

REVUE DE CHIMIE INDUSTRIELLE

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

N° 476

TOME XV

AOÛT 1904

LE CAOUTCHOUC NATUREL

Au moment où de nombreux regards sont tournés vers les pays producteurs de caoutchouc, et où un grand nombre de chimistes partent vers ces pays pour y diriger l'extraction de cette gomme, nous croyons bon de rappeler quelles sont les propriétés du suc brut d'une part, du caoutchouc d'autre part, en donnant quelques considérations sur les méthodes de coagulation et sur l'analyse de la gomme naturelle.

A. — Propriétés physiques et chimiques du latex

1° *Couleur*. — Le latex, examiné au microscope, est un liquide incolore ou plutôt légèrement ambré et dans lequel flotte en suspension une quantité de globules sphériques qui constituent le caoutchouc et qui donnent au latex son apparence blanche. La coloration de ce liquide peut d'ailleurs, dans certaines circonstances définies se modifier d'une manière assez sensible et influer ainsi sur la coloration ultérieure du caoutchouc qui en provient. C'est ainsi qu'il est possible que pour certaines espèces d'arbres gummifères, le suc partant des tissus lactifères ait à traverser, pour arriver jusqu'à la partie extérieure de la plaie, un autre tissu contenant des suc colorés : dans ce cas la coloration du latex ainsi que de sa

partie gommeuse se trouvera sensiblement modifiée.

2° *Odeur*. — Le latex frais est inodore. Mais, abandonné à lui-même il prend rapidement, sous l'influence de l'oxygène de l'air, une légère odeur de méthylamine qui se retrouvera dans le caoutchouc préparé avec ce suc s'il n'a été stérilisé par l'opération de l'enfumage.

3° *Saveur*. — La saveur du latex à l'état frais est peu accentuée, plutôt agréable et sucrée que répugnante et amère ; mais la saveur aussi bien que l'odeur se modifient rapidement au contact de l'air.

4° *Densité*. — En règle générale, plus un suc gummifère est riche en matière élastique moins élevé est le chiffre de son poids spécifique ; et moins il y aura de caoutchouc, plus élevé sera son poids sous l'unité du volume. Le poids spécifique moyen est de 1.019 à la température de 14° C, et correspond à une teneur en caoutchouc réel de 32 0/0.

5° *Produits chimiques. Principes immédiats*. — Au moment de sa sortie du végétal, le latex a la composition suivante :

Matières élastiques.	32 0/0
Matières organiques azotées (putrescibles)	2,30 0/0
Sels minéraux à base de soude et de chaux (pas de magnésie) . . .	9,70 0/0
Matières résineuses.	traces
Eau légèrement alcaline	55 à 56 0/0

La marche défectueuse suivie pour la préparation du caoutchouc du Gabon, y laisse enfermé un liquide blanc limpide qui, s'altérant peu à peu, modifie le caoutchouc lui-même et lui fait perdre toutes ses qualités. C'est un principe sucré, volatil, différent, par son allure comme par sa composition, des autres matières sucrées. Ce principe, la *Dambonite*, peut être regardé comme l'éther méthylique d'un deuxième principe sucré, le *Dambose* et ce dernier, remarquable par sa grande stabilité, appartient évidemment à la famille des glucoses.

M. A. Girard reconnu également dans la suite de ses recherches, la *Bornésite* tirée des urcéolas de la Malaisie et la *Matézite* tirée d'un caoutchouc de Madagascar. Ces deux produits sont également les éthers méthyliques de Dambozes particuliers que l'auteur intitule *Bornéo Dambose* et *Matezo Dambose*.

C'est par l'emploi simultané et rationnel de la chaleur naturelle, ou artificielle, et du chlorure de sodium, c'est par l'élimination la plus complète possible du sérum résidu de la coagulation du caoutchouc, enfin c'est par la préparation des boules ou fuseaux très ténus qu'on arrivera à atténuer le défaut naturel de ces variétés qui, bien préparées, acquièrent vite une plus valeur considérable.

Le latex n'est pas sensiblement altéré par l'addition d'une faible quantité d'eau. En plus forte proportion, l'eau hâte la séparation des globulites gommeuses et accélère la formation de la couche crémeuse qui contient le caoutchouc. L'alcool et l'éther ont une action analogue.

Les acides tant minéraux qu'organiques employés en faible proportion, déterminent plus énergiquement le groupement des globulites en suspension et, par suite, ils hâtent la coagulation.

L'acide sulfurique concentré détermine une altération profonde du latex. L'acide nitrique concentré, employé à froid, est sans action sur les globulites eux-mêmes, mais détermine la décomposition du sérum où il provoque un précipité gélatineux. L'acide acétique concentré agit d'une façon toute spéciale sur les globulites en suspension dans le latex : en même temps il hâte leur groupement, provoque le gonflement de chacun d'eux d'une manière très énergique tout en conservant leur texture primitive.

Contrairement aux acides, les alcalis et principalement l'ammoniaque additionnés au latex empêchent les globulites de se rassembler et contribuent ainsi à les maintenir à l'état de division infinie au sein du liquide qui leur sert de véhicule. Ce liquide lui-même prend, sous leur influence, une teinte ambrée

de plus en plus transparente et l'apparence latescence tend de plus en plus à disparaître.

La propriété de l'ammoniaque de maintenir à l'état de grande division les globulites gommeux a été souvent mise à profit pour la conservation du latex et son transport à l'état naturel à de grandes distances. A cet effet, l'on a employé avec succès une proportion de 7 à 8 0/0 d'ammoniaque.

Les sels en général, mais particulièrement les sels jouissant de propriétés antiseptiques tel que l'alun, le chlorure de sodium, le fluorure d'ammonium sont de forts coagulants des divers latex : ils paraissent cependant avoir une action plus énergique sur les laits des autres essences à l'exclusion du lait d'hévéa où leur action est moins sensible.

Le chlore, l'iode et le brome, solubles dans l'eau et dans l'alcool à la température ordinaire, permettent de les mettre en contact avec les principes immédiats du latex et il est facile de constater l'action qu'ils exercent sur certains d'entre eux, notamment sur les globulites gommeux qui, en définitive, sont les plus intéressants. Sous leur influence, ces globulites se colorent en brun, s'agglomèrent rapidement pour former une masse unique, très ductile, qui se laisse étirer en longs filaments. Cette influence des corps halogènes sur la gomme élastique devient encore plus énergique lorsqu'elle est débarrassée de tous les autres corps constitutifs du latex.

B. — Procédés de coagulation du latex

Le latex obtenu soit par abatage des végétaux soit par saignées ne fournit le caoutchouc qu'il tient en suspension que s'il est soumis à un procédé spécial de coagulation qui peut varier d'un pays à l'autre et dans le même pays d'une province à l'autre, d'une rive de fleuve à l'autre rive ; il n'est donc pas rare que des gommés provenant du même pays, des mêmes végétaux, possèdent des qualités toutes différentes selon les procédés de coagulation auquel le suc lactescent aura été soumis.

Les procédés si divers employés pour coaguler le latex peuvent néanmoins se classer, au point de vue des effets produits en quatre groupes principaux qui eux-mêmes pourront se subdiviser en sous-groupes ayant quelques affinités entre eux. Voici le tableau des méthodes actuellement en usage pour la coagulation du latex, avec leurs subdivisions. En regard de chacune d'elles est indiqué le pays où le procédé mentionné se trouve appliqué actuellement ou l'a été autrefois.

COAGULATION DU LATEX (1).

1. — *Par la chaleur.* α Chaleur artificielle

I. Chaleur sèche ou enfumage : Amazonie, Nouvelle-Calédonie.

II. Chaleur humide : Mexique, Amérique centrale.

β. — *Chaleur naturelle.* I. Absorption du sérum par le sol : Angola.

II. Absorption du sérum par le corps humain Congo-Angola.

III. Evaporation sur surface plane : Ceara-Angola.

2. — *Par l'écémage.* γ. Écémage après dédoublement avec son volume d'eau : Bahia.

δ. Écémage après repos, dédoublement avec 4 à 5 volumes d'eau. soutirages, lavages et compression : Congo.

Sans vouloir étudier chaque méthode en détail, étude que l'on trouvera dans des traités spéciaux, nous allons cependant donner un résumé des études faites sur les diverses méthodes employées pour l'obtention du caoutchouc brut :

1° Dans le choix d'une méthode de coagulation rationnelle du latex, il faut toujours avoir égard à la densité du suc gummifère. Les vahéas, les manihots fournissent un lait plus épais que les hévéas, les castilloas, les laudolphias et les ficus, et la même méthode de coagulation ne peut leur être appliquée indifféremment.

2° Il est indispensable, dans l'emploi de tel ou tel procédé, de ne pas oublier que la coagulation a toujours pour but de livrer une matière aussi exempte que possible d'eau et de matières fermentescibles en même temps que de la dégager de tous corps étrangers inertes qui ne peuvent que donner au produit une apparence de fraude qui le déprécie sensiblement, que l'addition ait été intentionnelle ou non. A ce point de vue, deux méthodes de coagulation se recommandent spécialement à l'attention du récolteur ; ce sont : 1-α-I, coagulation par la chaleur artificielle sèche, ou enfumage ; et 4, coagulation par la chaleur naturelle ou artificielle avec intervention de chlorure de sodium.

3° L'emploi des acides, minéraux ou végétaux, celui de l'alun ainsi que l'addition d'eau sous quelque forme que ce soit, sont toujours nuisibles à la qualité du produit et doivent soigneusement être évités dans les procédés de coagulation.

4° La forme donnée à la masse gommeuse récoltée

n'est pas non plus indifférente à la qualité du produit et l'on a souvent remarqué, principalement dans les méthodes où intervient un liquide aqueux que le produit est d'autant plus défectueux que son volume est plus grand. L'explication de ce fait est très simple : plus on renouvelle les surfaces dans la dessiccation d'une même quantité de matière, plus l'évaporation de l'humidité est intense, la gomme y gagne en qualité et la dessiccation plus grande atténue l'action ultérieure des ferments.

5° Pour l'obtention d'un caoutchouc doué du maximum de qualités qu'un latex déterminé est susceptible de fournir, il faut éviter avec soin le mélange de sucs provenant de diverses essences : l'un d'eux est toujours inférieur pour une cause ou pour une autre à celui auquel il se trouve associé. Dans une pareille mixture, c'est la sorte inférieure qui réagit toujours sur sa voisine et non seulement la valeur du produit se trouve ainsi dépréciée, mais sa qualité en est réellement plus ou moins altérée.

6° La connaissance exacte de la composition chimique du latex de chaque végétal producteur serait un puissant auxiliaire dans l'étude de la meilleure méthode à choisir pour la coagulation de la gomme de chacun d'eux. Malheureusement, on manque de données suffisantes et surtout assez précises. Il est regrettable que ce travail n'ait déjà été entrepris, car il rendrait des services immenses à l'industrie de l'extraction de la gomme du latex.

7° Dans le même ordre d'idées, la connaissance exacte de la structure intime des vaisseaux laticifères, de leur disposition et de leur développement par rapport aux autres organes de l'écorce des végétaux gummifères serait aussi d'un puissant secours dans l'étude présente. Peu de travaux ont été entrepris dans ce sens quoiqu'ils pourraient apporter une lumière nouvelle sur l'influence de l'origine, sur la qualité de la gomme et de son traitement le plus approprié.

C. Propriétés du caoutchouc

Propriétés physiques. — Il est indispensable de faire l'étude des propriétés du caoutchouc sur une matière parfaitement déterminée, car tel caoutchouc provenant du latex d'hévéa possède telles propriétés physiques et chimiques que n'a pas tel autre préparé avec moins de soins ; nous prendrons comme type le caoutchouc qui aura été dégagé des autres principes immédiats au milieu desquels il se trouve dans le latex par le procédé dit de l'enfumage à l'exclusion de tout autre. Pour avoir une matière

(1) *Le caoutchouc et la gutta-percha*, par Th. Seeligmann

aussi pure que possible, on aura recours au procédé suivant indiqué par Faraday.

Préparation du caoutchouc d'hévéa commercialement pur. — On étend le lait d'hévéa sitôt que recueilli, de 4 fois son volume d'eau et on abandonne le mélange à lui-même pendant 24 heures dans un endroit très froid, à l'abri de la lumière solaire. Dans ces conditions le caoutchouc se sépare sous la forme d'une crème blanchâtre plus légère que le sérum. La partie liquide soutirée au bout de ce temps est remplacée par de l'eau distillée très froide légèrement acidulée avec de l'acide chlorhydrique et aiguillée d'un peu de chlorure de sodium pur, puis les lavages se continuent avec l'eau distillée seule jusqu'à ce que les eaux de lavage ne contiennent plus trace de matières étrangères et qu'elles soient parfaitement limpides. On recueille alors la masse composée d'une multitude de petites fibres agglomérées d'où la pression fait sortir l'eau, pourvu que l'opération se fasse à une température qui ne dépasse pas 14° C. La masse pure ainsi obtenue est desséchée complètement sur la porcelaine dégourdie, à l'abri de la lumière autant que possible. Dans cet état, le caoutchouc se présente sous forme d'une pellicule blanche, opaque, élastique, et qui, lorsqu'elle est complètement desséchée dans l'obscurité, finit par devenir diaphane; il reste incolore avec une légère teinte ambrée et possède toutes les propriétés des meilleures sortes commerciales.

Structure interne. — A l'état diaphane, la gomme élastique examinée au microscope présente, d'après Payen, des pores très nombreux arrondis irrégulièrement, communiquant entre eux, qui se dilatent même sous l'influence capillaire des liquides et des gaz qui n'exercent pas un pouvoir dissolvant sur la substance. Nous verrons, à propos de la perméabilité du caoutchouc quelles conséquences la science a su tirer de cette structure poreuse.

Couleur. — L'aspect blanc et opaque que l'on observe souvent à l'intérieur de la coupe du caoutchouc fraîchement sectionné et de préparation récente est le signe caractéristique d'une teneur en eau d'interposition plus ou moins considérable. Ce même caoutchouc de préparation récente, mais obtenu par le procédé dit de l'enfumage, c'est-à-dire au moyen de la coagulation par la chaleur artificielle, est brun ambré et légèrement opaque. Sa coloration est due à la présence des matières empyreumatiques et du carbone à l'état de division extrême que l'enfumage y a incorporés. D'ailleurs quel que soit le procédé d'obtention employé, la couleur de la

gomme tend rapidement à se modifier sous l'influence de la lumière et de l'oxygène atmosphérique.

Conductibilité de la chaleur et de l'électricité. — Le caoutchouc est en général mauvais conducteur de la chaleur et de l'électricité. Cependant chacune des espèces différentes de cette substance possède cette qualité négative à un degré plus ou moins prononcé et c'est certainement la gomme tirée du suc d'hévéa qui la possède au degré le plus élevé. Le degré de pureté l'exalte encore; par contre l'altération que subit la matière sous l'influence de l'air, de l'oxygène de l'ozone ainsi que de la lumière, la diminue parfois à un tel point qu'un caoutchouc ainsi modifié conduira fort bien et la chaleur et l'électricité.

Perméabilité. — La porosité du caoutchouc explique sa perméabilité facile par différents liquides dépourvus d'action chimique notable sur lui. L'eau offre un des exemples les plus intéressants de ce phénomène: des tranches minces de caoutchouc peuvent absorber de 18 à 26 0/0 d'eau. Une semblable pénétration du liquide peut, à la longue, se produire dans la masse des feuilles épaisses de caoutchouc, et l'on conçoit qu'ensuite un temps considérable soit nécessaire pour l'éliminer complètement; car les couches superficielles se desséchant les premières, resserrent considérablement leurs pores et s'opposent à la dessiccation ultérieure des points centraux. On devra tenir compte de cette sorte d'hydratation mécanique dans les transactions commerciales, puisque, par ce fait seul, la valeur réelle peut être amoindrie de 18 à 25 0/0 et qu'une nuance plus blanche n'annoncerait qu'une qualité supérieure purement illusoire. D'ailleurs, la présence de l'eau s'oppose à la pénétration des liquides employés dans l'industrie pour dissoudre ou gonfler la gomme et diminue sa ténacité et sa ductilité (1).

Pouvoir dialysateur. — La perméabilité de la gomme s'applique aussi bien à certains gaz sans influence dissolvante sur elle: ces gaz la traversent avec plus ou moins de facilité suivant l'état de dilatation où le caoutchouc se trouve et suivant la pression plus ou moins forte que subissent ces gaz. Cette propriété peut même servir à séparer les gaz d'un mélange.

