

# REVUE DE CHIMIE INDUSTRIELLE

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

N° 177

TOME XV

SEPTEMBRE 1904

## LE TUBE DE CROOKES

### ET LE RADIUM

#### dans les applications des rayons X

Par Henri DU BOISTESSELIN.

Le radium est à l'ordre du jour. De tous côtés des recherches sont entreprises pour étudier ses propriétés : on essaie de lui trouver des applications dans toutes les branches de l'activité humaine : physique, chimie, médecine, industrie... vont lui devenir tributaires.

Des périodiques spéciaux sont créés en son honneur et dans ces revues tous les agissements de ce nouveau corps sont relatés avec détail.

Quelques chroniqueurs de journaux quotidiens plus avides de réclame que soucieux de la vérité, base même de la science, le font miroiter aux yeux du grand public, l'entourent de mystères, lui prédisent des applications qui n'ont pris naissance que dans leurs imaginations éprises de merveilleux, le lui montrent comme le rénovateur de toute chose.

Aux yeux d'aucuns notre science est bouleversée, tout est à remanier ; pour d'autres, plus besoin de charbon, plus besoin de chutes d'eau le radium ne dégage-t-il pas constamment de l'énergie ? et kilogrammètres en mains ils nous font assister à la propulsion des transatlantiques, des trains de chemins de

fer, des automobiles avec gros comme ça du précieux métal. Ce corps dégage de la chaleur et de la lumière ; alors voilà le monde chauffé et éclairé au radium !

Tous ces assoiffés d'idéalisme feraient bien de lire le spirituel article de M. Enrico Morseilli paru dans *La Rivista ligure di Scienze lettere, ed arti* (n° 1, 1904) et intitulé « *Radium et mysticisme* ».

Loin de moi la pensée d'atténuer en quoi que ce soit l'importance de la découverte de M. et Mme Curie. Je professe, tout au contraire, une profonde admiration pour les travaux de celui qui fut mon maître et ce n'est certes pas lui, ce savant dans toute l'acception du mot, qui se laisse aller à de pareilles divagations.

Je comprends que cette découverte ait suscité un grand enthousiasme, fort justifié ma foi ; mais le coup de feu est passé, que diable, et lorsqu'il s'agit de mettre le public au courant d'une découverte point n'est besoin de lui fausser les idées.

On peut nous objecter que lorsque Volta fabriqua sa pile électrique nul ne pouvait songer à la place qu'occuperait l'électricité dans notre vie moderne et qui peut prédire tout l'avenir du radium ?

Il est certain que ce corps aura des applications importantes dont quelques-unes, dans le domaine de la médecine, font déjà leurs preuves ; mais n'est-il pas inutile de crier bien haut des faits qui n'ont encore reçu aucune sanction et pour lesquels aucun

essai digne de ce nom a été fait ? C'est aller bien vite en besogne ; il est plus sage de patienter et au fur et à mesure que des résultats probants seront acquis c'est avec joie que nous les enregistrerons.

Les sels de radium émettent des rayons X, alors les journaux spéciaux nous annoncent qu'il n'y a plus besoin du matériel encombrant actuellement nécessaire pour la production de ces rayons ; une ampoule contenant quelques décigrammes de ce corps merveilleux nous suffit pour toutes les applications que l'on fait aujourd'hui avec les rayons de Röntgen.

Les principales applications des rayons X se trouvent dans le domaine de la médecine et c'est surtout par l'obtention des épreuves radiographiques qu'ils ont rendu les plus grands services. Toutes les communications faites aux académies et aux sociétés savantes des divers pays ; tous les articles, tous les ouvrages parus dans ces dernières années nous permettent de juger de l'importance de la radiographie.

L'emploi des sels de radium va-t-il simplifier la technique opératoire en usage en radiographie ? Tout le matériel employé va-t-il devenir inutile ?

La question est digne d'intérêt et elle a son importance industrielle car l'emploi des rayons X a contribué à l'extension d'une branche d'industrie spéciale (machines statiques, bobines d'induction, interrupteurs, tubes de Crookes, etc...). Je me propose donc dans cet article de faire la comparaison entre l'emploi du tube de Crookes et du radium dans les applications des rayons X.

Rappelons, simplement pour mémoire, à nos lecteurs que le radium émet trois sortes de radiations que l'on désigne sous le nom de rayons  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ .

Les rayons  $\alpha$  sont formés de particules chargées d'électricité positive ; ils sont analogues aux rayons-canaux ou de Goldstein qui prennent naissance en arrière d'une cathode perforée.

Les rayons  $\beta$  sont tout à fait semblables aux rayons cathodiques ils sont donc déviés en sens inverse des précédents.

Les rayons  $\gamma$ , non déviables, sont très pénétrants et ressemblent aux rayons X.

En outre, les sels de radium produisent une émanation particulière qui jouit de la propriété de provoquer la radioactivité induite.

Les rayons  $\alpha$  impressionnent très fortement les plaques photographiques mais comme ils sont très absorbables par l'air, que le tube de verre contenant le sel de radium est pour eux un obstacle nous

n'avons à en tenir compte que dans les cas où le sel de radium est au contact même de la substance sur laquelle on veut le faire agir.

Les rayons  $\beta$  et  $\gamma$  impressionnent aussi les émulsions sensibles ; les premiers sont beaucoup moins pénétrants que les seconds et c'est à peine si, avec eux, on peut déceler les os de la main.

Les rayons  $\gamma$  sont très pénétrants comme les rayons de Röntgen émis par une ampoule très dure.

La quantité des divers rayons émis par le radium dépend de sa pureté, de son activité qui, nos lecteurs le savent, se mesure en *uranies*.

La plus importante application des rayons X est, nous l'avons dit plus haut, l'obtention des épreuves radiographiques. Commençons donc par elle notre étude et posons-nous cette question : pouvons-nous faire une radiographie avec un sel de radium ? — Evidemment oui ; mais dans quelles conditions !

Toutes les expériences ont été faites sur des corps de faible épaisseur (porte-monnaies, ciseau, lames métalliques, papillons, couleuvres, etc.), et la substance radio-active était presque toujours placée à quelques centimètres de la plaque.

Ainsi M. Fuchs, de Chicago, nous annonce qu'en plaçant un papillon sur une plaque photographique et le soumettant à l'action des rayons pendant... 24 heures il avait obtenu une radiographie permettant de voir distinctement tous les détails à la seule exception des tissus des ailes qui étaient trop déliés (1).

