil portatif à distiller.
- 718 340. — 13 janvier 1903. — Graul et Badische Anilin Soda Fabrik. — Fabrication des dérivés cyanométhyl des amides aromatiques.
- 718 537. — 13 janvier 1903. — Smith et Bowker. — Composition de bouillie bordelaise.
- 718 553. — 13 janvier 1903. — Varnig. — Procédé de fabrication d'un pigment blanc.
- 717 556. — 13 janvier 1903. — Varnig. — Fabrication de l'hydrogène sulfuré au moyen des gaz de fourneaux.
- 718 597. — 20 janvier 1904. — Bierich. — Fabrication de poudre de corne.
- 718 764. — 20 janvier 1904. — Hutchings. — Comptegouttes.
- 718 941. — 20 janvier 1904. — Wigmore. — Appareil pour distribuer les gaz sous pression.
- Corps gras. Huiles. Vernis. Parfumerie. Savons.**
- 717 699. — 6 janvier 1903. — Murdoch. — Appareil pour la fabrication de la colle.
- 717 700. — 6 janvier 1903. — Murdoch. — Fabrication de colle.
- 717 817. — 6 janvier 1903. — Crowell, Wanger et Wright. — Appareil distributeur de savon.
- 718 246. — 13 janvier 1903. — Gidson. — Alambic à térébenthine.
- 718 428. — 13 janvier 1903. — Conn. — Filtre à huile.

Avis. — L'Administration de la *Revue de chimie industrielle* fournit au prix de 2 fr. 50 une copie in-extenso (sans dessins) de chaque brevet mentionné dans ce numéro ou dans les numéros antérieurs. Le prix de la traduction des brevets étrangers est de 2 fr. 50 en sus.

Le directeur gérant : Bernard TIGNOL.

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