Dilatabilité, contractibilité, élasticité et extensibilité. — Le caoutchouc est facilement dilatable par la chaleur et le froid le contracte d'autant. Cependant, si le caoutchouc naturel est porté à une température de 115°, puis exposé au froid, il perd, par cette tran-

(1) Payen, 1852.

sition, sa contractibilité, tandis que toutes ses autres propriétés restent intactes. M. A. Gérard s'est servi de cette propriété pour obtenir des fils d'une ténuité extrême. Ayant soumis à une température de 115° des fils assez tendus pour que leur longueur fût sextuplée, cette extension devint permanente par un refroidissement subit et les fils se prêtèrent à une deuxième extension semblable. En répétant 5 fois de suite cette opération, la longueur primitive se trouva augmentée dans le rapport de $\frac{1}{16.625}$ et le diamètre diminuait dans la même proportion.

Inutile de nous étendre sur l'élasticité et l'extensibilité, propriétés bien connues de tous.

Adhésivité. — A la température ordinaire, le caoutchouc naturel est mou et doué d'une certaine viscosité, à tel point que deux sections d'un même fragment de gomme juxtaposées et légèrement pressées adhèrent tellement l'une à l'autre et avec une telle ténacité qu'il semblerait qu'on ne se trouve en présence que d'un seul morceau compact. Cette propriété augmente encore avec l'élévation de température, tandis qu'elle est atténuée par le refroidissement.

Actions des agents chimiques. Chaleur. — Soumis à l'action de la chaleur le caoutchouc pur, aussi bien que celui employé par l'industrie, devient de plus en plus souple et élastique ; mais vers 145° son état se modifie, il devient visqueux et adhérent aux corps durs, il s'affaisse et perd son élasticité. Vers 170 à 180° il fond enfin en un liquide épais, très semblable à la mélasse et ne reprend alors qu'au bout d'un temps très long ses propriétés primitives. Il est alors presque noir, gluant, visqueux, à la *tourné au gras* selon l'expression usitée. Au contact d'un corps en ignition, le caoutchouc ainsi modifié s'enflamme et brûle d'une flamme rouge fuligineuse.

Soumis à la distillation sèche, le caoutchouc donne naissance à divers produits qui sont tous des polymères de l'isoprène, comme le caoutchouc lui-même. Bouchardat obtint du caoutchouc artificiel ou synthétique en faisant réagir l'acide chlorhydrique sur l'isoprène.

Action des dissolvants. — L'eau et l'alcool pénètrent le caoutchouc et le gonflent, ne le dissolvent ni à froid, ni à chaud. L'éther, le sulfure de carbone, les essences légères de houille, le pétrole, la térébenthine, les huiles grasses et les huiles essentielles, plusieurs mélanges de ces véhicules avec d'autres liquides et enfin la naphthaline bouillante, s'insinuent rapidement comme l'eau et l'alcool dans les pores du

caoutchouc, le gonflent énormément et semblent le dissoudre. Mais ce que, dans ce cas, on considère généralement comme une dissolution complète, n'est en réalité que le résultat d'une interposition de la partie dissoute dans la portion très gonflée, celle-ci ayant conservé les formes primitives fortement amplifiées et étant alors facile à désagréger.

En général, les solutions de caoutchouc donnent, par évaporation, un résidu visqueux, gluant : plus l'évaporation est lente, plus ces caractères se manifestent ; aussi, dans l'industrie, n'a-t-on recours qu'aux dissolvants les plus volatils. Parkes signale comme un excellent dissolvant de la gomme élastique, le liquide qu'on obtient en faisant passer un courant d'acide sulfureux gazeux sur le camphre.

Comme observation générale applicable à toutes les variétés de caoutchouc et à tous les dissolvants : l'un et l'autre, pour aider à la dissolution, doivent être exempts d'eau dans la limite du possible ; si l'on ne veut obtenir qu'un ramollissement sans dissolution, l'emploi des matières hydratées est préférable.

Action des agents atmosphériques. — Les agents atmosphériques exercent une action très marquée sur le caoutchouc naturel. L'air et la lumière altèrent la couleur du caoutchouc et plus longtemps une gomme est exposée à l'influence de ces agents, plus la coloration s'accroît. L'action de la lumière est surtout très singulière. Si on expose pendant quelques heures une plaque de caoutchouc à la lumière solaire, les surfaces éclairées, reportées et pressées sur une pierre lithographique, communiquent à celle-ci la propriété de s'assimiler l'encre grasse, ce qui n'arrive pas pour les parties restées dans l'ombre. D'un autre côté, si l'on étend sur du papier une couche de caoutchouc dissous dans du benzol et si, après évaporation du dissolvant, on éclaire cette feuille sous un négatif, on peut alors la reporter sur une pierre lithographique et en faire des reproductions très délicates. Cette propriété est précieuse par l'héliolithographie.

Si l'air et la lumière exercent une action funeste sur la gomme, cette action est plus considérable sur la gomme ayant subi une transformation mécanique et la gomme naturelle est plus résistante. De plus, l'immersion dans l'eau et principalement dans l'eau de mer est une cause de préservation contre pareille altération.

Action des réactifs. — Le caoutchouc a la propriété caractéristique d'être peu sensible à l'action des acides dilués, ainsi que des corps alcalins caustiques.

Les acides chlorhydrique, nitrique et sulfurique

concentrés l'attaquent et le décomposent ; l'acide fluorhydrique, comme les acides organiques, est sans action sur la gomme.

Corps halogènes. — Le chlore gazeux exerce une action très énergique sur le caoutchouc, le prive de son élasticité et finit par le rendre dur et cassant. Hurtzig s'est servi de cette propriété pour tenter quelques essais de vulcanisation par le chlore. L'iode et le brome exercent sur le caoutchouc une action analogue à celle du soufre. Quant à ce dernier, on sait que si d'une manière ou d'une autre on mélange le caoutchouc avec ce corps et qu'on fasse intervenir la chaleur, le soufre est absorbé en proportion plus ou moins considérable : il s'opère alors une transformation du caoutchouc en une matière plus ou moins dure et élastique qui prend successivement les noms de *caoutchouc vulcanisé*, de *caoutchouc durci*, *ébonite*, etc.

Corps alcalins. — Les solutions alcalines, même à l'état caustique, n'attaquent que faiblement le caoutchouc à froid. Il n'en est pas tout à fait de même si l'on chauffe ce mélange après une digestion préalable plus ou moins prolongée. Si par exemple on met le caoutchouc en présence de 10 fois son volume d'ammoniaque liquide à une température de 100° pendant 48 heures dans un tube fermé, le mélange se transforme en une sorte d'émulsion savonneuse ayant presque tous les caractères du latex et qui abandonne par évaporation le caoutchouc presque à l'état de pureté chimique.

Analyse du caoutchouc

Nous n'entendons pas donner ici un procédé de dosage exact du caoutchouc, mais simplement une méthode d'analyse aussi simple et aussi rapide que possible, qui intéresse surtout les industriels qui veulent transformer la matière brute en produits manufacturés. Voyons quels sont les principaux points à éclaircir ? Il faut déterminer : 1° la quantité d'eau interposée dans les pores de la gomme et voir si elle ne dépasse pas la quantité normale ; 2° la quantité des matières inertes minérales incorporées intentionnellement ou accidentellement ; 3° la somme des matières organiques étrangères à la gomme et de même provenance que les matières minérales ; 4° la quantité de corps organiques ou inorganiques provenant principalement des méthodes de coagulation ; 5° la quantité de gomme oxydée c'est-à-dire ayant perdu les propriétés indispensables aux emplois industriels ; 6° la quantité et la nature des cendres qu'un poids déterminé de matière

peut fournir à l'incinération ; 7° la somme de résistance fournie par l'espèce sous un effort déterminé.

Un examen au microscope pourra compléter cette analyse et fournir des renseignements utiles sur l'origine d'une gomme.

Prise d'échantillons. — Il consiste : 1° à prélever différentes parties tant de l'intérieur que de l'extérieur des pains ou blocs soumis à l'analyse ; 2° à soumettre ces fragments à un déchiquetage et un laminage suffisant et à prélever de l'ensemble obtenu quelques échantillons pris sur différents points.

Détermination de l'eau d'interposition. — L'échantillon réduit en une feuille aussi mince que possible par un passage à froid dans les cylindres lamineurs est pesé, puis porté sur un verre de montre dans l'étuve à air chaud et soumis à la température de 110° à 120° jusqu'à ce qu'il n'accuse plus de perte à la balance. En prenant quelques précautions, on arrive ainsi au bout de deux heures environ à déterminer la quantité totale de l'eau d'interposition. Si on désigne la perte constatée par P, on aura en défalquant 5 0/0 d'eau normale dans toute gomme naturelle quelle qu'elle soit :

$$\text{Eau} = P - 5\ 0/0$$

L'échantillon ainsi traité est mis de côté pour une opération ultérieure.

Détermination des matières inertes végétales et minérales. — Il ne s'agit ici que de mélanges avec du sable, de l'argile et des débris végétaux assez ténus pour échapper à l'appréciation de visu qui sert à déterminer les fragments de bois et de pierres, d'un certain volume, que l'on rencontre souvent dans certains blocs.

10 grammes de gomme laminée sont dissous à une température, de 40 à 55°, dans l'huile de térébenthine ou le benzol. La partie insoluble recueillie sur un filtre est lavée à plusieurs reprises avec le même véhicule jusqu'à ce qu'il ne laisse plus trace de résidu gommeux à l'évaporation.

Un lavage au chloroforme ou à l'éther écartera la térébenthine ou le benzol.

Le résidu est séché et pesé. La différence de poids donnera la somme de matières organiques et inorganiques contenues dans l'échantillon. En incinérant convenablement ce résidu, on obtient par différence la quantité de matières organiques et de matières minérales séparées.

Il est bon, après une incinération prolongée d'ajouter à la masse rougie quelques parcelles de nitrate d'ammoniaque.

Détermination des corps organiques et inorganiques provenant principalement du mode de coagulation. — Si l'on veut connaître la somme des matières acides ou salines organiques ou inorganiques contenues dans le caoutchouc soumis à l'analyse, on reprend l'échantillon déjà déshydraté que l'on a mis de côté et on le soumet, dans un matras, à une ébullition prolongée dans de l'eau distillée. On filtre et lave à plusieurs reprises, on sèche à l'étuve et enfin on pèse. Si l'on appelle P' , la perte de poids, ($P-5$) la perte en eau, C le poids initial et C' le poids final, on a :

$$P' = C - [C' - (P-5)]$$

Si l'on veut connaître la nature des sels et acides éliminés, il suffira de faire une analyse qualitative de l'eau de lavage réunie à l'eau de première ébullition.

Détermination de la gomme oxydée. — On prend un poids équivalent à celui qui a été prélevé pour le dosage de l'eau et on le traite par l'alcool à 90° à l'ébullition, pendant une demi-heure. Le résidu est jeté sur filtre, lavé à plusieurs reprises à l'eau bouillante et sèche à l'étuve à 120° jusqu'à poids constant. Si l'on appelle P'' le poids de gomme oxydée et C'' le poids final, on a :

$$P' = C - C'' - [C' - (P-5)]$$

EUGÈNE PETTIGOUT,
Ingénieur-Chimiste.

Revue des travaux récents sur les huiles essentielles

Par E. THEULIER
(Suite et fin)

Essences de Monarda. — L'essence de *Monarda didyma* L. obtenu par J. W. Brandel (*Ph. Rev.*, 1903) de la distillation des feuilles sèches est rouge brun clair, le rendement est de 0,03 0/0, densité = 0,902 et pouvoir rotatoire = 10°. Elle ne renferme ni thymol, ni carvacrol.

L'essence de *Monarda fistulosa* L. renferme de la thymoquinone et de la thymohydroquinone à côté du carvacrol.

Essence de Néroli. — D'après les observations faites pendant les années 1901, 1902, 1903, par MM. P. Jean-card et B. Satie (*B. Sac. chim.*, XXIX, n° 48, 49), il résulte que pendant le courant du mois de mai, le pouvoir rotatoire de l'essence devient de plus en plus dextrogyre, le poids spécifique diminue ainsi que

l'indice de saponification et la teneur en alcools tertiaires libres augmente. Les journées chaudes et les nuits froides des cinq premiers mois de l'année ont pour conséquence une diminution du poids spécifique. En 1902, le néroli contient plus d'alcools étherifiés et cette année la température de la nuit passe par un minimum en mai. Les nuits sont plus froides en 1903 qu'en 1901 et la teneur en alcools libres est plus grande en 1901 qu'en 1903. Le rendement en essence dépend de l'état hygrométrique des cinq premiers mois de l'année.

Durant la floraison de l'oranger la teneur en éthers diminue et celle des alcools augmente. Cependant il ne se produit pas de saponification, puisqu'on ne trouve pas d'acidité manifeste dans les essences de fin mai, de plus l'augmentation des alcools libres est beaucoup plus grande que la diminution des éthers. La plante produisant de plus en plus d'essence il s'ensuit qu'à la fin de mai, la formation des alcools est plus active que l'éthérification. L'importance de ces transformations est en raison directe de la température et en particulier de celle du mois de mai.

Comme suite à leur étude sur l'essence de néroli Schimmel et C^o (B. oct. 1903) ont étudié le produit par extraction des fleurs d'oranger. 2 kgr. ont été traités par l'alcool et la partie soluble après évaporation de l'alcool a été distillée à la vapeur. On obtient 280 gr. d'essence : $d_{15}^0 = 0,9293$; indice de saponification 91,3 ce qui correspond à 32 0/0 d'acétate de linolène, anthranilate de méthyle, 9,6-9,5. La partie insoluble dans l'alcool donna 120 gr. d'essence ayant 15 0/0 d'éther anthranilique. On peut isoler de l'essence 18 gr. de cet éther bouillant à 104° (4-5 mm.), fondant à 24°2 et se congelant à 23°.

L'essence obtenue avec l'alcool distillé entre 80° (30 mm.) et 150° (5 mm.) dans les fractions inférieures, on put caractériser le benzaldéhyde par sa semicarbazone, fondant à 214°, l'acide sulfurique à chaud donne l'odeur du benzaldéhyde. Le poids spécifique de cette fraction était 0,8591, le pouvoir rotatoire $\alpha_D = -5^{\circ}42'$, le point d'ébullition 162-185°.

Dans la partie de l'essence exempte de benzaldéhyde on ne put obtenir ni de nitrosochlorure de pinène ni de bromure de dipentène ou de limonène.

Le l. linalol forme une des principales parties de l'essence. Une partie distillant à 197-198, $d_{15}^0 = 0,8735$, $\alpha_D = 9^{\circ}8'$, donna une phénylurthane fondant à 63° ; le mélange chronique donna du citral.

L'acétate de linalène se rencontre dans une fraction bouillant à 70-90° (5 mm.). Par saponification on obtient un alcool identifié avec le linalol ; dans la

lessive alcaline on rencontre de l'acide acétique et l'acide phénylacétique.

En enlevant l'antranilate de méthyle de la portion bouillant à 80° sous pression réduite par agitation avec de l'acide sulfurique étendu, on recueille en outre une petite quantité d'un corps basique à odeur de nicotine.

L'alcool phényléthylique paraît être une partie assez importante de cette essence, il fut extrait au moyen de l'anhydride phtalique des parties bouillant entre 80 et 100°. Le produit était plus lourd que l'eau et bouillait à 215-228. La phényluréthane fondait à 79°. La diphenyluréthane fond à 99-100.

Le géraniol fut caractérisé par la guanyldiphenyluréthane fondant à 81°, dans une partie bouillant plus haut que l'alcool phényléthylique.

Dans la partie de l'essence ne réagissant pas avec l'anhydride phtalique, on peut dire avec vraisemblance que se trouve le nitrite de l'acide phénylacétique. L'indol put être caractérisé à l'aide de l'acide pierique dans la fraction bouillant au-dessus de 90° (5 mm.), il en fut séparé, distillé et on l'obtint fondant à 51°. La quantité de ce corps est beaucoup plus grande que dans l'essence de néroli.

On obtint aussi la substance azotée trouvée par Hesse et Zeitschel dans l'essence d'eau de fleur d'oranger. Elle cristallise en feuillets fondant à 158°. La fraction bouillant entre 100 et 124 (5 mm.) débarrassée de l'antranilate de méthyle et de l'indol, contient une cétone à odeur de jasmin, elle donne une semicarbozone fondant à 204-205°. Cette cétone paraît jouer un rôle important dans la parfum.

Les parties à haut point d'ébullition paraissent appartenir à un alcool sesquiterpénique.

Essences de fleurs d'Oranger d'Espagne. — 1° *Neroli bigarade*. Propriétés : densité à 15° = 0,871; $n_D = +10^{\circ}54'$; indice d'acide = 1,37; indice d'éthers 37,67; anthranilate de méthyle, 0,5 0/0; soluble dans 1,5 volume d'alcool à 80°, par addition d'alcool fluorescence et trouble produit par la paraffine.