Notre excellent confrère *Le Radium*, dans son numéro de mai 1904, décrit les dispositifs employés par M. Ancel pour l'obtention des images radiographiques et nous dit qu'avec deux décigrammes de bromure de radium d'une activité égale à 1.000, contenu dans un tube en verre assez épais et placé à cinq centimètres de la plaque il a obtenu des radiographies de vis, roues de montre en... 45 heures. Empressons-nous d'ajouter qu'avec des produits plus actifs mis dans des tubes plus transparents (celluloïd, ébonite, etc.), la pose eût été plus courte.

Les images obtenues manquent de netteté ; elles sont entourées d'un flou que l'on fait disparaître d'abord en employant des sources radiogènes de petite dimension puis en faisant dévier, au moyen d'un électro-aimant, les rayons  $\beta$  très diffusables.

De ce fait il résulte un affaiblissement considérable du rayonnement et si on supprime complètement les rayons  $\beta$  à l'aide d'un puissant électro il faut plu-

(1) *Radium*, mars 1904.

siieurs jours pour obtenir la radiographie d'un porte-monnaie avec quelques centigrammes de sel de radium pur enfermé dans une ampoule de verre et placé à un mètre de la plaque sensible ; en réduisant cette distance à 20 centimètres quelques heures suffisent.

Ce que nous venons de résumer sont des expériences de laboratoire ; abordons la pratique et voyons ce que nous faisons, ce que nous avons besoin et ce que le radium peut nous donner.

Les rayons X sont actuellement produits par le passage d'un courant électrique à haut potentiel à travers un tube de verre dans lequel la pression n'excède pas quelques millièmes de millimètre de mercure. Au pôle négatif prennent naissance les rayons cathodiques qui, rencontrant une substance quelconque, donnent les rayons X.

La cathode, en aluminium, affecte la forme d'une calotte sphérique afin de concentrer les rayons cathodiques sur une substance pouvant subir sans altération une forte élévation de température. On fait généralement usage de platine irridié qui résiste et à la température et au martelage dues au bombardement cathodique.

Dans certains tubes (surtout les modèles allemands) l'anti-cathode est formée d'un épais et large disque en aluminium soudé à un crayon en cuivre rouge servant de conducteur. Dans un modèle récent employé en Angleterre cette anti-cathode est réduite à une simple pointe en osmium.

Afin d'éviter l'échauffement de l'anti-cathode on la refroidit par un courant d'eau dans certains modèles dits à anti-cathode refroidie.

Ce dispositif ne sert qu'à élever le prix du tube sans lui donner aucun avantage ; le semblant de supériorité qu'ils ont eu lors de leur apparition était dû à la manière incomplète dont on vidait les ampoules (on ne faisait pas passer le courant dans le tube pendant son vidage). Les tubes ordinaires, bien vidés, et c'est généralement le cas aujourd'hui dans les bonnes maisons, donnent toute satisfaction et on peut maintenir l'anti-cathode au rouge pendant près d'une heure sans inconvénient.

Ajoutons que les tubes ont besoin d'être formés et que, en suite, ils sont d'autant meilleurs qu'ils ont plus d'usage.

L'étude détaillée de cette intéressante question nous emmènerait trop loin, retenons simplement ceci :

a. Par suite de la concentration des rayons catho-

diques sur l'anti-cathode le foyer producteur de rayons X peut, pratiquement, être considéré comme réduit à un point matériel.

b. La qualité des rayons X émis, c'est-à-dire leur plus ou moins grande pénétration dépend de la pression à l'intérieur de l'ampoule ; plus la pression est réduite, plus les rayons produits sont pénétrants.

c. La quantité de rayons qui prennent naissance à chaque décharge dépend de la différence de potentiel aux électrodes.

Il est absolument indispensable de pouvoir régler à volonté la qualité des rayons employés ; c'est pour ne pas avoir tenu compte de cette remarque que le succès dans les recherches délicates (calculs du rein, de la vessie, du foie...), est resté l'apanage de quelques-uns. Le meilleur dispositif pour cet usage est l'osmo-régulateur de M. Villard qui joint la simplicité à la régularité d'action.

Quelle est la durée de l'opération pour l'obtention d'une bonne image radiographique ? Voilà la question la plus délicate à résoudre car elle dépend de nombreux facteurs :

- 1° De la distance du foyer des rayons X à la plaque sensible ;
- 2° De la quantité de rayons émis à chaque décharge ;
- 3° Du nombre de décharges par seconde ;
- 4° De la pénétration des rayons ;
- 5° De l'épaisseur de la partie examinée ;
- 6° De la nature de cette partie ;
- 7° De la sensibilité de l'émulsion.

Afin d'opérer dans des conditions analogues il y a intérêt à prendre une distance fixe.

Ce que l'on obtient est une projection conique de l'objet radiographié ; donc plus la distance est grande moins il y a de déformation ; mais aussi plus la durée de la pose est longue. Une distance de 80 centimètres est généralement admise et est très suffisante pour éviter les brûlures radiographiques. La quantité des rayons émis à chaque décharge peut être déterminée au moyen de photomètres spéciaux ; plus cette quantité est grande, plus évidemment la pose est courte. Le nombre de décharges par seconde, la régularité de ces décharges et leur même valeur est un facteur important. Il y a nécessité de pouvoir régler le nombre de décharges par seconde et la valeur de chacune.

La sensibilité de l'émulsion peut être déterminée par comparaison pour chaque qualité de rayons ; en prenant toujours la même marque on peut ne pas trop se préoccuper de cette question.

Tous les facteurs que nous venons d'examiner peuvent être déterminés à l'avance et la durée de l'opération dépend de l'épaisseur et de la nature de la partie examinée.

Ce n'est que par une longue pratique et une connaissance approfondie des appareils dont on se sert qu'on arrive à une appréciation certaine.

Voici, à titre de renseignements, la durée moyenne des principales opérations :

Main . . . . .	30 secondes
Pied . . . . .	45 —
Bras . . . . .	} 4 minute
Jambe . . . . .	
Epaule . . . . .	3 minutes
Thorax . . . . .	3 — 1/2
Bassin . . . . .	4 à 6 minutes
Tête . . . . .	5 à 6 —

Nous faisons encore remarquer que c'est une moyenne qui n'a rien d'absolue et qui dépend des appareils employés.