2° *Néroli Portugal*. — Propriétés : densité à 15° = 0,8571; $n_D = +42^{\circ}47'$; indice d'acide = 1,6; indice d'éther = 6,86. L'essence ne se dissout pas dans l'alcool à 80°, mais légèrement dans l'alcool à 90°; la solution alcoolique est fluorescente et donne une séparation de paraffine. Il se trouve 0,3 0/0 d'antranilate de méthyle (*Sch. B.*, oct. 1903).

Essence de Petit-Grain. — Par comparaison d'observations faites durant les trois années 1901, 1902, 1903, MM. Jeancard et C. Satie (*B. Soc.*, ch. XXIX, n° 22) arrivent aux conclusions suivantes : de juin à

janvier le poids spécifique, la viscosité et l'indice de saponification augmentent, le pouvoir rotatoire devient de plus en plus dévague, la solubilité et la teneur en alcools libres diminuent. A cette augmentation de la viscosité correspondant une augmentation de la teneur en paraffines.

De janvier à juin les variations se font dans l'ordre inverse, le poids spécifique, la viscosité et l'indice de saponification diminuent, le pouvoir rotatoire tend vers 0; la solubilité augmente ainsi que la teneur en alcools libres.

Dans le courant du mois de mai, la proportion d'essence contenue dans la fleur augmente et dans cette essence le rapport des éthers aux alcools libres diminue. Il se produit un fait analogue dans les rameaux de l'oranger; la proportion des alcools libres augmente pendant la végétation.

MM. van Saden et Zeitsche (*Berliner Brichte*, 36, 1903, 265) ont retiré de l'essence de Petit-Grain saponifiée le nérol trouvé dans l'essence de néroli par MM. Hesse et O. Zeitschel; l'essence de petit grain en renfermerait 2 0/0, d'après leur procédé de préparation ce nérol renfermerait encore 10 à 15 0/0 de géraniol, il bout à 225-227°, $n_D = \pm 0^{\circ}$, $d = 0,880$, l'odeur est plus fraîche que celle du géraniol, il absorbe 4 atomes de Br et il se transforme facilement en acétate par ébullition avec l'anhydride acétique et en formiate par contact à froid avec l'acide formique concentré.

Schimmel et C^{ie} qui ont étudié aussi l'essence de petit grain ont trouvé (*B. S.*, avril 1903) qu'après élimination du terpinéol et du linalol par l'anhydride phtalique et du géraniol par le chlorure de calcium, il reste un résidu à point d'ébullition inférieur à celui du géraniol, son odeur est voisine de celle du géraniol. La diphenyluréthane fut préparée par cristallisation dans l'alcool, elle fondait à 60-64°; après plusieurs cristallisations le point de fusion s'éleva à 65-96°, puis par de nouvelles cristallisations dans l'éther de pétrole, le point d'ébullition s'éleva à 73-75°, puis 80-81, température à laquelle fond la diphenyluréthane de géranyle. Un essai fut fait pour essayer d'isoler du nérol pur; le géraniol chauffé avec l'acide formique concentré se décompose en terpènes, il peut être possible que le nérol soit plus résistant vis-à-vis de l'acide formique, l'essai fut opéré sur 7 gr. de nérol brut et on trouva après attaque 39 0/0 d'éther formique, les alcools mis en liberté furent traités à l'anhydride phtalique et on sépara un alcool à odeur de géraniol, mais en trop faible quantité pour le caractériser.

Essence de Psoralea butimainosa L. — La distillation de 20 kgr. 5 de l'herbe sèche donna 10 gr., soit 0,048 0/0 d'une essence semi-solide à la température ordinaire. Il se sépare un acide gras fondant entre 38 et 40°. Le poids spécifique de cette essence est de 0,8988 à 25° : indice d'acide = 57,18 ; indice d'éthers = 12,25 (Sch. B., oct. 1903),

Essence de Rue. — M. J. Houben (*Berliner Berichte*, 35, 1902, 3587) a examiné une essence de Rue allemande figeant à + 9°3. Par agitation avec de l'acide sulfurique, il en retira un composé basique fluorescent. Outre un acide distillant à 236-238° probablement l'acide caprylique et un composé phénolique fondant à 156°, sur 50 gr. d'essence, il a obtenu 355 gr. de méthylnonylcétone et 12 gr. de méthylhéptylcétone bouillant à 194-196°. La méthylnonylcétone avait un point d'ébullition de 228-230° et de 118° sous 18 mm. de pression. Son poids spécifique = 0,8295, point de solidification = + 13°. La méthylhéptylcétone avec le sodium donne le méthylheptylcarbinol bouillant à 193-194°, son odeur est assez agréable. Par réduction de la méthylnonylcétone, on obtient comme produit secondaire 10 à 15 0/0 de pinacone méthylnonylcarbinolique bouillant à 215°.

MM. F. B. Power et H. Lees (*J. ch., Soc.*, 81, 1902, 1585) ont examiné aussi les différents constituants de l'essence de Rue probablement algérienne, sa densité = 0,8405, $\alpha_D = -3^{\circ}48'$, elle est soluble dans deux parties d'alcool à 70°. L'acide sulfurique à 20 0/0 par agitation enlève un composé basique non fluorescent rappelant par son odeur la quinoléine. Il trouvait de l'acide salicylique à l'état d'éther méthylique. Les deux cétones contenues dans l'essence ont les propriétés suivantes :

MÉTHYLHEPTYLCÉTONE

Point d'ébullition, 194,5 à 195,5 à 763 mm.

Poids spécifique, $d_{\frac{14^{\circ}}{16^{\circ}}} = 0,8296$.

Point de fusion de la semi-carbozone, 119-120.

MÉTHYLNOMYLCÉTONE

Point d'ébullition, 229 à 233 à 759 mm.

Point d'ébullition de la cétone régénérée de la semi carbozone, 231,5 à 232,5 à 761 mm.

Poids spécifique, $d_{\frac{20,5}{16^{\circ}}} = 0,8263$.

Point de fusion de la semi-carbozone, 122°.

L'acide valérique dans une fraction bouillant entre 165-170° a été trouvé probablement à l'état d'éther éthylique, dans cette même fraction se rencontre le pinène gauche (nitrosochlorure et nitrolpipéride).

Entre 170-185° ; on rencontre du limonène et du cinéol (tétrabromure fondant à 103° ; dérivé avec l'indol (114-115°) et bromhydrate de cinéol (P. fus., 55-56). L'acide acétique a été identifié par son sel d'argent. Dans les fractions bouillant entre 190-200° et 210-235° les auteurs ont trouvé du méthylheptylcarbinol et du méthylnonylcarbinol dont les propriétés sont les suivantes :

MÉTHYLHEPTYLCARBINOL

Point d'ébullition, 195-196.

Point d'ébullition du carbinol purifié au moyen de la combinaison acétyle, 198-200 (765 mm.).

Poids spécifique $d_{\frac{19^{\circ}}{16^{\circ}}} = 0,8273$.

Poids rotatoire $\alpha_D = 3^{\circ}44$ (50 mm.).

MÉTHYLNONYLCARBINOL

Purifié du carbinol brut au moyen de la combinaison acétyle.

Point d'ébullition, 231-233.

Poids rotatoire $\alpha_D = 1^{\circ}18'$ (25 mm.).

Entre 250 et 320° on obtient un produit bleu à odeur d'herbe. Les cétones existent à peu près en parties égales et à la teneur totale de 80 0/0, les alcools entreraient pour 10 0/0. Les auteurs pour séparer les alcools des cétones essayèrent d'employer du chlorure de benzoyle, mais ils n'obtinrent pas de bons résultats.

Essence de térébenthine. — D'après MM. Vèzes (*B. Soc. ch.*, 3^e série, XXIX, 16-17, 1903) l'essai de l'essence de térébenthine des Landes doit comprendre le dosage des corps tels que l'huile de résine ou la colophane (adultérants normaux) qui existent normalement dans l'essence commerciale et la recherche des corps tels que le pétrole, le benzène, etc. (adultérants anormaux).

250 cc. d'essence à examiner sont soumis à la distillation fractionnée dans laquelle on recueille successivement 4 fractions de 50 cc. chacune ; le résidu de la distillation constitue la cinquième fraction. Admettant que la fraction centrale 3 est constituée par de l'essence pure, les adultérants les plus volatils seront dans la fraction 1 et les moins volatils dans la fraction 5.

On mesure alors à une même température par rapport à une même radiation, les indices de réfraction n_1 , n_3 , n_5 des fractions 1, 3, 5. On en déduit les différences :

$$\delta = n_3 - n_1 \quad \Delta = n_5 - n_3$$

ce sont ces différences qui renseigneront sur la présence d'adultérants.

Avec l'huile de résine, δ est toujours positif et très faible, quelle que soit la proportion d'huile de résine. Au contraire Δ croît avec la proportion centésimale H d'huile de résine ajoutée à l'essence et l'expérience fournit entre ces quantités la relation :

$$\Delta = 0,0032 + 0,0037H$$

La colophane produit les mêmes effets et conduit aux mêmes relations numériques que l'huile de résine.

Par conséquent si une essence ne contient que des adultérants normaux, la relation :

$$(1) \quad \Delta = 0,0032 + 0,0037X$$

permet de calculer la quantité X totale des adultérants.

Le dosage de la colophane seule peut s'effectuer facilement par voie acidimétrique au moyen d'une solution alcoolique de potasse N/2, si A est l'acidité, C la quantité de colophane, on a la relation :

$$(2) \quad C = \frac{A}{1,7}$$

On déduit la quantité d'huile de résine :

$$(3) \quad H = X - C$$

Dans les essences normales la dose des adultérants normaux s'élève rarement au delà de 2,5 0/0, cette dose correspondant à une différence :

$$\Delta = 0,0125$$

et pour l'acidité, on peut prendre comme chiffre limite :

$$A = 1,0$$

Les adultérants anormaux possibles doivent : 1° pouvoir être mélangés à l'essence sans en modifier l'aspect; 2° leur prix doit être assez inférieur à celui de l'essence.

L'huile de pétrole passe en majeure partie dans les deux parties extrêmes et si P est la quantité ajoutée, on a :

$$\delta = 0,0007 + 0,0008P$$

L'huile de schiste ou with spirith est donnée par :

$$\delta = 0,0007 + 0,0002W$$

L'essence et l'éther de pétrole sont donnés par :

$$\delta = 0,0007 + 0,0025E$$

La benzine est plus volatile et la formule devient :

$$\delta = 0,0007 - 0,0009B$$

Pour le sulfure de carbone :

$$\delta = 0,0007 - 0,0046S$$

Tous les adultérants anormaux contiennent des composants plus volatils que l'essence. L'absence

d'adultérants anormaux sera définie par les deux caractères suivants :

1° La valeur de δ doit être comprise entre 0,000 et 0,0010 ;

2° La distillation ne doit pas commencer au-dessous de 150°.

Les conditions relatives aux adultérants normaux sont :

$$\Delta < 0,0125 \text{ et } A < 1,0$$

Essence de tubéreuse. — Schimmel et Cie (R. S., avril 1900) étudie ce produit qu'il retire de l'extrait de tubéreuse, 100 gr. d'extrait sont distillés à la vapeur, on obtient une eau distillée lacteuse dont l'essence est extraite par l'éther après addition de NaCl. Cette essence est très fluorescente, d'où on conclut à la probabilité de la présence d'anthranilate de méthyle. Le rendement a été de 5 gr. d'essence. Sors 5 mm. de pression elle distille de 60 à 140°. La fraction bouillant à 140°, un peu plus de 1 gr. fut traitée par KOH alcoolique et le chlorhydrate d'hydronylamine pour préparer une oxime, mais on ne peut séparer aucun composé solide. Les 4 autres grammes furent oxydés par le MnO₄K et il ne resta bientôt plus que l'odeur de benzoate de méthyle. on peut caractériser l'acide benzoïque par son point de fusion et le sel d'argent. L'on acidifie les produits de l'oxydation par SO₂H², il se dépose un acide gras.

Albert Hesse (Berl. Ber., 36, 14, 89, 1903) étudie l'essence de tubéreuse provenant du produit obtenu par extraction à l'aide de dissolvants volatils et celle provenant du produit obtenu par enflamage des fleurs sur de la graisse.

L'essence obtenue par extraction a les propriétés suivantes : $d_{15} = 1,007$, pouvoir rotatoire = 3°45', indice d'acide = 22, indice de saponification = 2,24, teneur en anthranilate de méthyle 1,13 0/0, éthers de l'acide benzoïque 12 à 15 0/0. Les éthers isolés par oxydation au permanganate distillent entre 199 et 240°; par saponification, on obtient de l'acide benzoïque et de l'alcool benzylique, le benzoate de benzylique fait donc partie de cette essence. L'alcool benzylique se trouve également à l'état libre.

L'essence obtenue par enflamage possédait les propriétés suivantes : $d_{15} = 1,012$; pouvoir rotatoire = 2°30'; indice d'acide 32,7; indice de saponification 256,3, teneur en anthranilate de méthyle, 5,1 0/0.

Dans cette essence, on trouve en dehors des composés précédents du salicylate de méthyle. Les fleurs après l'enflamage renferment encore 0,0078 0/0 d'huile essentielle.

Vanilline. — M. A. Moulin (Bull. soc. ch., 3^e série,

XXIX, n° 7) donne une nouvelle méthode de dosage de la vanilline dans les vanilles ; si on traite la vanilline contenant le groupe $\text{C}^6\text{H}^3 - \text{O} - \text{CH}^3$ par l'acide nitrique fumant, ce groupement passe à l'état de picrate de méthyle dont la solution caractérisée par la teinte jaune des composés picriques servira au dosage de la vanilline par comparaison avec une échelle calorimétrique.

Pour préparer l'échelle calorimétrique, on prend 0 gr. 50 de vanilline, on ajoute 20 cc. d'un mélange d'acide sulfurique 10 cc., acide acétique 100. Après dissolution de la vanilline, on ajoute quelques cristaux d'azotate de potassium, on porte le mélange au bain-marie à 60° pendant 1 heure et on laisse reposer 12 heures. On porte le volume à 100 cc. avec de l'eau distillée. De cette liqueur on prépare d'autres liqueurs titrées qui formeront l'échelle avec des différences de 0,1 gr. de vanilline, les différences de teinte sont parfaitement perceptibles.

Pour le dosage dans les vanilles, on prend 3 à 6 gr. de vanille, que l'on épuise à l'éther, on décolore au noir, on chasse l'éther par évaporation, on ajoute alors 20 cc. du réactif acéto-sulfurique, on opère comme pour la vanilline, puis on étend à 75 cc. avec de l'eau, il se produit un précipité de résines, on filtre, on lave, on amène à 100 cc., par comparaison avec l'échelle, on en déduit la teneur en vanilline.

Essence de Yomugi. — Cette essence provient de l'*Artemisia vulgaris* L., elle est vert clair et possède une forte odeur de cinéol. Les propriétés sont les suivantes : densité à 15° = 0,9101 ; $\alpha = 13^{\circ}6'$; indice d'acide = 1,50 ; indice d'éthers = 29,81. La solubilité de cette huile dans l'alcool n'est pas complète. Le cinéol fut caractérisé par l'iodol. La tuyone est probablement présente (*Sch. B.*, oct. 1905).

THEULIER.

ELECTROLYSEUR POUR L'AFFINAGE DU CUIVRE

Par D. TOMMASI

Cet électrolyseur se compose d'une cuve rectangulaire contenant une solution de sulfate de cuivre acidulée par de l'acide sulfurique et additionnée de certains composés qui ont pour but non seulement de diminuer la résistance électrolytique du bain, mais encore de fournir un dépôt très compact de cuivre électrolytique.

Dans ce bain, plongent deux anodes en cuivre noir ; au milieu de ces anodes est disposée la cathode, laquelle est constituée par un disque composé d'un

certain nombre de secteurs métalliques échangeables.

Ce disque est fixé par son centre à un arbre en bronze d'aluminium, pouvant être animé d'un mouvement rapide de rotation. Les divers secteurs en cuivre électrolytique dont se compose le disque, sont maintenus sur un disque central de diamètre beaucoup plus petit par la pression d'un boulon ou d'une vis qu'on desserre lorsque l'on veut enlever ou remplacer les secteurs. Lorsque ceux-ci se sont recouverts d'un dépôt suffisamment épais de cuivre, on les retire du bain au moyen d'un crochet placé au bout d'une chaîne, laquelle s'enroule sur un treuil placé au-dessus de l'électrolyseur. A l'aide d'un dispositif convenable, on amène les secteurs au-dessus d'une chaudière contenant du cuivre électrolytique en fusion dans lequel on les fond. Lorsqu'un appareil ne doit pas travailler la nuit, ou pendant un laps de temps plus ou moins long, on évite l'oxydation du dépôt métallique sur les secteurs en enlevant ceux-ci pendant le temps d'arrêt de l'électrolyseur. Dans le cas où l'on désire obtenir le cuivre sous forme de lames ou de lingots, la cathode sera constituée par des lames ou des bras en cuivre électrolytique, ces bras ou lames sont maintenus par des vis à écrous sur un moyeu calé sur l'arbre central.

Les nombreux avantages que l'électrolyseur D. Tommasi présente sur ses similaires peuvent se résumer ainsi :

1° La polarisation est totalement supprimée (1) par la rotation du disque à secteurs qui constitue la cathode (2).

2° Les différents secteurs dont se compose le disque peuvent être retirés lorsque l'électrolyseur ne doit plus travailler (la nuit par exemple) ; le métal déposé n'est plus sujet à être attaqué ni par l'air, ni par le bain (3).

3° Lorsque l'épaisseur de la couche métallique a été jugée suffisante, on peut retirer successivement

(1) Faisons observer que la polarisation des électrodes peut se produire, même si la force électromotrice du courant est inférieure à celle nécessaire à la décomposition de l'électrolyte. C'est ainsi par exemple, que l'on peut constater la polarisation des électrodes d'un voltamètre à eau acidulée à l'aide d'un courant de 0,008 volt. Mais dans ce cas, ainsi que nous l'avons fait remarquer, la polarisation ne doit pas être attribuée à une véritable électrolyse du liquide, mais plutôt à une *électro-pseudolyse* (Voir pour plus de détails le *Traité d'électrochimie*, par D. Tommasi, page 31).

(2) Mêmes remarques pour le cas où la cathode serait constituée par des bras ou des lames en cuivre interchangeables.

(3) *Idem.*

les divers secteurs et les remplacer par d'autres, sans que pour cela il faille démonter l'électrolyseur ou même interrompre le courant.

4° La densité des diverses couches du liquide traversé par le courant électrique est partout la même, grâce à la rotation du disque à secteurs qui les agite et les mélange sans cesse, et par conséquent empêche le liquide de se saturer vers le fond et de s'appauvrir dans les régions supérieures du bain, comme cela a toujours lieu dans les électrolyseurs ordinaires où le liquide est en repos.

Voici maintenant la marche à suivre pour affiner électrolytiquement le cuivre noir :

On fond le cuivre noir, puis on le coule dans des moules appropriés, de façon à obtenir des plaques rectangulaires ayant à peu près les dimensions de la cuve et une épaisseur de 3 à 4 centimètres. Cela fait, on suspend les deux anodes aux deux tiges métalliques qui se trouvent placées vers la partie supérieure de l'électrolyseur. Chacune des tiges métalliques est munie d'une vis sans fin et d'écrous. Aux extrémités de ces tiges, sont fixées des bornes destinées à relier électriquement les deux anodes entre elles et le tout au pôle positif de la dynamo. Ce dispositif a pour but non seulement de maintenir à une distance déterminée les électrodes entre elles, mais encore de pouvoir les rapprocher lorsque cette distance deviendrait trop grande par suite de l'usure progressive des anodes. Le disque à secteurs qui constitue la cathode est placé au milieu des anodes en cuivre noir et il est relié au pôle négatif de la dynamo au moyen d'un balai métallique frottant sur son arbre. L'électrolyseur étant monté, on y verse le bain, on ferme le circuit et l'on fait tourner le disque à une vitesse de 80 à 100 tours à la minute, pour une intensité de courant de 1 à 2 ampères par décimètre carré. Dès que le courant est établi, le cuivre commence à se déposer sur les divers secteurs dont se compose le disque, et ce dépôt est d'autant plus lisse et uni, que la vitesse de rotation du disque est plus rapide et la densité du courant est plus faible. Lorsque les secteurs ont acquis une épaisseur suffisante et que l'on juge convenable de les enlever, on interrompt le courant, l'on desserre les écrous, l'on retire les secteurs et on les fond dans du cuivre électrolytique en fusion.

Lorsque les anodes se sont en grande partie dissoutes, on peut : ou les remplacer par de nouvelles anodes en cuivre noir, ou bien retirer seulement l'argent (lorsque le cuivre est argentifère) qui s'était déposé pendant l'affinage du cuivre au fond de la

cuve. Dans ce dernier cas, on soulève le disque au moyen d'un treuil puis on retire le récipient perforé qui avait été placé au fond de la cuve au commencement de l'opération, et qui renferme tout l'argent abandonné par le cuivre argentifère des anodes. L'argent recueilli, lavé et séché, est fondu au creuset avec de l'azotate de sodium et un peu de borax puis coulé en lingots.

BREVETS D'INVENTION ⁽¹⁾

Procédé pour la fabrication de vaseline soluble dans l'eau c'est-à-dire pouvant être facilement incorporée dans l'eau.

GESELLSCHAFT ZUR VERWERTUNG DER BOLEG'SCHEN WASSERFOSLICHEN

La présente invention a pour objet un procédé pour la fabrication de vaseline, soluble dans l'eau, c'est-à-dire pouvant être incorporée dans l'eau.

Pour la fabrication de la vaseline on utilise comme matières premières des huiles minérales qui ont été rendues solubles dans l'eau, en ce sens que les huiles minérales, mélangées avec de l'huile de résine brute, subissent en premier lieu un lavage et un traitement avec de la vapeur directe et de la lessive caustique de soude, en excès, après quoi le mélange alcalin d'huile est soumis, après élimination de la lessive de savon de résine, à un procédé d'oxydation par l'admission d'air comprimé ou d'ozone et finalement soumis à un traitement plus ou moins long, sous pression de 1 à 1 atmosphère 1/2, à des températures qui correspondent à cette pression de vapeur.

Ces huiles minérales, rendues de cette façon solubles dans l'eau, par un traitement préalable, sont ajoutées dans la proportion de 10 à 15 0/0 dans la vaseline, fondue à une température aussi basse que possible (environ 40 à 50° C.) et on laisse refroidir le mélange en l'agitant. On obtient de cette façon une vaseline qui peut être dissoute dans l'eau ou incorporée facilement dans celle-ci, de sorte que pour certaines applications on réalise une grande économie de vaseline.

Au lieu des huiles minérales solubles dans l'eau on peut employer aussi avantageusement comme matières premières des huiles de résine claires solu-

(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.

bles dans l'eau ou des solutions d'huile de résine et d'eau.

On obtient cette matière première en ce sens que l'huile de résine brute est bouillie avec de la lessive caustique en excès, avec application de vapeur directe, après quoi le mélange d'huile de résine est soumis à un traitement complémentaire, avec de l'air comprimé ou de l'ozone par des températures de 95 à 110° C. jusqu'à ce qu'on obtienne une solution claire.

Procédé de préparation du bornéol, d'isobornéol et de camphre.

Par VON HEYDEN

Dans la littérature chimique se trouvent décrites plusieurs réactions qui donnent des éthers acides aux alcools de terpènes par le traitement de certains terpènes avec certains acides et particulièrement en présence d'acides minéraux, comme agents de condensation. Jusqu'ici on n'a pas encore préparé des éthers des acides-monophénols aromatiques avec les alcools de terpènes, et notamment avec le bornéol et l'isobornéol.

Les auteurs de la présente invention ont trouvé que ces nouveaux éthers se forment par le chauffage de certains terpènes, notamment le pinène et le camphène, avec des acides-monophénols aromatiques, tels que l'acide salicylique. Au lieu de pinène ou camphène, on peut employer des mélanges contenant ces terpènes, par exemple de l'essence de térébenthine de n'importe quelle provenance.

La nouvelle classe d'éthers d'acides-monophénols aromatiques des bornéols ainsi obtenue présente une valeur technique spéciale comme produit intermédiaire pour la préparation du bornéol ou isobornéol et du camphre ; en effet, ces éthers, contrairement à d'autres éthers bornyliques difficilement saponifiables sont très facilement et nettement décomposés par les alcalis aqueux en l'acide correspondant et en bornéol ou isobornéol. Le bornéol ou l'isobornéol est transformé en camphre par oxydation de la manière usuelle.

Exemple n° 1.

On chauffe à 110°, en remuant, un mélange d'acide salicylique et d'essence de térébenthine française en parties égales. Cette température est lentement augmentée pendant 50 heures jusqu'à 130 degrés. On traite le produit de réaction avec une solution froide de soude pour enlever la partie non employée de l'acide salicylique. La partie de l'essence de téré-

benthine qui n'a pas pris part à la réaction, est chassée par la vapeur d'eau de l'huile obtenue. L'éther d'acide salicylique qui reste est une huile colorée (mais incolore à l'état pur) de goût et d'odeur peu prononcés, insoluble dans l'eau, difficilement soluble dans l'alcool, plus facilement soluble dans le benzol, l'éther, le chloroforme, l'huile d'olive, etc. La solution alcoolique donne avec du perchlorure de fer une couleur violette. Avec des solutions froides d'alcalis, l'éther forme des sels solides mais peu stables ; au chauffage il se produit, par saponification, de l'acide salicylique et un mélange de bornéol avec peu d'isobornéol.

On peut remplacer d'une part l'acide salicylique par d'autres acides monophénols de la série benzénique ou naphthalique, et, d'autre part, l'essence de térébenthine française par d'autres espèces d'essence de térébenthine ou d'autres mélanges contenant du pinène. Plus le pinène employé est pur, plus grande est la pureté de l'éther bornylique obtenu ; plus le camphène est pur, plus l'éther isobornylique formé sera pur.

On peut aussi ajouter des agents de condensation.

Exemple n° 2.

100 parties d'essence de térébenthine américaine sont chauffées graduellement avec 100 parties d'acide crésotinique pendant 50 heures à une température de 110 à 130 degrés. Avant de chauffer on peut ajouter 3 parties d'acide borique. Le traitement du produit de réaction se fait comme dans l'exemple n° 1.

Exemple n° 3.

Un mélange en parties égales d'acide salicylique, d'essence de térébenthine américaine et d'acide acétique anhydre est maintenu en ébullition modérée pendant 50 heures. Pour enlever les acides libres, on traite le produit de réaction par une solution froide de soude. De l'huile restant on chasse par la vapeur d'eau les parties de l'essence de térébenthine qui n'ont pas pris part à la réaction et une petite quantité d'acétate de bornéol et d'isobornéol.

Pour la préparation de bornéol et isobornéol, on chauffe les éthers bornyliques et isobornyliques avec une lessive alcaline aqueuse. Les éthers sont ainsi décomposés pour donner le sel alcali de l'acide monophénol aromatique contenu dans l'éther et du bornéol ou de l'isobornéol ou des mélanges de ces deux bornéols. Les sels de l'acide monophénol aromatique sont solubles dans l'eau, les bornéols sont insolubles. Par conséquent, on sépare les produits

de la décomposition, en les traitant par eau liquide ou par vapeur. Le bornéol ou isobornéol peut soit être mis sur le marché et utilisé, soit être transformé en camphre par oxydation, par exemple par l'acide azotique. Cette dernière oxydation, pour la transformation des bornéols en camphre, a déjà été décrite, et il n'est, par conséquent, pas nécessaire de la décrire ici plus complètement.

Procédé pour rendre consistantes des dissolutions de savons à base de phénol ou de crésol solubles dans l'eau ou émulsionnables, en augmentant leur effet,

Par M. E. M. RAETZ

L'objet de la présente invention est un procédé pour rendre consistantes des dissolutions de savons à base de phénol ou de crésol solubles dans l'eau ou émulsionnables, et ce, en augmentant leur effet.

Les dissolutions de savons à base de crésol et de phénol solubles dans l'eau ou émulsionnables, se composent de phénols, de crésols, de parties à point d'ébullition élevé de l'huile de goudron de houille et d'un savon.

Ces dissolutions de savons à base de crésol ou de phénol sont mélangées, d'après le présent procédé, dans un autoclave à agitateur avec un aldéhyde ou un cétone, particulièrement avec du formaldéhyde. Ce mélange est chauffé avec une adjonction de petites quantités d'alcali. Les produits qui se forment se solidifient après le refroidissement et constituent une masse solide soluble dans l'eau.

Procédé pour l'obtention d'hydrate de glucine pur,

Par M. Gabriel van OORDT

Quoique, depuis la découverte du glucinium par Vauquelin, on ait souvent expérimenté la manière dont l'hydrate de glucine se comporte en présence d'alcalis et d'acides, on n'a pas découvert jusqu'ici les propriétés de l'hydrate de glucine qui font l'objet de la présente invention et qui sont employées pour séparer l'hydrate de glucine d'autres hydrates, en particulier de ceux du fer et de l'aluminium.

Vauquelin, qui découvrit le glucinium (*Ann. chim. phys.*, 1 (26), 1798, p. 155 et 170) caractérise l'hydrate de glucine comme une substance qui est plus difficilement soluble que l'alumine dans la potasse caustique; Schaffgotsch et C. G. Gmelin (*Pogg. Ann.*, 50, 1840, p. 175 et 185) découvrirent, chacun de

leur côté, que l'hydrate dissous dans une forte lessive de potasse se précipite quand on le chauffe après dilution. C. G. Gmelin dit de cette propriété de l'hydrate de glucine qu'elle n'est pas partagée par l'hydrate d'alumine et propose de l'employer pour la séparation de ces terres, en les dissolvant toutes deux ensemble dans une forte lessive de potasse, en diluant et en faisant bouillir ensuite la solution. Cette proposition de Gmelin a été déclarée inutilisable par Weeren (*Pogg. Ann.*, 92, 1854, p. 91), tant au point de vue analytique qu'au point de vue technique, parce qu'il a trouvé par des expériences qu'il arrivait que plus des trois quarts de l'hydrate de glucine restaient en solution. Debray (*Ann. chim.* [3], 34, 1855, p. 5) condamne également ce procédé comme inemployable au point de vue industriel. Hofmeister (*Journ. pr. chim.*, 76, 1859, p. 3) et Joy (*Journ. pr. chim.*, 92, 1869, p. 230) ont également trouvé que cette méthode de séparation ne pouvait pas être employée. Zimmermann (*Diss.*, Berlin 1887) a travaillé, suivant la proposition de Gmelin, avec de la lessive de potasse et de la lessive de soude, et est arrivé à ce résultat que la lessive de soude ne convient pas pour la séparation (il perd 7 p. 100 de l'hydrate de glucine). Avec de la lessive de potasse, il n'a pu obtenir une séparation que dans des conditions telles qu'elles excluent tout emploi sur une grande échelle, et (comme la méthode est très peu sûre, et que les conditions sont décrites d'une façon imparfaite) ne peuvent même pas être répétées en petit (il ne peut dissoudre par litre qu'un gramme du mélange d'hydrates; à une dilution double, 58 p. 100 de l'alumine sont déjà précipités; la concentration de l'alcali n'est pas indiquée du tout).

Enfin Penford et Harper (*Classen, Ausgewählte Methoden*, 1, Brunswick 1901, p. 717) ont cherché à effectuer la séparation par dissolution des terres dans une lessive de soude fortement concentrée, dilution à 800 c^m3 et cuisson. Cette méthode est également impraticable et ne peut pas être sûrement reproduite, et même, d'après Hantzsch (*Zeitschrift f. anorg. Chem.*, 30, 1902, p. 338) qui dit qu'une solution contenant une molécule d'oxyde de glucinium et huit molécules de lessive de soude, ne donne jamais une précipitation même à peu près quantitative, ce mode de procéder de Penford et Harper semble directement inutilisable.

La méthode de Gmelin qui consiste à dissoudre les hydrates ensemble dans la lessive de soude et à précipiter ensuite par cuisson la glucine sans l'alumine, semble donc impraticable d'après les données de la

littérature et a été appréciée ainsi dans les traités (par exemple Graham-Otto et Treadwell).

La proposition de Gmelin repose uniquement sur ce fait que la glucine hydratée dissoute se précipite quand on fait bouillir sa solution diluée. Gmelin dit de la glucine précipitée qu'elle est difficilement soluble dans la lessive de potasse diluée, mais très facilement dans les acides et que cette forme peu soluble dans la lessive de potasse ne peut être obtenue que par ce procédé.

Mais voici le résultat surprenant auquel des essais ont conduit :

1° Cette forme difficilement soluble dans la lessive de potasse diluée, se transforme en une autre qui, elle aussi, est difficilement soluble dans des acides concentrés, quand on fait bouillir encore quelque temps la glucine avec le liquide après la précipitation ;

2° Toute forme d'hydrate de glucine précipitée passe à cette nouvelle forme, difficilement soluble dans les acides, par chauffage avec une petite quantité de potasse caustique complètement insuffisante pour la dissolution ;

3° On obtient des formes tout aussi difficilement solubles en traitant un mélange d'hydrate de glucine et d'alumine (ou d'autres hydrates encore) avec seulement autant de lessive de soude (de concentration appropriée) qu'il en faut pour dissoudre l'alumine et non la glucine ;

4° Les formes de glucine presque insolubles dans l'alcali s'obtiennent également par traitement de l'hydrate de glucine à température ordinaire ou surélevée, par cuisson dans de l'eau pure ou contenant des substances ammoniacales, alcalino-sodiques ou même indifférentes, ce qui est expressément nié par C. G. Gmelin.