\*\*

Le radium émet continuellement des rayons X en *qualité et quantité constantes*.

La qualité des rayons  $\alpha$ , nous l'avons précédemment indiqué, une grande influence sur les résultats obtenus ; pouvons-nous modifier ceux émis par le radium ? Les rayons produits sont très pénétrants et par suite peu actifs mais on peut, se basant sur les travaux de Sagnac, les faire tomber sur un corps qui deviendra source de rayons secondaires beaucoup moins pénétrants ; il faudra toute une série de substances produisant des rayons de qualités différentes mais pour avoir des images nettes il faut réduire la source secondaire à de très petites dimensions et l'on diminue dans une notable proportion la quantité des rayons utilisables de sorte que la pose atteint des valeurs inacceptables. Quant à la quantité des rayons elle est très faible ainsi, en la comparant, au moyen d'un photomètre à rayons X, à celle donnée par un tube de Crookes en activité nous avons trouvé qu'elle était  $4 \times 10^6$  fois plus faible de sorte que, toute chose égale d'ailleurs, il faudrait pour avoir la même impression  $4 \times 10^6$  fois plus de temps. Mais il y a une différence essentielle entre l'action du radium et celle du tube ; avec le premier la production des rayons X est continue tandis qu'avec le second elle est intermittente, elle n'a lieu qu'à chaque décharge.

En tenant compte que la durée d'émission des rayons X dans un tube est inférieure à  $\frac{1}{50.000}$  de

seconde on trouve que la radiographie d'une main exigerait 32 heures, pour obtenir un bassin il faudrait demander l'immobilité au sujet pendant 350 heures, c'est-à-dire près de 15 jours. Le sel de radium étant, comme le tube, à 80 centimètres de la plaque.

Les essais tentés sur des pièces anatomiques n'ont donné que des résultats peu satisfaisants, et les quelques chiffres que nous venons de donner font ressortir mieux que toute longue dissertation l'état de la question.

Ce qui sourit à beaucoup c'est la production incessante de rayons X sans dépense d'énergie, il n'y a à s'occuper que des frais d'installation.

Voyons un peu cette partie économique.

Supposons un achat de 0 gr. 05 de bromure de radium pur, soit : 20.000 francs.

Nous n'avons qu'à tenir compte du *matériel producteur de rayons* car tout le reste est identique dans les deux cas.

Une installation moyenne reviendrait à :

Interrupteur . . . . .	250 francs
Bobine d'induction . . . . .	600 —
Appareils de mesures . . . . .	300 —
Tube grand modèle . . . . .	107 —
Soupape de Villard . . . . .	40 —
Dispositif pour chauffage du tube	50 —
Installation des appareils . . . . .	150 —
Installation électrique propre	
aux appareils . . . . .	500 —
Soit, en chiffres ronds . . . . .	2.000 —

Faisons remarquer que nous ne tenons pas compte des supports qui entreraient pour une égale part avec le radium.

L'installation électrique est largement comptée dans le cas où l'on a une installation d'éclairage.

Comptons une moyenne de dix radiographies par jour pendant toute l'année ; cela nous fera par an, en supposant cinq minutes par opération  $365 \times 10 \times 5 = 18.250$  minutes. Ce qui nous représente une dépense de courant de 200 francs y compris la marche de l'interrupteur. En fixant à 100 francs l'entretien des appareils nous sommes larges.

Nous avons donc, par an, une dépense de 300 fr., mettons 400 francs pour parer aux imprévus.

Le tube de Crookes dont nous faisons usage en y adjoignant une soupape peut marcher une année entière (nous en avons eu entre les mains qui ont fait un service de plus de dix-huit mois en marchant chaque jour) ; soit donc 500 francs de dépenses annuelles.

Par ce simple aperçu nous voyons que rien que le prix d'achat de 5 centigrammes de bromure de radium peut servir à monter l'installation et à pourvoir à son entretien, au point de vue de production s'entend pendant trente années ; si l'on songe, en outre, que pour faire le même travail qu'en un an il faudrait plus de mille jours sans arrêt et à l'impossibilité de demander à quelqu'un des heures et même des jours d'immobilité, on se rend parfaitement compte, qu'à l'heure actuelle, c'est une utopie que de songer à employer le radium pour les examens radiographiques.

Dans un prochain article nous examinerons les autres applications des rayons X.

## Progrès de l'Electrolyse et de l'Electrochimie en 1904

C. L. BARILLET

Nous avons indiqué l'an dernier (1), le mode de répartition de l'énergie électrique utilisée en Amérique par l'industrie chimique. Cette quantité colossale d'énergie, fournie dans un centre de production pourvu de voies de communications permettant l'arrivée des matières premières à bon compte, et facilitant le débouché des produits manufacturés, explique l'essor pris par l'électrochimie aux Etats-Unis.

En France, l'un des pays les mieux favorisés de l'Europe, la force naturelle se trouve dans un centre mal desservi, et alors même que l'on pourrait trouver toutes les matières premières nécessaires dans les Alpes, les frais de transport des matières fabriquées sont suffisants pour expliquer les difficultés que l'industrie électrochimique rencontre dans sa lutte avec l'industrie chimique ordinaire.

Aussi le gros effort accompli il y a à peine cinq ans, pour obtenir industriellement la soude et le chlore, n'a-t-il pu encore aboutir, même à égaler les anciens procédés.

Cet autre produit de grosse fabrication électrochimique, le carbure de calcium, compromis un moment par le manque de débouchés, a su se relever par suite des applications que lui ont trouvées les chercheurs, nous voulons parler outre la fabrication de l'acétylène, de l'utilisation du carbure, pour la réduction

(1) *Revue de Chimie industrielle*, 1903, p. 335.

des oxydes métalliques, pour la fabrication du noir de fumée, pour la préparation des cyanures (1).

Rapprochons de cette obtention des cyanures, les essais pratiqués en Amérique, et que nous indiquons plus loin, dans le but de transformer l'azote en nitrate. C'est une solution de l'un des grands problèmes à l'ordre du jour : la captation de l'azote de l'air et sa transformation en produits utilisables.

Signalons enfin l'effort croissant entrepris pour l'introduction de l'énergie électrique dans la fabrication de l'acier. La Suède, à ce point de vue, est un pays très favorisé, possédant le minerai de fer et l'énergie dans de bonnes conditions : aussi comprend-on les résultats déjà obtenus.