Ainsi par exemple, on a trouvé, pour la solubilité d'un hydrate de glucine qui avait été séché pendant huit jours à une température ordinaire :

à	NaOH dans		
	$\frac{n}{2}$	$\frac{n}{1}$	$2n$
20-23° C . .	60	170	570
100° C . . .	80	290	1.020
milligrammes par litre			

tandis que pour de l'hydrate d'alumine ayant été exposé pendant un an à une température ordinaire, on a trouvé :

à	NaOH dans		
	$\frac{n}{2}$	$\frac{n}{1}$	$2n$
20-23° C . .	9,26	11,39	44,4
100° C . . .	11,25	20,5	44,4
grammes par litre.			

On a constaté en outre, pour la solubilité de l'hydrate de glucine, qui avait été chauffé pendant cinq heures à la température de 100 degrés dans de l'eau pure, que 52 milligrammes au litre étaient solubles

dans de la lessive de soude $\frac{n}{2}$ et qu'en employant de l'eau ammoniacale, dans des conditions analogues, on obtient des résultats tout à fait semblables.

D'autre part on a déterminé que, si l'on traite pendant un grand nombre d'heures, à chaud, de l'alumine avec une quantité de lessive de potasse $\frac{n}{2}$ insuffisante pour la dissolution, la partie qui reste peut être presque tout aussi facilement dissoute dans une nouvelle quantité de lessive de potasse que si elle n'avait pas suivi ce traitement préalable.

L'hydrate de glucine subit, sous l'action du temps, une transformation par laquelle la forme bien connue, facilement soluble dans des alcalis dilués, dans les carbonates d'alcali et d'ammonium et dans les acides passe à des formes vieilles, insolubles ou difficilement solubles dans les dissolvants mentionnés. Ce vieillissement se produit à la température ordinaire, à la température d'ébullition et même à des températures plus élevées : l'élévation de la température a simplement pour objet de l'accélérer. Certaines substances en dissolution, particulièrement l'alcali caustique, ont également une action accélératrice.

Les hydrates de glucine et de fer, ainsi que bien d'autres hydrates possèdent, comme Berthelot (*Ann. chim. phys.* [5], 4^e vol., p. 174) et Hantsch (*Zeitschrift f. anorg. Chem.*, 30, 1902, p. 38) l'ont remarqué, la propriété de vieillir, mais pas au même degré ni dans les mêmes conditions que l'hydrate de glucine.

Les chiffres qui suivent montrent la grande différence entre des formes d'hydrates jeunes et vieilles, et donnent les solubilités pour des hydrates de glucine fraîchement précipités à température d'appareil, dans de la lessive de soude de diverses concentrations. Les chiffres ont en partie été communiqués par Rubenbauer (*Zeitschr. f. anorg. Chem.*, 30, 1902, p. 334) et en partie été déterminés par les expériences de l'inventeur du présent procédé,

Milligrammes de soude par litre.	Grammes de GlO par litre.
3.770	39,54
1.990	16,32
1.460	12,25
730	4,975
649	3,6
540	2,92
540	2,50
483	1,69
383	1,64
388	1,53
386	1,45
390	1,24

Voici comment on peut tirer parti de ces faits nouvellement démontrés :

1° On chauffe un mélange d'hydrates de glucine, d'alumine et de fer avec une quantité de lessive de soude diluée, par exemple $\frac{n}{2}$, suffisante pour dissoudre l'alumine. Quand par exemple le mélange comprend 13 grammes de GlO sous forme d'hydrate de glucine, 17 grammes de Al_2O_3 sous forme d'hydrate d'alumine et 1 gramme de Fe_2O_3 sous forme d'hydrate de fer, on emploie 1,5 à 1,6 litres de lessive de soude $\frac{n}{2}$ et on chauffe pendant 1 à 2 heures.

Par ce procédé, il y a tout au plus 0,1 gramme de GlO sous forme de $\text{Gl}(\text{OH})_2$ qui se dissout, c'est-à-dire 0,75 p. 100 de la glucine présente dans le mélange, tandis que l'alumine est complètement éliminée. La quantité restante d'hydrate de glucine se présente alors sous une forme difficilement soluble et est libérée du fer qu'elle contient par simple lavage à l'acide, par exemple à l'acide chlorhydrique chaud dilué.

2° On chauffe le mélange d'hydrates avec de l'eau, contenant de l'ammoniaque, de la soude ou une solution de carbonate de potassium, avec ou sans addition de substances indifférentes, au lieu d'alcali. Ceci peut se faire, par exemple en traitant pendant cinq heures le mélange d'hydrates dont il est question sous 1°, à l'état humide avec de l'eau ou de la vapeur d'eau, à 100 degrés ou à une température un peu plus élevée. L'hydrate de glucine se trouve ainsi à l'état, presque entièrement insoluble dans les alcalis, caractérisé par les données de solubilité susindiquées. Si l'on traite alors le mélange avec autant de lessive de soude diluée, par exemple demi-normale, qu'il en faut suivant les données susindiquées pour

dissoudre l'alumine, on extrait l'alumine du mélange. Si l'on pratique cette extraction de l'alumine à chaud, l'alcali caustique exerçant ainsi en même temps son action vieillissante, le fer peut être éliminé ensuite au moyen d'acide, à la manière décrite sous 1°. Si l'on veut faire l'extraction à froid, et enlever ensuite le fer au moyen d'acide, il peut être nécessaire de continuer plus longtemps le traitement préalable au moyen de vapeur ou d'eau chaude, pour obtenir également par ce moyen d'une manière parfaite l'état difficilement soluble dans les acides.

3° On procède exactement comme sous 2°, mais on remplace le traitement par l'eau, la vapeur ou des solutions par un séchage à température ordinaire ou surélevée. Dans toutes ces opérations, la présence d'hydrates, qui restent facilement solubles dans l'alcali dilué ou dans l'acide, est permise.

On peut utiliser cette méthode au travail de l'émeraude ou de minerais semblables, du glucinium en mélangeant, par exemple, une solution de sels acides d'alumine, de glucinium et de fer, obtenue au cours du procédé, avec une quantité d'alcali caustique telle qu'il n'y ait que l'alumine qui entre en solution, et en procédant ensuite suivant l'exemple 1°, ou bien en ajoutant seulement de l'alcali caustique ou du carbonate de soude jusqu'à neutralisation, et en procédant ensuite suivant 1°, 2° ou 3°. Mais si on se trouve en présence d'une solution alcaline ou alcalino-sodique, on peut disposer les choses par exemple de telle sorte que la quantité et la concentration de l'alcali répondent de nouveau aux conditions énoncées sous 1°, et procéder ensuite d'après 1°, ou bien, dans le cas où l'alcalinité est moindre, suivre un des procédés décrits sous 1°, 2° et 3°.

En outre de la différence essentielle qui caractérise déjà ce procédé de celui de Gmelin, on obtient encore cet avantage que la solution d'aluminate peut être régénérée après la précipitation de l'alumine par l'acide carbonique, sans évaporation, simplement par traitement à la chaux.

L'hydrate de glucine que l'on obtient de cette manière pourra encore toujours contenir de petites quantités d'hydrate de fer et d'alumine. Si ces dernières doivent également être éliminées, on peut le faire à la manière suivante :

Ainsi que Lacombe (*Comptes rendus*, vol. 133, p. 874, 1901) l'a découvert, le glucinium forme facilement des combinaisons avec les acides gras simples qui sont solubles dans le chloroforme. Des essais ont démontré que l'on peut employer cette propriété à la séparation du glucinium d'avec l'aluminium et le

fer. Dans ce but, on transforme les métaux à séparer à l'état d'acétates, on les traite à l'acide acétique glacial et on extrait au chloroforme; on obtient alors de l'acétate pur de glucinium, qui peut être employé à la préparation d'autres combinaisons du glucinium.

Si l'on prend, par exemple, pour 10 parties de GfO (sous forme de $\text{Gf}(\text{OH})^2$), une partie de Al^2O^3 et de Fe^2O^3 (sous forme d'hydrates), on les dissout dans de l'acide acétique de concentration quelconque et on évapore le liquide, on mélange à l'acide acétique glacial, on fait sécher à l'abri de l'humidité de l'air (par distillation de l'acide acétique glacial) et on extrait au chloroforme. Après élimination du chloroforme, on obtient immédiatement 99 p. 100 du GfO employé, à l'état pur, sous forme de combinaisons acétiques cristallisées du glucinium. Par un deuxième traitement à l'acide acétique glacial et au chloroforme on peut atteindre facilement une quantité de glucinium pur de 95 p. 100. Le rendement est encore meilleur lorsque la matière première employée est, de prime abord, plus pauvre en alumine et en fer. Au lieu d'extraire les acétates, après leur traitement à l'acide acétique glacial, au moyen de chloroforme, on peut également ajouter de l'eau qui dissout les acétates du fer et de l'aluminium mais non la combinaison acétique du glucinium, et extraire ensuite au moyen de chloroforme.

Procédé de fabrication de prussiate de soude.

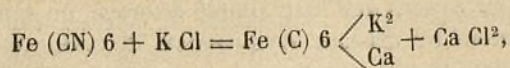
Société des MINES DE BOUXVILLER.

On a fabriqué jusqu'à présent le prussiate de soude (ferrocyanure de sodium) avec le prussiate de chaux extrait des matières épurantes de gaz au moyen de deux procédés qui consistent: l'un, à précipiter le prussiate de chaux avec des sels de fer et à transformer le précipité de bleu au moyen de soude caustique en oxyde de fer et en prussiate de soude; l'autre, à traiter la solution de prussiate de chaux avec du carbonate de soude, ce qui donne un précipité de carbonate de chaux et une solution de prussiate de soude.

Dans les deux procédés, on sépare le prussiate de soude des précipités et on concentre la solution du prussiate de soude dont on obtient le sel pur cristallisation.

Dans la transformation de prussiate de chaux en prussiate de potasse, la précipitation d'un prussiate double de chaux et de potasse peu soluble dans

l'eau, $\text{Fe}(\text{CN})_6 \begin{smallmatrix} \text{K}^2 \\ \text{Ca} \end{smallmatrix}$, que donne l'addition de chlorure de potassium à une solution de prussiate de chaux, permet de faire entrer la moitié du potassium au moyen de chlorure de potassium à bon marché dans la molécule de prussiate.



Brevet français n° 156.416 du 5 juillet 1883, le chlorure de calcium restant en solution.

Le chlorure de calcium, d'un prix si peu élevé, n'a pas été employé jusqu'à présent pour la fabrication du prussiate de soude aux lieux et places de soude caustique ou de carbonate de soude, parce que l'on ne connaissait pas un ferrocyanure double de calcium et de sodium peu soluble, analogue au sel de potassium qui aurait permis de séparer les produits de la réaction.

Suivant la présente invention, en ajoutant du chlorure de sodium à une solution de prussiate de chaux d'après la formule $\text{Fe}(\text{CN})_6 \text{Ca}^2 + 4\text{NaCl} = \text{Fe}(\text{CN})_6 \text{Na}^4 + 2\text{CaCl}_2$, on arrive à séparer industriellement avec avantage le prussiate de soude du chlorure de calcium ainsi obtenu.

Cette séparation se base sur la solubilité beaucoup plus grande du chlorure de calcium à toutes les températures; il en résulte que le prussiate de soude cristallise de la solution des deux sels par refroidissement, ou se dépose en petits cristaux durant la concentration des solutions saturées.

Cette séparation se fait dans de bonnes conditions, parce que, ainsi que l'expérience l'a prouvé, il n'y a pas retransformation inverse du prussiate de soude.

Selon la concentration des solutions, le prussiate de soude cristallise à la température ordinaire ou au-dessous de 0°.

Si la solution du prussiate de chaux employée est suffisamment concentrée, on obtient un dépôt de prussiate de soude, en y ajoutant le chlorure de sodium.

Le prussiate de soude se dépose en petits cristaux durant la concentration à toutes les températures, aussi bien par ébullition à la pression atmosphérique et à pression réduite dans des appareils à vide, que par évaporation.

On peut obtenir la petite quantité de prussiate, qui ne se sépare pas par cristallisation suivant ce procédé, en le précipitant par l'un des autres procédés connus, par exemple avec du chlorure de potassium.

Le procédé décrit ci-dessus permet, à l'encontre des procédés connus jusqu'à présent, d'introduire tout le sodium nécessaire pour la transformation de prussiate de chaux en prussiate de soude au moyen du chlorure de sodium à bas prix.

Il permet de plus de réduire les frais de fabrication en ce sens que, par simple essorage, on sépare aisément les cristaux de prussiate de soude de la solution de chlorure de calcium, tandis que l'ancien procédé produit des précipités volumineux, dont le lavage donne de fortes quantités de solutions faibles à concentrer.

Procédé d'extraction du sulfure de zinc et autres sulfures,

Par M. GUILLAUME DANIEL DELPRAT.

La présente invention a pour objet certains perfectionnements à l'extraction des sulfures de zinc, de plomb et d'argent de leurs minerais, et elle se rapporte plus particulièrement à l'extraction desdits sulfures de la gangue.

Les minerais finement pulvérisés sont plongés dans un bain, c'est-à-dire dans une solution décrite ci-après.

Dans la pratique, le minerai finement pulvérisé peut être versé ou introduit dans le bain d'une manière convenable quelconque. Ce bain consiste en une solution de sel (NaCl) à laquelle on ajoute un acide dilué, de préférence de l'acide sulfurique. La solution est saturée de sel (NaCl), mais une solution plus faible peut également remplir le but. L'acide sulfurique employé est d'à peu près 2 p. 100, mais cette proportion peut également varier suivant la nature du minerai.

La forme du bain n'a aucune importance matérielle; le liquide peut être introduit par une ouverture d'admission au fond ou près du fond et le minerai pulvérisé est introduit par le sommet ou près du sommet, au moyen d'un dispositif convenable. Une écume, comprenant les sulfures, monte au sommet où elle est recueillie avec une écumoire, au moyen de brosses ou amenée à s'écouler. Les résidus sont enlevés par le fond.

Procédé pour produire du méta-crésol à l'aide du crésol brut,

Par la CHEMISCHE FABRIK LADENBURG

La présente invention a trait à un procédé pour obtenir un méta-crésol de grande teneur à l'aide du crésol brut ordinaire du commerce.

Il a été établi par des expériences qui ont conduit au procédé actuel, que le sel calcaire neutre du méta-crésol est beaucoup plus difficilement soluble que le sel correspondant du para-crésol. La différence de solubilité, comparativement à divers dissolvants, tels que l'eau, le crésol, le crésolate de chaux étendu, etc., est la même.

D'après cette observation, on peut effectuer le procédé de séparation de la manière suivante :

On sature le crésol d'hydrate de chaux jusqu'à ce qu'il se forme des crésolates de chaux neutres, on laisse cristalliser et sépare le sel riche en méta-crésolate de chaux que l'on peut, le cas échéant, séparer encore par lixiviation avec de l'eau ou du méta-crésol, de la lessive de crésolate de chaux. On peut aussi mélanger le crésol brut avec moins d'hydrate de chaux et exprimer ou séparer par lixiviation au benzol, etc., le sel calcaire neutre éliminé, de l'eau mère consistant maintenant en majeure partie en crésols libres.

Exemple I. — 200 kilogrammes de crésol brut (donnant un rendement de 96 p. 100 en trinitrométa-crésol).

70 kilogrammes d'hydrate de chaux,
250 kilogrammes d'eau

ont donné 153 kilogrammes de crésolate de chaux sec bien exprimé, à l'aide duquel on a obtenu, par une addition d'acide, un crésol avec un rendement de 125 p. 100 en trinitrométa-crésol.

Exemple II. — 80 kilogrammes d'hydrate de chaux remués et mélangés en bouillie, avec :

80 kilogrammes de crésol brut
ont donné un sel calcaire, qui, après avoir été déplacé et séparé par lixiviation avec du benzol, et décomposé avec un acide, a donné un métacrésol avec un rendement de 124 p. 100 en trinitrométa-crésol.

Le second procédé a sur le premier l'avantage que l'on n'a besoin que très peu d'acide pour décomposer l'eau mère, qui devra naturellement être retransformée en « crésol brut », car elle ne contient le crésol qu'avec peu de sel calcaire à l'état libre.

Si même par le procédé actuel on n'obtient pas les éléments constitutifs purs, ce procédé a sur ceux connus l'avantage d'une grande simplicité et du bon marché, qu'impliquent non seulement le prix peu élevé des matières auxiliaires (chaux, acide chlorydrique, acide carbonique, acide sulfureux ou autre) mais aussi l'absence, dans ces simples opérations, de toute perte due aux décompositions comme

celles, par exemple, qui sont inévitables dans la décomposition des sulfacides.

Il a, sur le procédé de séparation du crésol au moyen des sels de baryum, l'avantage que le métacrésol, important au point de vue technique, peut être facilement produit avec une teneur élevée, car le métacrésolate de chaux est assez difficilement soluble dans l'eau et facilement cristallisable, alors que le sel de baryum correspondant est très facilement soluble, ne cristallise pas et ne peut, par conséquent, pas être épuré.

Procédé pour la fabrication d'oxydes de l'azote,

PAR M. GEBR. SIEMENS

L'invention a pour objet un procédé, par l'application duquel il devient possible de fabriquer par la voie électrique des oxydes de l'azote en employant directement l'air ou des mélanges d'azote et d'oxygène. En appliquant cette invention, on utilise à cet effet un arc électrique que l'on fait traverser par le mélange de gaz à traiter. Il est particulièrement avantageux d'employer des électrodes contenant des combinaisons métalliques, notamment des fluorures, des borates, des silicates, des alcalis, des terres alcalines et du magnésium ou des mélanges de ces combinaisons, soit que ces combinaisons soient additionnées à la masse des électrodes, soit qu'elles enveloppent cette dernière, soit qu'elles en forment l'âme.

On a reconnu comme particulièrement active, une électrode formée principalement de charbon et renfermant entre 10 et 30 p. 100 de spath fluor (fluorure de calcium).

De telles additions ont d'abord pour effets une diminution considérable de la résistance de l'arc lumineux et la formation d'un arc très grand et volumineux. Mais avant tout, il faut tenir compte de l'action chimico-catalytique des additions qui favorise la formation d'oxydes de l'azotate dans l'arc lumineux.

L'emploi d'électrode en charbon a fait reconnaître l'inconvénient qu'au contact des pointes chauffées à blanc des électrodes, l'oxygène du mélange de gaz forme de l'oxyde de carbone et réduit de nouveau une partie des oxydes d'azote formés. On peut diminuer les conséquences de ce contact en n'ajoutant aux électrodes, qui se composent principalement de fluorures, de borates et de silicates des alcalis, des terres alcalines et du magnésium, que la quantité de

charbon strictement nécessaire pour rendre les électrodes conductrices. Les électrodes principalement composées de fluorures, etc., peuvent aussi recevoir soit une enveloppe, soit une âme de charbon qui, l'électrode étant chauffée au degré auquel elle devient bonne conductrice elle-même, peuvent être retirées jusqu'à ce que le charbon se trouve soustrait à l'action directe de l'arc lumineux.

Une autre disposition pour soustraire autant que possible le charbon à l'action du mélange d'air et d'oxygène, consiste en ce qu'on dirige le mélange d'air et d'oxygène par l'arc lumineux de façon à assurer le moins contact possible entre ce mélange et les pointes incandescentes des charbons.

Avec un arc lumineux suffisamment long, on peut facilement obtenir ce résultat, soit en protégeant les charbons, contre l'air en circulation par une enveloppe ou douille appropriées entourant l'extrémité incandescente des charbons, soit en dirigeant le mélange d'air et d'oxygène, qui doit subir l'action de l'arc lumineux, par un tube approprié qui amène ce mélange à une telle proximité de l'arc lumineux qu'il ne traverse que les parties actives de l'arc lumineux et n'entre que le moins possible en contact avec les extrémités des électrodes.

Procédé pour extraire le salpêtre d'ammonium du salpêtre de soude et du sulfate d'ammoniaque.

PAR M. EMILE NAUMANN.

Le salpêtre de potasse s'obtient généralement en faisant réagir l'un sur l'autre le salpêtre de soude et le chlorure de potassium.

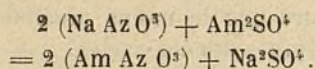
Lorsque l'on veut, par analogie, préparer le salpêtre d'ammonium en faisant bouillir le mélange d'une solution de salpêtre de soude et d'une solution de sulfate d'ammoniaque, l'on n'arrive pas à séparer une quantité suffisante de sulfate de soude pour que les nouvelles eaux-mères ainsi formées laissent déposer, par refroidissement, un produit principalement constitué par du salpêtre d'ammonium; bien au contraire, les eaux-mères bouillantes contenant les symboles Na, Am, So⁴ et AzO³ donnent lieu à la formation d'un sel double contenant du sulfate d'ammoniaque, et ce sel double se trouve en quantité assez considérable pour absorber d'abord à lui tout seul, le pouvoir dissolvant de l'eau contenue dans le mélange. Lorsque ensuite, le salpêtre d'ammonium commence à se déposer, on constate encore la formation continue de sel double, qui se dépose en

même temps que le salpêtre, et qui devient, d'ailleurs, moins soluble au fur et à mesure que la température s'abaisse.

Finalement, l'on constate que la quantité du sulfate double déposé est considérable au point de vue pratique.

Si, par contre, ces solutions bouillantes ne sont refroidies que jusqu'à la température limite à laquelle le pouvoir dissolvant de l'eau se trouve également épuisé pour le salpêtre d'ammonium, l'on ne précipitera d'abord que le sel double contenant le sulfate d'ammoniaque; après avoir recueilli le précipité, l'on peut abaisser la température de la solution par les procédés habituels, et le produit qui se dépose est alors beaucoup moins riche en sulfate, néanmoins, ce dernier se trouve encore en quantité trop grande pour que l'on puisse se contenter des procédés habituels du raffinage pour isoler pratiquement le salpêtre d'ammonium.

Il semble donc, d'après cela, qu'en faisant agir des solutions aqueuses, les lois de la solubilité des sels mis en présence ne permettent pas de réaliser la conversion suivante :



Comme on vient de le voir, les lois de la solubilité maxima des différents sels mis en présence, ne permettent pas en effet, d'isoler l'azotate d'ammoniaque, parce qu'en abaissant la température à partir du point limite pour lequel le sel double est en solution saturée jusqu'à des températures situées au-dessous de 0°, la solubilité de ce sel double diminue dans l'intervalle de température considéré. Malgré cela, le procédé faisant l'objet de la présente demande, permet d'isoler pratiquement des quantités relativement importantes d'azotate d'ammoniaque en opérant de la façon suivante :

D'une part, l'on précipite d'abord le salpêtre d'ammonium au moyen d'un refroidissement accéléré, et l'on s'arrange, d'autre part, de façon à ce que les eaux-mères retiennent le sulfate en solution sursaturée.

Lorsque l'on sépare, comme il a été dit plus haut, le sel double contenant le sulfate d'ammoniaque, en abaissant la température de la solution primitive jusqu'au point limite pour lequel se produit la saturation de l'azotate d'ammoniaque cette température limite représente un point critique pour les nouvelles eaux-mères; car, à cette température, la quantité d'eau dont on dispose suffit tout juste pour

maintenir en solution l'azotate d'ammoniaque et le sulfate, et ces sels commencent à se déposer au moindre abaissement de température.

Lorsqu'on est arrivé à cette température critique, l'on sépare le sel précipité de la solution, et l'on continue à refroidir cette dernière; mais cet abaissement de température ne se produit pas par les procédés que l'on utilise habituellement pour séparer les sels au moyen de leur différence de solubilité.

En général, on laisse refroidir lentement des solutions saturées à haute température en les plaçant dans de grands récipients de cristallisation découverts, ou bien l'on produit un refroidissement rapide et artificiel au moyen d'une agitation mécanique.

Si l'on veut, au contraire, appliquer le procédé faisant l'objet de la présente demande, il faudra placer la solution dans des récipients spéciaux et couverts, dans lesquels on dispose des surfaces réfrigérantes séparées entre elles par des espaces assez faibles.

L'on contraint, ainsi, la solution à subir un refroidissement accéléré, qui n'est troublé par aucune cause extérieure. En opérant de la sorte, on obtient un dépôt de cristallisation qui n'est guère constitué, au point de vue pratique, que par du salpêtre d'ammonium, tandis que les eaux-mères forment une solution sursaturée de sulfate, et la partie maintenue en sursaturation ne se dépose que lorsqu'on a retiré le salpêtre précipité.

Ce dernier, débarrassé mécaniquement des eaux-mères qui s'y trouvent mélangées, constitue un produit brut très riche en azotate d'ammoniaque; sa contenance en sulfate est si faible, qu'en lui faisant subir les opérations habituelles du raffinage, on le transforme en un salpêtre d'ammonium de grande valeur, présentant le degré voulu de pureté.

L'étude approfondie de ce refroidissement accéléré et de cette sursaturation a conduit aux résultats suivants :

Chaque façon d'opérer et chaque phase de la réaction donnent naissance à des solutions qui diffèrent entre elles (abstraction faite de la quantité d'eau) par les proportions dans lesquelles se trouvent réunis les symboles Na, Am, So⁴ et AzO³, que contenaient les sels des solutions primitives.

On supposera maintenant, pour désigner d'une façon uniforme la composition totale de ces solutions, que l'on compte tout l'ammonium comme azotate d'ammoniaque, l'acide sulfurique comme sulfate de

soude, et les symboles restants Na et AzO^3 comme salpêtre de soude, et, pour éviter les difficultés pratiques, l'on ne fera pas entrer en ligne de compte un abaissement de température descendant au-dessous de -5° .

Ceci posé, pour arriver à produire la précipitation isolée du salpêtre d'ammonium au moyen du refroidissement accéléré décrit plus haut, il sera nécessaire d'employer des solutions satisfaisant aux conditions suivantes : pour les parties constituantes de 100 parties de sulfate de soude, ces solutions devront contenir plus que les parties constituantes de 300 parties d'azotate d'ammoniaque ; en outre, pour cent parties d'eau, ces solutions devront contenir plus que les parties constituantes contenues dans cent parties d'azotate d'ammoniaque. Ces solutions contiendront, de plus, une quantité quelconque de salpêtre de soude, qui devra suffire pour saturer l'eau de la solution.

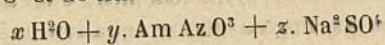
Le salpêtre de soude qui se trouve en solution en présence du salpêtre d'ammonium et du sulfate de soude ne détruit pas l'inertie du sulfate maintenu en solution sursaturée, il paraît, au contraire, que la présence de ce salpêtre de soude facilite considérablement cette sursaturation.

Pour arriver à produire pratiquement la précipitation isolée du salpêtre d'ammonium, en employant le procédé du refroidissement accéléré, il est nécessaire de prendre des solutions pour lesquelles le phénomène de sursaturation se montre d'une façon bien tranchée, et pour lesquelles chaque échelonnement du refroidissement produise un effet utile relativement considérable, pour qu'il ne soit pas nécessaire de descendre à des températures trop basses qui entraîneraient à des complications et à des dépenses considérables. Les solutions particulièrement avantageuses contiennent, pour cent parties d'eau, beaucoup plus que les parties constituantes de cent parties de salpêtre d'ammonium ; de plus, pour les parties constituantes de cent parties de sulfate de soude, elles contiennent beaucoup plus que les parties constituantes de 300 parties de salpêtre d'ammonium ; elles doivent contenir, en outre, des quantités considérables de salpêtre de soude.

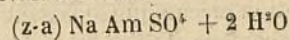
Enfin, l'on doit s'arranger de façon à ce que le pouvoir dissolvant de l'eau contenue dans les solutions à traiter ne soit pas encore épuisé pour le salpêtre de soude, lorsqu'on est arrivé à la température finale, pour ne pas obtenir une précipitation de salpêtre de soude, qui se mélangerait au précipité de salpêtre d'ammonium.

Pour que les solutions en question aient une composition rationnelle en suivant la désignation adoptée plus haut il faut prendre de 30 à 50 parties de sulfate de soude pour 100 parties d'eau ; et la plus grande partie du sulfate de soude contenue dans ces solutions s'obtient en refroidissant, comme on l'a vu plus haut, les eaux-mères bouillantes composées de sulfate d'ammoniaque et de salpêtre de soude dissous dans l'eau ; par suite du dépôt du sulfate double d'ammonium et de sodium, l'on compose la solution de parties équivalentes des sels primitifs. En tenant compte de la désignation employée plus haut, la réaction peut se représenter par l'égalité suivante :

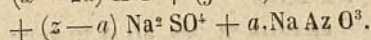
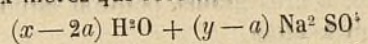
Eaux-mères résultant de l'ébullition du mélange de Na AzO^3 et de $\text{Am}^2 \text{SO}^4$:



sulfate double d'ammonium et de sodium précipité + 2 équivalents d'eau :



+ les eaux-mères qui restent :



Le surplus de sulfate de soude qui doit prêter son concours dans les solutions utilisées pour isoler le salpêtre d'ammonium, peut-être ajouté dans le mélange dès le début de l'opération ; on peut aussi, si l'on veut, ne l'ajouter que plus tard dans les solutions déjà transformées par une phase plus avancée de l'opération.

Pour réaliser pratiquement l'échange entre le salpêtre de soude et le sulfate d'ammoniaque, l'inventeur procède de la façon suivante :

a) On fait bouillir le mélange d'une solution de salpêtre de soude et d'une solution de sulfate d'ammoniaque, dans le but de faire déposer le sulfate de soude.

Il est recommandable d'employer des quantités équivalentes des deux sels primitifs, ou bien d'avoir un léger excès de salpêtre de soude, et l'on ne pousse l'ébullition que juste assez pour produire un précipité à gros grains ; l'on arrive ainsi facilement à obtenir des eaux-mères présentant la composition suivante :

Pour 100 parties d'eau, l'on trouve les parties constituantes de 180 à 200 parties d'azotate d'ammoniaque, et de 60 à 70 parties de sulfate de soude et, éventuellement, une quantité plus ou moins grande d'azotate de soude. L'on emploie les méthodes connues pour séparer les eaux-mères bouillantes du sulfate précipité.

b) Les eaux-mères ainsi obtenues sont soumises à un abaissement de température, jusqu'à ce qu'elles arrivent à peu près au point limite, pour lequel la solution est saturée d'azotate d'ammoniaque; cette opération occasionne un précipité de sel double; et a pour but de former de nouvelles eaux-mères contenant relativement moins de sulfate et pouvant, après filtration, être concentrées, au besoin, de façon à augmenter leur richesse en salpêtre d'ammonium.

Lorsque l'on se maintient dans les limites prévues dans le paragraphe a, la température limite de saturation pour l'azotate d'ammoniaque se trouve comprise, dans chaque cas particulier, entre 15° et 20°. Dans le but d'augmenter la rapidité du travail, l'on a intérêt à refroidir artificiellement les eaux-mères bouillantes au moyen d'une agitation mécanique, jusqu'à ce qu'on arrive à la température voulue. Il faut, d'ailleurs, que la rapidité de ce refroidissement et de cette agitation mécanique se fassent dans des conditions telles que l'on obtienne un précipité de sulfate double, à gros grains, pouvant être facilement recueilli sur le filtre.

Les nouvelles eaux-mères, ainsi formées, contiennent pour cent parties d'eau, les parties constituantes de 160 à 189 parties d'azotate d'ammoniaque et de 24 à 26 parties de sulfate de soude, avec des quantités importantes d'azotate de soude. L'on emploie les méthodes connues pour séparer les parties précipitées du liquide; ce dernier est, au besoin, concentré par l'évaporation d'une partie de l'eau qu'il contient, puis il est traité par la méthode décrite plus loin, dans le paragraphe c, sans qu'il soit nécessaire d'atteindre des températures descendant au-dessous de 0°. Au point de vue de la pratique, il suffit, dans chaque cas particulier, de pousser la concentration des solutions, de façon à ce que ces dernières contiennent, pour cent parties d'eau, les parties constituantes de 220 à 250 parties d'azotate d'ammoniaque.

c) Dans le but de produire un précipité solide, constitué principalement par un salpêtre d'ammonium, l'on soumet les solutions traitées par les moyens décrits dans le paragraphe b, au refroidissement forcé et accéléré qui, d'ailleurs, ne doit être troublé par aucune cause extérieure.

Pour arriver à isoler d'une façon certaine le précipité de salpêtre d'ammonium des solutions considérées, il faut que, pendant ce traitement, ces dernières ne subissent pas le contact d'une partie solide du sulfate double d'ammonium et de sodium; il faut, de plus, que le refroidissement accéléré

ne soit troublé par aucune cause extérieure produite par une agitation mécanique du mélange ou par une surface d'évaporation trop grande.

Pour chacune des solutions que l'on veut traiter par la méthode décrite dans le paragraphe b, il existe une température critique, pour laquelle le pouvoir dissolvant de l'eau est épuisé pour les sels que cette eau contient en dissolution. Des expériences répétées ont montré que, pour obtenir d'une façon certaine la précipitation isolée du salpêtre d'ammonium, il fallait partir d'une température située au-dessus de la température critique, pour produire un refroidissement aussi rapide que possible, jusqu'à ce que l'on atteigne une température inférieure de 10 ou 15° à cette température critique.