Nous allons passer en revue les principaux travaux accomplis dans le courant de l'année précédente.

### Electrochimie physique

MM. L. KAHLBERG et OTTO E. RUHOFF (*Phys. Chem.*, 1903, p. 254) étudient la conductibilité électrique des solutions dans l'amylamine.

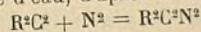
M. H. MOISSAN (*Bull. Soc. Chem.*, 1903, p. 448), démontre que les hydrures métalliques, hydrures de potassium, sodium, rubidium, césium, calcium, ne conduisent pas l'électricité. Ceci fait conclure que l'hydrogène n'est pas comparable aux métaux, et que les hydrures métalliques ne peuvent être assimilés à des alliages définis.

M. BERTHELOT (*C. R.*, 16 fév. 1903) indique une loi relative aux forces électromotrices des piles. Lorsqu'on fait agir une base sur un acide, la force électromotrice développée est la somme des forces électromotrices développées par l'action du sel correspondant, sur l'acide d'une part et sur la base d'autre part. Les dissolutions réagissantes sont supposées étendues, de titre équivalent, et ne donnant lieu à aucune séparation de produits gazeux ou insolubles, ni à aucun changement progressif autre que la neutralisation.

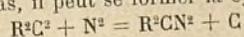
MM. ALFRED COEHN et Y. OSAKA (*Zeitsch. anorg. Ch.* t. XXXIV, p. 86) étudient les forces électromotrices qui correspondent à l'oxydation anodique de différents métaux, et celles nécessaires au dégagement d'oxygène.

M. S. L. BIGELOW (*Phys. Chem.*, t. VI, p. 603)

(1) Le carbure a la propriété de fixer l'azote au rouge sombre en présence d'eau, d'après la réaction.



Dans certains cas, il peut se former la cyanamide :



expose un mémoire relatif au passage d'un courant direct à travers une cellule électrolytique; il apporte une nouvelle contribution expérimentale à l'appui de la dissociation électrolytique.

M. WHITNEY (*Phys. Chem.*, t. 7, p. 490) fait quelques remarques à propos de ce mémoire. Dans l'électrolyse de l'eau avec une différence de potentiel plus petite que 1,7 volt., les électrodes se chargent d'hydrogène et d'oxygène et peuvent être considérées comme des électrodes gazeuses. Aussi peut-on dire que si la différence de potentiel appliquée à un système électrolytique a une valeur trop petite pour que l'électrolyse visible ait lieu, l'électrolyse réelle existe et crée une force contre-électromotrice opposée à la différence de potentiel initiale.

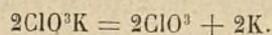
M. J. WEIGHTMAN (*Phys. Chem.*, 1903, p. 48) étudie l'action réductrice du courant sur les cathodes insolubles, telles que le sulfate de plomb, au point de vue thermo-chimique.

#### Electrolyse proprement dite

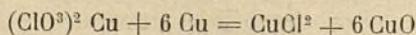
MM. F. HABER et S. GRINBERG (*Zeitschr. Anorg. Ch.* t. XVI, pp. 198 et 329) étudient l'électrolyse de l'acide chlorhydrique. Avec de l'acide concentré on obtient à l'anode un dégagement de chlore avec un rendement quantitatif. Avec l'acide étendu, il se forme très peu de chlore à l'anode, mais principalement de l'acide chlorique et de l'acide perchlorique.

M. BANCROFT (*Trans. of the Amer. Electroch. Soc.*, t. I, p. 66) et M. BURROWS (*Journ. of Phys. Chem.*, t. 6, p. 417), montrent qu'en électrolysant une solution chaude de chlorate de potassium avec une anode en cuivre, celle-ci est fortement attaquée et transformée en une poudre brune; le liquide s'enrichit en chlorure, lequel atteint 200 0/0 de ce que prévoit la théorie si l'on suppose une réduction cathodique.

M. A. BROCHET (*Bull. Soc. Chim.*, 1903, p. 156) reprend ces expériences et réfute les hypothèses de M. Burrows. Il indique que le chlorate de potassium ne peut être transformé en chlorure par réduction cathodique. Dans l'électrolyse du chlorate de potassium avec anode de cuivre, la seule réaction électrochimique est :



L'ion  $\text{ClO}_3$  au contact du cuivre de l'anode donne  $(\text{ClO}_3)_2\text{Cu}$  et comme d'autre part le chlorate de cuivre est réduit par le cuivre d'après la réaction



on explique ainsi la formation du chlorure.

M. D. TOMMASI (*Bull. Soc. Chim.*, 1903, p. 482) rap-

pelle que dès 1877 il avait observé que l'électrolyse du chlorate de potassium avec une cathode en platine et une anode en zinc donnait du chlorure à l'anode seulement, mais qu'il n'y avait pas de réduction du chlorate à la cathode.

MM. A. BROCHET et G. RANSON (*Bull. Soc. Chim.*, 1903, p. 568) présentent leurs recherches sur l'électrolyse des sulfures alcalins et alcalino-terreux avec ou sans diaphragme. Le sulfure de sodium en solution concentrée donne à chaud du soufre à l'anode et du sodium à la cathode; le soufre forme des polysulfures qui se combinent bientôt à l'hydrogène de la cathode et reforment le sulfure primitif. Avec le sulfure de baryum il en est de même. L'emploi d'un diaphragme empêche la réaction des polysulfures et de l'hydrogène, et permet l'obtention des bases alcalines ou alcalino-terreuses.

Si l'on électrolyse une solution de sulfate de soude avec une anode en ferro-chrome, une cathode en fer et un diaphragme, on obtient dans le compartiment anodique du chromate de soude, et dans le compartiment cathodique de la soude caustique. L'électrolyte est additionné d'un alcali caustique ou carbonaté, servant à précipiter le fer du ferrochrome, *Chemische Fabrik Griesheim. Elektron D. R. P.* 143.320. 8 févr. 1901.

M. E. MULDER (*Rev. trav. chim. des Pays-Bas et de la Belgique*, 1903, 22. 387) essaye sans résultat, de décomposer électrolytiquement le séléniate d'argent. La raison de cet insuccès est due probablement à la faible solubilité du séléniate d'argent. D'un autre côté la formation d'un acide  $\text{SeO}^+\text{H}^2$  est à peine possible, car l'acide sélénique au contact de l'acide chlorhydrique, est transformé en acide sélénieux, chlore et eau.