Pour les solutions que l'on veut traiter par les méthodes décrites dans les paragraphes a et b, cette température critique est comprise entre 15° et 35°, suivant l'état de concentration des solutions. Lorsque cette concentration remplit les conditions exigées par une disposition rationnelle du travail, c'est-à-dire lorsque les solutions contiennent, pour 100 parties d'eau, les parties constituantes d'environ 200 ou 250 parties d'azotate d'ammoniaque, on arrive à obtenir, dans chaque cas, un résultat très satisfaisant, en prenant les solutions à une température de 35 ou 40° et en les transportant dans des récipients appropriés de réfrigération, dont les surfaces réfrigérantes sont à une température voisine de 10°. Lorsque les surfaces réfrigérantes sont séparées par des intervalles convenables variant entre 50 et 100 millimètres, l'on constate qu'au bout de 10 ou 20 minutes environ, la température des solutions considérées est descendue au-dessous de la température critique d'une quantité suffisante pour donner lieu à une précipitation relativement importante de salpêtre d'ammonium.

En même temps, la sursaturation du sulfate des eaux-mères paraît prendre un caractère plus stable par suite de la présence du salpêtre déposé, et l'on peut alors refroidir la solution avec une vitesse plus modérée, jusqu'à ce que l'on soit arrivé à la température finale, et ceci sans influencer aucunement l'état de sursaturation du sulfate; on continue d'ailleurs à laisser la solution en contact avec les matières déposées. Il faut cependant veiller à ce que le contact ne dure pas plus de deux ou trois heures, parce que sans cela, les matières déposées risqueraient de contenir du sulfate.

Pour déterminer le moment où l'on doit arrêter ce refroidissement, il faut se préoccuper unique-

ment de savoir si l'augmentation du rendement en salpêtre d'ammonium compense la plus-value des difficultés et des frais obtenue en abaissant encore la température.

d) On procède de la façon ordinaire pour séparer les eaux-mères du précipité résultant des opérations décrites dans le paragraphe c. Ce précipité contient un très grand pourcentage de salpêtre d'ammonium, que l'on peut obtenir ensuite à l'état de pureté absolue par l'opération du raffinage.

e) Le sulfate double d'ammonium et de sodium résultant du refroidissement des solutions considérées, s'utilise de la façon suivante :

Il remplace le sulfate d'ammoniaque dans les solutions que l'on veut traiter ensuite par les procédés décrits dans le paragraphe a.

f) Les eaux-mères résultant des opérations décrites dans le paragraphe d seront additionnées de sulfate d'ammoniaque et, au besoin, concentrées, de façon à ce qu'elles soient composées comme les eaux-mères résultant de l'opération a ; puis on les traite en même temps que ces dernières par les opérations successives décrites dans les paragraphes a, b, etc.

REVUE

DES PÉRIODIQUES FRANÇAIS & ÉTRANGERS

Camphre artificiel, par A. F. COLLINS (*Mercks Rep.*, 13, 42).

On introduit environ une tonne d'huile de térébenthine dans un bac pourvu d'une conduite de vapeur et ajoute de l'acide oxalique anhydre ; la réaction terminée, on obtient du formiate et de l'oxalate de pinyle. Le liquide est distillé à la vapeur en présence d'un alcali, ce qui produit du camphre ordinaire avec l'oxalate de pinyle et du bornéol avec le formiate de pinyle.

Ce produit brut est passé au filtre-pressé pour le débarrasser de toute trace d'huile. Le mélange de camphre et de bornéol purifié est placé dans un bac d'oxydation, dans lequel le bornéol par oxydation se transforme en camphre ordinaire. Ce dernier est séparé du liquide oxydant par turbinage et finalement sublimé.

L'huile de térébenthine ainsi traitée produit de 25 à 30 0/0 de son poids en camphre. L'opération dure environ 15 heures.

Sur le camphre consommé, on utilise environ le quart en médecine et le reste dans l'industrie, comme la fabrication du cuir artificiel, du celluloïd, du coton-poudre, des pellicules photographiques, etc.

L'aluminium, par J. B. C. KERTHAW (*Technics*, 1904, 276).

L'auteur décrit les procédés Cowles, Hall, Heroult, ce dernier étant presque le seul employé dans les usines européennes : à Foyers (Angleterre), Neuhausen et Rheinfelden (Allemagne) et La Praz (France).

L'aluminium électrolytique est obtenu à une pureté de 99,6 0/0, ce qui a été obtenu par l'emploi de l'alumine pure, préparée avec la bauxite, dont le traitement se fait aujourd'hui dans les principales usines, qui préparent aussi les électrodes de charbon, dont elles font usage.

Le coût de l'aluminium ressort à environ 1 shilling par livre (de 453 gr.), établi sur les données suivantes :

Energie électrique	1,8 pence
Alumine	4,5 —
Electrodes	1,5 —
Main-d'œuvre et direction	1,5 —
Fournitures diverses	0,75 —
Intérêts, réparation, amortissement	1,75 —
Total ...	11,80 pence

Il ressort de ce tableau l'importance industrielle très grande que présenterait un procédé économique d'extraction de l'alumine de la bauxite.

L'auteur étudie ensuite les applications diverses de l'aluminium, entre autres son emploi en place de pierres lithographiques.

Ces emplois sont classés : comme conducteur électrique, moulages d'acier, thermité, lithographie (au lieu de pierres), explosif (ammonite), usages divers.

Recherches sur le dosage de la graisse dans le lait d'après le procédé Gottlieb-Roese, par POPP (*Zeit. Unters. Nahr. i. Gen. Mitt.*, 1904, 6).

Verser 10 cc. de lait dans une éprouvette graduée au demi-cent. cube, puis 1 cc. d'ammoniaque, 10 c. d'alcool, 25 cc. d'éther et 25 cc. d'éther de pétrole, bouillant au-dessous de 60°. Agiter, reposer pendant 1 heure, siphonner dans un flacon jaugé en rinçant le siphon avec de l'éther ; distiller le dissolvant et peser après la dessiccation le corps gras. Selon l'auteur, ce procédé est le plus rapide et le plus précis.

Analyse des apprêts et encollages, par L. PIERRE (*Ann. ch. analyt.*, 1904, 8).

L'auteur suppose en présence la graisse, le savon, la glycérine, la gélatine, l'amidon, la dextrine, le glucose, les chlorure et sulfate de magnésium, les chlorures et sulfate de zinc, le kaolin, le talc, le carbonate de chaux. On épuise à l'éther de pétrole par malaxage, 30 gr. de matière. L'éther évaporé, on obtient la graisse identifiable d'après les réactions générales. L'alcool à 95°, dis-

sout dans le résidu de l'épuisement précédent, le savon, le glucose, la glycérine, les chlorures de magnésium et de zinc.

On chasse l'alcool, dissout le résidu dans l'eau bouillante et transvase la solution dans une boule à décantation où l'on sépare les acides gras des savons au moyen d'acide chlorhydrique; on les sépare alors par l'éther. Le résidu aqueux, réuni aux eaux de lavage, est porté à 250 cc. Sur 50 cc., on dose la magnésie; sur 50 cc., on sépare le zinc. La glycérine se reconnaît à l'aspect sirupeux des liqueurs alcooliques et se dose sur 100 cc. de liqueur aqueuse débarrassée des acides gras à l'état de savon de plomb; la liqueur concentrée est traitée par l'alcool étheré, évaporée à 70°, le résidu pesé, puis porté à 150° et pesé, ce qui donne la glycérine par différence.

Par épuisement à l'eau, le résidu de l'extraction à l'alcool abandonne la dextrine, qu'on dose après saccharification, et les sulfates. L'amidon se dose sur le résidu de l'opération précédente après saccharification.

Pour doser l'eau, la silice et l'alumine, on sèche 5 gr. à 110°, incinère, puis désagrège au carbonate de soude; on reprend par l'acide chlorhydrique qui laisse la silice. L'alumine est précipitée par l'ammoniaque. La formule $2\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{H}_2\text{O}$ permet de transformer l'alumine en kaolin; le reste de silice est calculé en talc d'après la formule $3\text{MgO}, 4\text{SiO}_2, \text{H}_2\text{O}$.

La gélatine est dosée sur la solution aqueuse provenant de l'épuisement de l'appât: l'azote trouvé, multiplié par 6,5, donne la gélatine.

Méthode de recherche des fluorures et autres antiseptiques dans les beurres, par A. LEYS (*Journ. pharm. chim.*, 1904, 238).

Les antiseptiques employés pour la conservation des beurres sont en général solubles dans l'eau et leur recherche se fait dans l'eau de fusion. On obtient une indication rapide sur la présence ou l'absence de fluorures, en remplaçant l'évaporation de cette eau et l'examen du résidu, par la clarification de l'eau de fusion toujours trouble par addition d'une solution aqueuse d'acide picrique à 2 0/0 qui précipite les matières albuminoïdes et ne solubilise pas le phosphate de chaux en suspension. Le filtrat limpide, mais coloré en jaune, traité par une solution de sel de calcium, se trouble surtout à l'ébullition, par formation de fluorure de calcium, en cas de présence de fluorures. La recherche des fluoroborates et des fluosilicates alcalins s'exécute de la même façon.

L'auteur conseille d'employer comme réactif calcique le citro-phosphate de chaux, obtenu par addition de phosphate de chaux précipité à une solution d'acide citrique à l'ébullition. Le réactif additionné de quelques gouttes de formol se conserve bien. Si la présence des fluorures a été caractérisée par cette méthode, les résultats sont confirmés par la recherche habituelle dans les cendres.

Progrès réalisés dans l'industrie des matières explosives depuis le développement de la chimie organique, par W. WILL (Soc. chimique de Berlin).

Le nombre des substances explosives s'est considérablement agrandi depuis le développement de la chimie organique. La poudre noire était seule employée jusqu'à la fin du XVIII^e siècle. La découverte de la nitro-cellulose par Schoenbein en 1846 et de la nitro-glycérine par Sorrero, amena une révolution dans ce domaine.

Le conférencier examine en détail ces découvertes et les nombreuses applications qui en découlent, surtout la diminution dans le danger de fabrication qui a été apporté. Ensuite, il mentionne la découverte par Alfred Nobel de la dynamite, suivie de celle de la gélatinodynamite. Il s'en suivit une série de recherches sur les combinaisons organiques nitrées et on élaborait des méthodes de mesures exactes des vitesses de combustion et des pressions qui se produisent au moment de l'explosion. On doit à Vieille la préparation de nombreux cotons-poudres, dont un certain nombre est encore en usage aujourd'hui.

Enfin, M. Will examine les explosifs de sûreté en usage dans les mines de charbon, et destinés à éviter les explosions de grisou; leur connaissance est due aux travaux de Sprengel, entrepris en 1873 et ils sont susceptibles de nombreux perfectionnements.

L'aluminothermie appliquée à la production des métaux purs exempts de carbone, par HANS GOLDSCHMIDT (*Electrochemical Industry*, 1904, 143).

Les deux plus importants parmi les métaux difficilement réductibles, sont le chrome et le manganèse, qui peuvent être obtenus aisément par l'utilisation du pouvoir réducteur de l'aluminium.

Chrome. — On obtient couramment du chrome fondu exempt de carbone et à un degré de pureté de 98-99 0/0. Les impuretés sont constituées par des traces de fer et de silicium. Le chrome ainsi obtenu est un métal cassant et brillant, à point de fusion supérieur à celui du platine. L'emploi du chrome pur permet l'obtention d'acier au chrome à haute teneur, contenant moins de carbone que ceux obtenus avec les ferro-alliages.

L'addition de chrome pur au four Martin doit se faire à la fin de l'opération, et l'on doit user de dispositifs évitant la perte de métal par oxydation et volatilisation. Un acier à outils, de qualité toute spéciale, doit avoir 5 à 10 0/0 de chrome, 5 à 10 0/0 de tungstène et pas plus de 0,6 à 0,7 0/0 de carbone.

Manganèse. — Le degré de pureté qu'on puisse atteindre est de 99 0/0; le manganèse ainsi obtenu résiste bien à l'action de l'air, alors que le manganèse obtenu par réduction de l'oxyde au creuset s'effrite plus ou moins au contact de l'air. Le point de fusion, selon Heraeus, serait

de 1.245°. L'acier au manganèse convient pour les pièces soumises à de gros efforts de traction, mais c'est surtout dans la fonderie de cuivre que le manganèse présente le plus d'avantages. L'addition du manganèse en laiton, en toutes proportions, augmente la résistance mécanique et permet le laminage.

Le manganèse est un désoxydant pour l'obtention de bons moulages de nickel, non poreux et très denses. La dose est de 2 0/0 de manganèse pur ajouté au bain liquide. Cette addition est plus avantageuse que celle du magnésium, dont un excès est néfaste. Dans la fonderie de bronze, les moulages de bronze à 5 à 6 0/0 de manganèse ont à peu près la même coloration que le cuivre, et résistent fortement au feu; ces moulages conviennent particulièrement pour les foyers de chaudière ou de locomotive ou encore les tuyères de hauts fourneaux.

Molybdène. — L'auteur signale aussi la production du molybdène pur fondu, qu'il considère préférable au molybdène commercial ordinaire que l'on trouve en poudre, et qui, sous cette forme, est toujours plus ou moins oxydé lorsqu'on veut l'incorporer à l'acier.

Nouvelle fabrication d'alcool au moyen d'ozone et d'acétylène, par S. JAY (*Elektrochem. Technik*, 1904, 42).

On fait réagir l'ozone sur un mélange de 1 p. en volume d'acétylène et de 4 p. en volume d'hydrogène à basse température, et on obtient de l'alcool. Le récipient en forme de tube ne doit pas mesurer plus de 20 cm. de diamètre et contient deux tubes concentriques servant à l'adduction des gaz. Ce tube est refroidi au moyen d'un serpentín intérieur, dans lequel circule de l'acide carbonique liquide qui ne tarde pas à se solidifier. Par suite de la basse température produite, l'alcool est soustrait aux réactions chimiques secondaires et il se déverse dans un deuxième récipient fortement refroidi.

Fabrication électrique de l'acide azotique, par A. NOBON (*Electric.*, 1904, 135).

Kowalski et Moscicki emploient, pour produire électriquement les produits oxygénés avec l'azote de l'air, des tours isolées, pourvues d'ouvertures où s'engagent des tiges d'aluminium distantes de 20 cm. les unes des autres; dans le milieu passe un conducteur amenant un courant de 50.000 volts.

Le rendement en acide azotique est de 53 gr. par kilowatt-heure et il peut être doublé si on charge l'air de 50 0/0 d'azote. On obtient 1 kil. d'acide avec 500 litres d'azote. Si le gaz est produit électriquement, il faut 8 kw.-heure, qui s'ajoutent aux 9 kw.-heure absorbés par la réaction. Les dépenses provoquées par l'addition d'azote ne sont pas compensées. Claude pense que par l'extraction de ce gaz de l'air liquide, on ne consomme pas plus de 1 kw.-heure.

On peut également améliorer les résultats en em-

ployant une différence de potentiel de 150.000 ou 200.000 volts au lieu de 50.000. Mais les transformateurs actuels ne permettent pas d'obtenir ces résultats. D'après Kowalski et Moscicki, 100 kil. d'acide azotique reviennent à environ 9 fr. 50, si on calcule le kw.-heure à 0 fr. 0095. Aux chutes du Niagara, ce prix serait réduit de moitié. Le prix de vente actuel de l'acide azotique est de 26 à 27 fr. les 100 kil.

Alcool solidifié (*The Mechan. Rev.*, 1904, 258).

La solidification de l'alcool peut être obtenue, suivant un brevet allemand, par l'addition de savon, particulièrement du stéarate de sodium; suivant un autre brevet, par l'addition de collodion; suivant un troisième, par celle de cellulose acétique.

Il suffirait de 1,25 0/0 de savon pour solidifier l'alcool. Cependant un chimiste du « Chemical Testing Laboratory » n'a pu que gélatiniser et non solidifier de l'alcool de 90° à 95° et avec addition de 5 0/0 de savon. Il y a de plus constats que l'alcool ainsi solidifié, exposé à l'air, y perd en trois heures, par évaporation, environ 40 0/0 d'alcool. Les deux autres procédés peuvent donner de meilleurs résultats. L'alcool solidifié brûle avec une flamme bleue, passant au jaune (sodium), mais non fuligineuse, laissant un très faible résidu brun, provenant des substances ajoutées, tandis que l'alcool solidifié avec du collodion ou de la cellulose acétique, brûle avec une flamme volumineuse, un peu fumeuse, et émet, en faible quantité il est vrai, des vapeurs dangereuses.

Agglomérants pour briquettes de charbon, par ROBERT SCHORR (*Erg. and Mining Journ.*, 1904, 563).