M. ELBS (*Zeitschr. fur. Elektroch.*, t. VIII, p. 512) étudie la formation du tétrachlorure de plomb. Lorsqu'on électrolyse avec une anode en plomb, de l'acide chlorhydrique, on n'obtient pas de tétrachlorure de plomb, ce métal n'entrant en solution qu'à l'état d'ions bivalents. Il en est de même dans les chlorures alcalins.

La formation de tétrachlorure réussit très bien si on emploie simultanément une anode en plomb, et une en charbon: la première fournit les ions Pb, la seconde les ions Cl; la solution anodique est toujours saturée de  $\text{PbCl}_2$ . Il faut  $\frac{3}{5}$  du courant à l'anode en charbon avec une densité de courant de 4 A. p.  $\text{dm}^2$ , et  $\frac{2}{5}$  à l'anode en plomb avec 3 A. p.  $\text{dm}^2$ . Le liquide anodique doit être refroidi par une circulation d'eau.

On ne sait pas isoler ce tétrachlorure de plomb,

mais on peut l'isoler à l'état d'un sel double analogue au chlorure double de platine et de potassium ; ainsi en ajoutant au produit de l'électrolyse du chlorure d'ammonium, il se précipite le sel  $(\text{NH}_4)_2 \text{PbCl}_6$ . Ce sel est en cristaux jaunes, il est assez stable pour ne se décomposer qu'au-dessus de  $220^\circ$ .

### Electrolyse des corps organiques

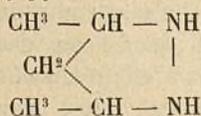
M. H. ABBOTT (*Phys. Chem.*, t. VII, p. 84) recherche la préparation de l'iodoforme en partant de l'acétone ; après de nombreux essais, il fixe les conditions les plus favorables pour cette préparation : densité decourant maxima 1.35 A. par dmq., température  $75^\circ$ , solution anodique contenant 6 gr. de carbonate de sodium, 10 gr. iodure de potassium, 100 cc. eau ; l'acétone est ajoutée peu à peu pendant l'électrolyse.

C. F. BOHRINGER et FILS modifient le procédé de préparation de l'hydroxylamine par réduction électrolytique de l'acide azotique ; au lieu d'acide sulfurique, ils emploient tout autre électrolyte acide. *D. R. P.*, 137. 697. 25 février 1902.

L'azoxybenzène s'obtient par électrolyse du nitrobenzène émulsionné dans une lessive alcaline, sans emploi de diaphragme. D'après les Farbwerke Vorm. Meister. Lucius et Brüning, on obtient de l'azobenzène si la température est plus grande que  $95^\circ$  et si la lessive alcaline est très concentrée, la cathode doit avoir une très grande surface ; il se forme de petites quantités d'hydrazobenzène. *D. R. P.* 141. 535, 28 mars 1902.

M. MARIE (*Zeitschr. f. Electrochem.* t. IX, p. 633) étudie la transformation des acides non saturés tels que l'acide fumarique, l'acide aconitique en acides saturés. Pour soustraire les corps organiques à l'action oxydante de l'anode, l'auteur emploie un vase dont le fond constitué par une paroi poreuse est recouvert de mercure servant de cathode ; la solution à réduire se trouve dans ce vase, et l'on plonge le tout dans de la soude tenant une anode.

MM. TAFEL et PFEFFERMAN (*D. ch. G.*, t. XXXVI, p. 219) réduisent électrolytiquement la dioxime de l'acétylacétone, en solution dans l'acide sulfurique à 30 0/0. Ils obtiennent le diamino pentane correspondant et la diméthylpyrazolidine.



Cette dernière base est un liquide bouillant à  $141-143^\circ$  sous 746 mm.

MM. C. ULPANI et O. GASPARINI (*Gazz. chim. ital.*,

t. XXXII, p. 235) étudient l'électrolyse du sel d'ammonium de l'éther nitromalonique, de l'amide nitromalonique, du fulminate d'ammoniaque. (*A suivre*).

## EXAMEN INDUSTRIEL DE LA TÉRÉBENTHINE

Par J. CRUICKSHANK SMITH (1).

Les huiles et essences de térébenthine, communément appelées « térébenthine », dans l'industrie des couleurs, sont considérés usuellement dans le commerce, comme de provenance américaine.

Les provenances française et russe bien que possédant des caractères chimiques et physiques similaires à ceux de la provenance américaine, sont considérées comme impropres aux usages auxquels la « térébenthine » est habituellement destinée. L'odeur spéciale de ces produits de ces provenances est un moyen suffisant pour en caractériser la présence.

La térébenthine française a une odeur particulière, piquante ; la térébenthine russe présente également une odeur forte tout à fait spéciale. Si cette dernière provenance est constaté dans un produit, il y a lieu d'en approfondir l'examen, car souvent on en ajoute pour masquer la présence d'adultérants plus graves. En passant, il n'est pas inutile de remarquer que les deux sortes française et russe, mais plus spécialement cette dernière, sont rapidement oxydées par l'action de l'air, formant une masse visqueuse de nature résineuse. Par conséquent dans les cas douteux, la térébenthine examinée doit être exposée dans des capsules plates à l'action de l'air, à côté d'un type connu, et il faut noter la manière composée dont se comportent les deux échantillons.

### Propriété de la térébenthine américaine.

*Odeur.* — Ce caractère est bien distinctif, bien qu'il varie un peu avec différents échantillons ; sa nature est telle, qu'il ne peut être imité par aucune autre substance, ni par un mélange de substances. Il est très utile de se familiariser avec ce caractère, lorsqu'on a à examiner divers échantillons de térébenthine ou de succédanés de térébenthine. Un peu d'expérience permet de caractériser la présence, même de faibles quantités de succédanés.

*Couleur.* — La coloration de la térébenthine amé-

(1) O. P. a. D. R., 1903, L. IV, n° 9, p. 24.

ricaine pure est presque blanc-eau. Dans beaucoup d'applications industrielles, la coloration, à moins qu'elle ne soit absolument foncée, n'a pas d'importance; tandis que dans un certain nombre de cas il importe qu'elle soit aussi incolore que possible. La coloration est appréciée le mieux en examinant une colonne assez haute de liquide, contenu dans un tube à essai en verre mince, incolore de 1/2 inch (12 mm., 5 environ) de diamètre et 12 inches (30 cm. environ) ou plus, de longueur. Cet examen est toujours effectué par comparaison avec un échantillon type. Un examen d'un échantillon sans type de comparaison, ne présente qu'un intérêt secondaire.

*Densité.* — A 60 Fahrenheit (15° 6 c.), la densité de la térébenthine varie de 0,864 à 0,870. La moyenne d'un grand nombre d'échantillons a été trouvée égale à 0,865. Cette détermination doit être effectuée en premier lieu, et tout échantillon dont la densité est inférieure à 0,864 ou supérieure à 0,870 doit être considéré comme suspect.

Pour l'exactitude des résultats, il est essentiel d'opérer à la température précise de 60° F; les corrections employées lorsque la température ambiante s'écarte de la température normale, laissant à désirer au point de vue de la précision des résultats. Il est préférable de ramener la température de l'échantillon à 60° F par immersion dans l'eau froide. Un autre point important, c'est d'avoir des densimètres parfaitement étalonnés. Il est en tout cas plus précis d'opérer par la méthode du flacon ou du tube de Sprengel, qui exigent évidemment l'emploi d'une balance de précision.

*Degré d'inflammabilité.* — Actuellement on attache une grande importance à cet essai et de fait, si un échantillon examiné correspond comme densité, inflammabilité et point d'ébullition (voir chapitre suivant) à un type connu, il y a toute probabilité pour qu'il soit pur. Il faut toutefois remarquer qu'on ne peut se former une opinion définitive, qu'après application d'essais nombreux et non sur la détermination de un ou de deux caractères seulement. Le degré d'inflammabilité d'une térébenthine pure, varie avec l'appareil d'Abel de 90° F. (32° C.) à 100° F. (37° 8 C.).

La dernière donnée correspond à un maximum pour type purs; Redwood indique comme moyenne 91° F. (32° 8 C.).

*Point d'ébullition.* — Il y a lieu de préciser, ce qu'on doit entendre par point d'ébullition. Dans le cas de liquides de composition chimique définie et homogènes, comme par exemple l'alcool éthylique,

l'alcool méthylique ou l'éther, la substance présente à la pression atmosphérique un point d'ébullition bien défini, restant constant pendant toute la durée de l'essai. Mais la térébenthine, comme nombre d'autres produits naturels, consiste en un mélange de différents composés; dans ces conditions le degré d'ébullition varie du commencement à la fin de la distillation. Pour la térébenthine, on entendra donc par température d'ébullition, la température à laquelle l'ébullition commence. Les essais basés sur la détermination des températures d'ébullition sont très employés, la térébenthine présentant des caractères bien nets dans la façon dont elle distille.

L'essai est effectué dans une fiole de forme convenable, pourvue d'un bouchon traversé par un thermomètre exact, fixé à un 1/4 inch (6 mm. environ) de la surface du liquide. Le point d'ébullition (température de début de l'ébullition) est de 155° à 156° C.; au-dessous de 163° C., il distille environ 85 0/0 et la jusqu'en totalité au-dessus de 180° C; le reste passe au-dessous de 185° C.

*Pouvoir rotatoire.* — La térébenthine américaine est le plus optiquement active, lorsque les rayons lumineux traversent un prisme rempli de térébenthine. La térébenthine américaine est dextrogyre et dévie de 14°. Il est utile de remarquer en passant que la térébenthine russe est aussi dextrogyre, tandis que la provenance française est lévogyre et la plupart des adultérants sont inactifs. Cet essai est effectué à l'aide de l'oléoréfractomètre.

#### ESSAIS CHIMIQUES

1) *Action de l'acide sulfurique.* — Lorsqu'on agite de la térébenthine avec 1/3 de son volume d'acide (2 p. acide étendu de 1 p. d'eau), la térébenthine est polymérisée, son point d'ébullition étant modifié au point que distillée dans un courant de vapeur, il n'en passe que très peu.

Si le produit contient de l'essence de pétrole, il en distille par l'action de la vapeur. (Le mode opératoire est décrit plus bas).

2) *Action de l'acide nitrique.* — Lorsqu'on ajoute de la térébenthine, goutte par goutte, à de l'acide nitrique fumant, elle se décompose et engendre des produits solubles dans l'eau chaude. Les huiles minérales, s'il y en a en présence, ne sont pas attaquées et peuvent être ainsi séparées (Le mode opératoire est décrit en détail plus bas).

*Falsifications habituelles de la térébenthine.* — Dans la recherche des sophistications possibles, il est

essentiel d'être renseigné sur la nature de la fraude possible.

Les provenances française et russe, que nous avons classées dans une catégorie spéciale et dans la facile caractérisation, comportent le danger d'autres fraudes plus graves.

Les autres falsifications peuvent se résumer en :

- 1) Huiles minérales
- 2) Essences minérales

Le mode de séparation habituellement en usage pour ces deux catégories consiste en injection de vapeur dans l'échantillon.

Les essences minérales et la térébenthine sont entraînées, tandis que les huiles minérales constituent le résidu (Nous reviendrons sur cet essai dans la rubrique : « essai par distillation »).

La table suivante résume les principaux adultérants avec leurs caractères particuliers :

#### I. — La densité.

- 1) Gazoline. — 80 deg. B. = 0,6508.
- 2) Essence. — 74 deg. B. = 0,7001.
- 3) Benzine. — 63 deg. B. = 0,7306.
- 4) Pétrole Standart-White degré d'inflammabilité = 43°, 34 C.) ; densité = 0,7999.
- 5) Pétrole Water-White degré d'inflammabilité = 65°, 66 C., densité = 0,7918.
- 6) Pétrole « head-light » degré d'inflammabilité = 79°, 45 C., densité = 0,795.
- 7) Minéral Colza, densité = 0,8293.
- 8) Huile à paraffine, densité = 0,8906.

Si on mélange 95 p. en volume de térébenthine et 5 vol. des produits ci-dessus, on obtient respectivement les densités suivantes :

1)	0,8568
2)	0,8593
3)	0,8606
4)	0,8637
5)	0,8632
6)	0,8630
7)	0,8656
8)	0,8683

La détermination de la densité est un moyen d'investigation convenable seulement dans le cas d'un mélange d'huile avec une variété d'huile minérale ou d'essence minérale.