La fabrication des briquettes est peu développée aux Etats-Unis, parce qu'on peut obtenir à bon compte du bon charbon et que les agglomérants sont rares et chers, et d'autre part aux endroits où le charbon est plus rare, on utilise comme combustible l'huile minérale. La plus grande fabrique de briquettes est celle de San-Francisco et San Joaquin Coal Company à Stockholm, en Californie. Deux presses fournissent là-bas chacune 180 à 220 tonnes par 24 heures. La grosseur des grains du charbon ne doit pas dépasser 0,6 cm. et la teneur en cendres 6 0/0. Les agglomérants utilisables doivent corriger les propriétés calorifiques et la combustibilité de la matière première. Le goudron de houille, dont le coke et les charbons de cornue fournissent 3 à 6 0/0, laissent à la distillation 66 0/0 de brai dur, contenant 75 à 80 0/0 de carbone et 0,25 à 0,5 0/0 de cendre. Une addition de 5 à 10 0/0 de brai dur, d'une capacité calorifique de 8.000 calories, la valeur de la briquette de 2 à 4 0/0. Le goudron et le brai mou conviennent moins comme agglomérants, par suite de la fumée et de l'odeur développée; en outre, ces briquettes se ramollissent par la chaleur et collent l'une à l'autre. En Belgique, on

prend du brai dur et 1 à 1,5 0/0 de goudron; les briquettes fument et sentent fort.

On a essayé de remplacer le brai dur, qui est coûteux, par d'autres substances, mais sans grand résultat. Comme substances organiques, on utilise encore: l'amidon et des substances amylacées, l'albumine et de la mélasse de sucre. Ce dernier produit fournit de bonnes briquettes qui sont toutefois hygroscopiques, c'est pourquoi on ajoute un peu d'huile de lin. Les agglomérants de moindre valeur sont les résines, l'asphalte, les huiles, les gommes, etc. Comme mélasse, une proportion de 1 à 1,5 0/0 suffit. Dans les régions tropicales, on préfère des agglomérants minéraux. L'argile, le sel, le gypse, le lait de chaux, sont de moindre valeur que le silicate de soude. Le poussier de charbon donne avec 0,75 à 1 0/0 de silicate de soude une bonne briquette, qui toutefois doivent sécher en 5 à 8 jours. Le plus important des agglomérants minéraux est le ciment de magnésie, dont 5 0/0 fournissent une briquette très dure; la teneur en cendres est augmentée de 2,5 0/0 et les briquettes durcissent à l'air en 6 à 10 heures.

Un bon ciment de magnésie se compose de 30 à 45 parties de chlorure de magnésium, 30 parties de magnésie à 93 0/0 et 60 parties d'eau. On mélange à sec la magnésie avec le charbon, puis on incorpore le chlorure de magnésium et presse la masse aussi sèche que possible.

Là où on dispose de bonnes briquettes agglomérées au brai dur, la briquette de magnésie ne peut, par suite de sa forte teneur en cendres, lutter.

Succédané du caoutchouc, par C. O. WEBER
(*Gummi Zeiteing.*, 1904, 698).

Répliquant à un article de O. N. Witt, paru dans le *Prometheus*, article condamnant l'abus des succédanés, surtout dans l'industrie du caoutchouc, où il est dit que les additions de substances organiques et minérales ne constituent qu'un moyen de diminuer le prix aux dépens de la qualité, l'auteur dit que certaines additions, comme l'oxyde de zinc, la chaux et la magnésie, les sulfures de zinc et d'antimoine ont un but technique bien déterminé à atteindre, ce qu'il n'est pas possible de faire autrement.

En ce qui concerne l'addition des factices, les affirmations de Witt seraient historiquement inexactes; d'autre part, l'emploi du factice dans l'industrie du caoutchouc a été une erreur incontestable.

Les appréciations de Witt sur la régénération du vieux caoutchouc sont fausses, autant au point de vue du produit que de la méthode de travail. On ne peut se servir pour la régénération que de vieux caoutchouc de bonne qualité, ceci est surtout applicable aux énormes quantités de vieilles chaussures en caoutchouc. Le caoutchouc régénéré du commerce est considéré comme un produit excellent, permettant d'obtenir des résultats qu'on ne peut atteindre avec du caoutchouc pur. Comme charge

proprement dite, l'auteur considère seulement le sulfate de baryte et la craie, tout en n'admettant pas leur emploi, comme constituant simplement une falsification.

Détermination de l'alcool méthylique dans la formaldéhyde, par R. GNEHM et F. KAUFER
(*Zeitschr. Angew. Chem.*, 1904, 673).

La méthode, qui est surtout destinée aux applications industrielles, repose sur la combinaison de l'aldéhyde formique, par condensation, avec un composé approprié, et distillation consécutive de l'alcool méthylique.

La densité du distillat, déterminée au moyen d'un pycnomètre, permet de calculer la teneur en alcool méthylique. Pour combiner la formaldéhyde, on recommande du sulfanilate de sodium. Selon les auteurs, l'approximation obtenue est de 0 gr. 5 à 0 gr. 6 pour 100 cc. de liquide examiné.

L'essence de térébenthine et ses succédanés, par URZ (*Chem. Rev. Fett. u. Harz Ind.*, 1904, 67).

Il résulte des essais de l'auteur que, s'il est facile de distinguer de l'essence de térébenthine de ses succédanés purs, le mélange des deux est par contre extrêmement difficile à décèler.

BREVETS D'INVENTION

LISTE DES BREVETS D'INVENTION LES PLUS
RÉCEMMENT DÉLIVRÉS.

ALLEMAGNE

Produits et procédés chimiques.

- 436 385. — 14 novembre 1900. — Wirth. — Appareil à concentrer les masses pâteuses.
- 437 651. — 27 février 1902. — Muller. — Appareil à distillation fractionnée.
- 437 583. — 15 mai 1902. — Schmidt. — Centrifuge à séparer les corps solides et liquides.
- 438 008. — 1^{er} janvier 1902. — Deutsche Solvay Werke. — Composés alcalins bromés et iodés.
- 439 029. — 24 janvier 1901. — Landshoff-Meyer. — Préparation des nitrates alcalins.
- 438 028. — 17 août 1900. — Hoepfner. — Sulfates alcalins transformables en alcalis caustiques et carbonates alcalins.
- 435 834. — 28 novembre 1899. — Kornmann. — Préparation du sel de Sedlitz par l'eau de saline.
- 437 495. — 3 septembre 1901. — Sadler. — Purification de l'antraquinone brute.
- 437 782. — 28 août 1900. — Farbenfabriken V. Bayer. —

- Préparation de p-nitrochloro ou p-nitrobromoanthraquinone.
- 137 846. — 10 janvier 1900. — Badische Anilin Soda Fabrik. — Préparation des esteramides de l'acide phenylglycine-o-carbonique.
- 137 207. — 5 juin 1900. — Badische Anilin Soda Fabrik. — Ester salicylique des alcaloïdes de l'écorce de China.
- 137 208. — 19 novembre 1901. — Farbwerke V. Meister Lucius. — Préparation d'indoxyl par l'acide méthylantranilique.
- 137 622. — 28 novembre 1901. — Farbenfabriken V. Bayer. — Nitrates alcoyles d'otropinium.
- 136 394. — 5 mai 1901. — Parobel. — Appareil de condensation pour vapeurs acides.
- 137 231. — 3 février 1901. — Ciantar. — Extraction des éléments albuminoïdes de la viande.
- 137 643. — 3 avril 1901. — Buchner. — Séparation du protoplasma de la levure.
- 137 994. — 26 septembre 1901. — Jollis. — Préparation par le sang de substances albuminoïdes décolorées inodores et insipides.
- 137 934. — 5 juillet 1900. — Theisen. — Vaporisation et distillation des liquides.
- 137 757. — 22 août 1901. — Clemang. — Purification des gaz.
- 138 093. — 20 octobre 1900. — Badische Anilin et Soda Fabrik. — Procédé pour rendre durables les hydrosulfites solides.
- 138 134. — 7 juillet 1900. — Badische Anilin et Soda Fabrik. — Produits de substitution halogènes des mono-amidoanthraquinones.
- 138 172. — 3 janvier 1901. — Konmann. — Extraction du sel de cuisine.
- 138 219. — 15 août 1900. — Hall. — Production d'alumine pure par la bauxite.
- 137 847. — 28 mars 1901. — Marckwald. — Séparation des o- et p-chloronitrobenzols.
- 137 935. — 17 juin 1901. — Produits chimiques de Thann. — Préparation d'acide toluolsulfonique.
- 138 030 et 138 031. — 14 janvier 1902. — Gaess. — Acide monoformyl-1.4.-naphtylènediamine 6- ou 7-monosulfonique.
- 138 141. — 2 février 1902. — Harmonn-Reimer. — Production de géraniolcyclique.
- 137 953. — 18 janvier 1901. — Deutsche Gold et Siller Scheide Anstalt. — Préparation de dérivés d'indoxyle par les glycines aromatiques.
- 138 098. — 2 août 1901. — Farbwerke V. Meister Lucius. — Préparation de phényl-amidocétonitrile.
- 138 124. — 20 avril 1902. — Rohde. — Masse antiseptique arrêtant le sang.
- 137 995. — 4 février 1902. — Buchner. — Séparation du protoplasma de la levure.
- 138 315. — 20 octobre 1900. — Badische Anilin et Soda Fabrik. — Procédé pour rendre durables les hydrosulfites solubles.
- 138 392. — 16 août 1901. — Erdmann. — Préparation d'oxychlorure de phosphore.
- 137 330. — 21 juin 1901. — Blumer. — Préparation d'amidon soluble par des acides organiques volatils.
- 137 650. — 20 mars 1901. — Untieldt. — Appareil à cuire, vaporiser et distiller.
- 137 814. — 28 mars 1901. — Marckwald. — Séparation des mélanges liquides entektiques.
- 138 531. — 23 mai 1901. — Badische Anilin et Soda Fabrik. — Préparation de chlorure de sulfuryle.
- 138 100. — 2 octobre 1897. — Haarmann-Reimer. — Préparation de -ionone.
- 138 207. — 26 mai 1901. — Chemische Fabrik V. Heyden. — Préparation d'esters acidiphenylglycine-o-carboniques.
- 138 442. — 20 août 1901. — Bengough. — Préparation électrolytique d'alcools ou aldéhydes ou ponctions cétones par les carbonates.
- 138 443. — 17 décembre 1901. — Farbenfabriken V. Bayer. — Préparation des atropiniumnitrates alcoyles.
- 138 188. — 20 novembre 1900. — Kalle. — Préparation de l'acide p-sulfoanthranilique.
- 138 324. — 14 septembre 1900. — Deichler. — Préparation de dioxynaphtacènequinone.
- 138 325. — 14 septembre 1900. — Deichler. — Préparation de dérivés de naphacènequinone.
- 138 393. — 19 novembre 1901. — Heller. — Préparation d'acide méthylènediantranilique.
- 138 496. — 14 août 1900. — Chemische Fabriken V. Weiler ter Meer. — Réduction des composés nitro, azoxy, azo et hydrazoïques.
- 138 563. — 11 novembre 1900. — Chemische Fabrik V. Schering. — Préparation d'acides o-oxycarboniques aromatiques.
- 137 907. — 22 septembre 1900. — Koenig. — Séchage du blanc de céruse sans contact direct de l'ouvrier.
- 138 322. — 11 mars 1902. — Heucke. — Appareil pour la séparation mécanique des substances solides dans l'eau.
- 138 386. — 11 avril 1901. — Luhmann. — Préparation continue de CO² par les carbonates alcalino-terreux.
- 138 695. — 15 septembre 1900. — G. Fuer Zinkindustrie V. Grillo. — Préparation d'anhydride sulfurique par le procédé de contact.
- 138 562. — 25 septembre 1900. — Salzbergwerk-Neu-Stassfurt. — Dissolution de la carnallite sur place.
- 138 444. — 1^{er} janvier 1902. — Farbenfabriken V. Bayer. — Préparation de théophylline et de ses sels alcalins.
- 138 780. — 13 avril 1900. — Farbenfabriken V. Bayer. — Dérivés halogénés des acides alphyldoantraquinone-sulfuriques.
- 138 763. — 4 mars 1902. — Farbwerke V. Durand Hu-guenin. — Leucodérivés de gallocyanines.
- 138 839. — 19 juin 1902. — Anilinfarbenfabriken V. Geigy. — Préparation de colorants soufrés par les formyl-dérivés de la m-toluylènediamine.

ANGLETERRE**Produits et procédés chimiques.**

- 18 976. — 23 septembre 1901. — Boehringer. Thioxanthines.
 19 029. — 24 septembre 1901. — Thiele. — Purification des huiles minérales.
 19 035. — 24 septembre 1901. — Frasch. — Chlorure de nickel et d'ammonium.
 19 036. — 24 septembre 1901. — Frasch. — Hydrates et carbonates alcalins.
 19 038. — 24 septembre 1901. — Frasch. — Sels, hydrates et oxydes de cobalt.
 19 234. — 26 septembre 1901. — Ingham. — Alginate alcalin.
 19 487. — 30 septembre 1901. — Bizet. — Appareil à charger les capsules ou cartouches d'un fluide sous pression.
 19 501. — 30 septembre 1901. — Walther. — Préparation des acide oxalique, tartrique, citrique, etc.
 24 986. — 7 novembre 1901. — Henderson. — Fabrication d'acide carbonique.
 22 583. — 8 novembre 1901. — Farbenfabriken v. Bayer. — Dérivés d'anthraquinone.
 22 629. — 9 novembre 1901. — Dreher. — Lactates de titanium.
 22 666. — 9 novembre 1901. — Gwynne. — Aération des liquides.
 22 733. — 11 novembre 1901. — Farbwerke v. Meister Lucius. — Glycines aromatiques.
 22 838. — 12 novembre 1901. — Farbenfabriken v. Bayer. — Amidoalphyldamidoanthraquinones alcoylés.
 23 028. — 14 novembre 1901. — Merchant. — Refroidissement des liquides à aérer.
 23 098. — 15 novembre 1901. — Kirkland. — Composition hectographique.
 23 124. — 15 novembre 1901. — Stassfurter Chemische Fabrik. — Cyanures de potassium et de sodium anhydres.
 23 125. — 15 novembre 1901. — Stassfurter Chemische Fabrik. — Briquettes de cyanures de potassium et de sodium.
 23 188. — 16 novembre 1901. — Dreher. — Nouveaux sels titanates.
 23 802. — 23 novembre 1901. — Schmalzfuss. — Colles et adhésifs.

ETATS-UNIS**Produits et procédés chimiques.**

- 719 002. — 27 janvier 1903. — Henderson et Cummingham Co. — Désincrustant pour chaudières.
 719 074. — 27 janvier 1903. — Beck. — Composition pour enduire et protéger les pièces métalliques.
 719 190. — 27 janvier 1903. — Coffing. — Composition pour enlever et empêcher la rouille.

- 719 223. — 27 janvier 1903. — Jacobs. — Fabrication de cyanures et d'acétone.
 719 332. — 27 janvier 1903. — Herreshoff. — Fabrication d'anhydride sulfurique.
 719 476. — 3 février 1903. — Landlaw. — Turbine.
 719 541. — 3 février 1903. — Whelwright. — Appareil pour séparer les liquides des solides.
 719 664. — 3 février 1903. — Heffermann. — Cylindre à chloruration.
 719 844. — 3 février 1903. — Mac Kee. — Chambre à acide pour le traitement aux sulfites.
 720 038. — 3 février 1903. — Leavitt. — Revêtement pour digesteurs de pulpe.
 720 143. — 10 février 1903. — Hildreth. — Appareil à grener le sel.
 720 157. — 10 février 1903. — Klenck. — Fabrication d'extraits de tanin décolorés.
 720 267. — 10 février 1903. — Londensbager. — Composition désincrustante pour chaudières.
 720 300. — 10 février 1903. — Vervaert. — Préparation des fondants.
 720 323. — 10 février 1903. — Burnett. — Cuve à évaporer.
 720 402. — 10 février 1903. — Bueb. — Procédé de préparation de composés de cyanogène.
 720 465. — 10 février 1903. — Nilson. — Appareil à évaporer.

Corps gras. Huiles. Vernis. Parfumerie. Savons.

- 719 014. — 27 janvier 1903. — Klimont et Khuner. — Purification des graisses.
 719 502. — 3 février 1903. — Peters et Sheperd. — Composition pour imperméabiliser.
 719 798. — 3 février 1903. — Herty. — Appareil pour recueillir la térébenthine.
 719 818. — 3 février 1903. — Norcutt et Réa. — Filtre à l'huile.
 719 881. — 3 février 1903. — Samuelson et Lynn. — Granulateur à savon.
 720 424. — 10 février 1903. — Hardy. — Burette à huile.
 720 532. — 10 février 1903. — Lawther et Swannel. — Appareil pour extraire automatiquement l'huile des graisses.
 720 535. — 10 février 1903. — Sewechler. — Fabrication des pains de savon.

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}.