#### II. — Degré d'inflammabilité.

Le degré d'inflammabilité de la térébenthine pure est 33° C.

Un coupage de 95 parties en volume de térébenthine et de 5 p. en volume des adultérants ci-dessus énumérés donne les inflammabilités suivantes :

1)	au-dessous de	15° C.	
2)	»	»	19° C.
3)	environ	à	22° C.
4)	»	»	32° C.
5)	»	»	33° C.
6)	»	»	34° C.
7)	»	»	35° C.
8)	»	»	36°, 5 C.

Cet essai est donc convenable pour la recherche d'essences légères de pétrole, dont une faible quantité abaisse sensiblement le degré d'inflammabilité. La présence de 1 0/0 d'essence de résine, abaisse le degré d'inflammabilité de 10° environ.

On voit des tables I et II qu'une sophistication avec les produits 5 et 6 ne pourrait être facilement caractérisée.

#### III. — Degré d'ébullition.

Le degré d'ébullition de la térébenthine pure est très uniforme (155° à 156° C) et elle distille intégralement au dessous de 185° C.

Les adultérants mentionnés plus haut fournissent des données différentes :

- 1) Commence à distiller à environ 40° C. et finit à environ 110° C.
- 2) Commence à distiller à environ 55° C. et finit à environ 125° C.
- 3) Commence à distiller à environ 95° C. et finit à environ 165° C.
- 4) Commence à distiller à environ 130° C. et finit à environ 360° C.
- 5) Commence à distiller à environ 140° C. et finit à environ 310° C.
- 6) Commence à distiller à environ 160° C. et finit à environ 315° C.
- 7) Commence à distiller à environ 230° C. et finit à environ 360° C.
- 8) Commence à distiller à environ 300° C. et finit à environ 360° C.

On voit que cette méthode d'essai est très bonne, en tant que confirmant les données fournies par les méthodes I et II densités plus haut, et que 5 0/0 de produits adultérants influent sensiblement sur le point d'ébullition.

#### DIVERS ESSAIS SPÉCIAUX

- 1) Recherche d'huile de pétrole. — Placer 100 cc. de produit à essayer dans une cornue tubulée et y

injecter de la vapeur d'eau, qui n'entraînera que la térébenthine. Continuer cette distillation tant qu'il passe de la térébenthine, qui est condensée dans un réfrigérant relié au col de la cornue.

Si la térébenthine est pure, le résidu doit être très faible, constitué par de petites quantités de résine contenue dans la térébenthine, exempte de fluorescence et entièrement soluble dans l'acide nitrique.

2) *Recherche d'essence de pétrole ou de résine.* — Séparer dans le distillat obtenu plus haut la couche huileuse et en déterminer les degrés d'inflammabilité et d'ébullition.

3) *Recherche d'huile de pétrole et d'huiles minérales analogues.* — Peser dans deux verres de montre, respectivement 1 gr. de térébenthine pure et de l'échantillon à examiner, puis les disposer sur de l'eau chauffé à 80° C. Après évaporation complète de la térébenthine pure, peser les deux verres de montre, et déduire le poids du résidu de la térébenthine pure du poids du résidu de l'échantillon examiné. La différence constituera le poids de l'adultérant ajouté.

4) *Séparation de l'essence ou de l'huile de pétrole (ou autres huiles hydrocarbonées).* — La méthode est fondée sur l'action de l'acide azotique fumant, qui n'attaque pas les hydrocarbures, mais oxyde en les rendant solubles dans l'eau, les constituants de la térébenthine.

Prendre une fiole de 750 cc. de capacité, la munir d'un bouchon à deux trous, l'un traversé par un entonnoir à robinet, l'autre en relation avec un réfrigérant ascendant. Introduire dans la fiole 300 cc. d'acide nitrique fumant de densité 1,4 et dans l'entonnoir 100 cc. de térébenthine à essayer. Faire couler cette dernière goutte à goutte dans l'acide, ce qui donne lieu à une réaction violente et à un dégagement de vapeurs rutilantes; aussi faut-il opérer avec précaution, en agitant la fiole fréquemment et en cas d'échauffement trop fort, l'immerger dans l'eau froide. Lorsque toute la térébenthine a été introduite, abandonner la fiole au refroidissement, puis la vider dans un grand entonnoir à décantation, laver à l'eau chaude, jusqu'à ce que cette deuxième ne dissout plus rien. On n'a plus qu'à mesurer le volume ou de peser le résidu insoluble (s'il y en a un), qui est constitué par les hydrocarbures.

*Méthode systématique pour l'essai ou l'analyse de la térébenthine.*

1) L'échantillon doit être blanc d'eau et sans fluo-

rescence, présenter l'odeur caractéristique et ne pas avoir une saveur brûlante ou âcre.

Une goutte disposée sur du papier non collé (papier à filtres ou à cigarettes) ne doit pas après évaporation laisser de tache huileuse. Quelques centim. cubes (5 cent. cubes) disposés sur un verre de montre, disposé sur de l'eau chauffée à 60° à 90° doivent s'évaporer complètement. Un résidu fluide indiquerait la présence d'huile minérale, un résidu visqueux, celle d'huile de résine ou de térébenthine russe. L'huile de résine peut être caractérisée en ajoutant un peu de chaux vive, qui en cas de présence formerait le produit consistant, connu sous le nom de « graisse de résine ».

2) Si l'échantillon répond à ces premiers essais, déterminer la densité à 60° F. (15°,5 C.). En général les « succédanés de la térébenthine » sont plus légers que la térébenthine pure et rarement leur densité dépasse 0,840.

3) Le degré d'inflammabilité est un essai souvent prescrit par les marchés de livraison; toutefois les conclusions à en tirer sont loin de permettre une affirmation sur la pureté des produits.

Le mode opératoire accompagne toujours les appareils d'essai employés. L'essai d'inflammabilité doit être rejeté et on doit en prendre la moyenne.

4) Déterminer le degré d'ébullition sur 10 à 20 cc. de produit. Cet essai est nécessaire, car on peut en tirer des conclusions utiles sur la falsification avec les produits du pétrole.

5) Pour confirmer l'absence d'hydrocarbures, faire l'essai Burton (à l'acide nitrique), comme indiqué plus haut.

*Remarque.* — L'adultérant le plus difficile à caractériser et à isoler est l'essence de résine, par suite de son analogie avec la térébenthine. L'abaissement de degré d'inflammabilité et du point d'ébullition peut servir d'indication, et lorsqu'il passe au-dessous de 340° F. (115°,5 C.) des quantités notables de distillat cela indique la présence d'essences volatiles.



BREVETS D'INVENTION <sup>(1)</sup>

## NOUVEAUX PRODUITS ET PROCÉDÉS

## RÉCEMMENT BREVETÉS

**Procédé de préparation du camphre en partant de l'isobornéol**

Par Chemische Fabrik auf Actien vorm. E. SCHERING.

Jusqu'à présent on a fabriqué le camphre en partant de l'isobornéol et cela seulement au moyen d'agents d'oxydation d'acides ; de plus on a aussi employé le permanganate dans l'acide acétique glacial (voir les *Berichte der deutschen chem. Gesellschaft*, XXXIII, p. 3430), et on indiquait dans cet article que l'isobornéol est transformé quantitativement en camphre. Cependant cette indication n'est pas exacte car 10 0/0 de camphre tout au plus se forment.

La société a trouvé que l'on arrive à un rendement très élevé (95-100 0/0) si l'on oxyde de l'isobornéol soit à l'état finement pulvérisé, soit dissous dans un dissolvant résistant aux agents d'oxydation, comme par exemple le benzol ou l'éther de pétrole, en l'agitant fortement avec une solution aqueuse d'un permanganate. Dans ce cas l'oxydation ne se produit pas en solution acide mais en solution alcaline. Sans tenir compte du rendement élevé que l'on atteint avec ce procédé, on a de plus l'avantage que l'on obtient un camphre d'une grande pureté et qu'on évite totalement la formation de produits secondaires, comme ceux qui prennent forcément naissance dans le traitement de l'isobornéol par l'acide chromique et l'acide nitrique.

EXEMPLE. — On agite convenablement à la température ordinaire 10 kilogr. isobornéol à l'état finement pulvérisé ou dissous dans 10 kilogr. de benzol, avec une solution de 10 kilogr. de permanganate de potasse dans un centimètre cube d'eau, jusqu'à ce que la couleur du permanganate ait disparu. Par l'entraînement à la vapeur et par cristallisation dans de l'éther de pétrole on obtient le camphre à l'état pur. Au lieu de procéder avec une solution aqueuse de 1 0/0 on peut aussi verser peu à peu une solution de permanganate concentrée en ayant soin que la

(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.

concentration dans le récipient d'oxydation ne dépasse pas notablement 1 0/0.

Avec l'emploi de l'éther de pétrole comme dissolvant la réaction a lieu de la même manière.

**Dénaturation, au moyen de la carbialine ou de ses composés, des alcools servant aux usages industriels**

Par MM. Alfredo LEONI, Alfredo PELIZZA et Ettore STRINGA.

L'invention est relative à la dénaturation, au moyen de la carbialine ou de ses composés, des alcools servant aux usages industriels.

La carbialine est un liquide jaune clair, très fluide, réfringent et siccatif, d'une odeur très pénétrante et désagréable, insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool.

Elle bout à 119°, se vaporise entre 90° et 132° ; sa densité à 16° est de 0,8878 ; à — 18° elle reste encore pâteuse ; elle brûle avec une flamme lumineuse fuligineuse, et carbure l'alcool.

Sa composition chimique est complexe et comprend en majeure partie le benzol, le parabenzol, le méthylbenzol en mélange avec d'autres hydrocarbures tels que le xylole et le phénol. Elle contient aussi en bien moindre proportion quelques substances telles que la pycoline, la collodine, la parvoline et une base aromatique spéciale.

Elle est en somme, un mélange d'huiles volatiles légères et moyennes (carboliques) obtenues par la distillation de minerais bitumineux.

Mélangée avec l'alcool la carbialine forme une mixture intime qu'il n'est plus possible de l'en séparer.

La carbialine forme avec l'alcool une mixture intime de laquelle elle ne peut plus être séparée par les moyens ordinaires et en même temps elle communique à l'alcool sa propre odeur caractéristique et surtout un goût âcre piquant et très désagréable.

Il suffit de 1 0/0 de carbialine pour dénaturer l'alcool, mais une proportion plus considérable est facultative. Quand la proportion de carbialine s'élève à 20 0/0 l'alcool dénaturé acquiert une plus grande puissance photogénique.

Il est à remarquer qu'un mélange de 1 0/0 de carbialine avec l'alcool suffit pour empêcher cet alcool de se mélanger avec l'eau, même en proportions minimes.

Le mélange de carbialine et d'alcool peut s'opérer sous une température quelconque et étant soumis à

a distillation donne un produit d'une composition pratiquement constante ; c'est sur cette propriété qu'est basé l'emploi de la carbialine pour la dénaturation des alcools servant aux usages industriels.

Les composés mentionnés ci-avant de la carbialine doivent être considérés comme des subrogés de la même carbialine et peuvent être utilisés, soit isolés, soit réunis, soit combinés, pour la dénaturation de l'alcool.

**Procédé pour obtenir simultanément l'ammoniaque et des combinaisons du cyanogène par traitement du gaz, avec régénération partielle des ingrédients de lavage,**

Par Walter FELD.

Pour extraire le cyanogène des gaz de distillation et des gaz de combustion, etc., on les lave au moyen de combinaisons du fer en présence d'oxydes, d'hydrates, de sulfides ou de carbonates alcalins, alcalino-terreux, magnésiques et ammoniques (brevet allemand n° 41.030).

Jusqu'ici, pour extraire le cyanogène des gaz qui contiennent du cyanogène et de l'ammoniaque, on lavait les gaz par des combinaisons du fer en proportion suffisante pour extraire tout le cyanogène, tandis qu'une partie seulement de l'ammoniaque était absorbée en formant des combinaisons ferrocyanogénées ammoniacales solubles et insolubles (brevet allemand 112.459). En ce cas l'ammoniaque jouait le rôle de la partie alcaline de la substance employée pour le lavage conformément au brevet allemand 41.030 ; et est recueilli sous forme de quatre différentes combinaisons en se servant de deux opérations et appareils séparés, c'est-à-dire l'appareil pour le lavage du cyanogène et celui pour l'ammoniaque.

Lorsque, de plus, en ce cas, le gaz renfermant non seulement de l'ammoniaque et de l'acide cyanhydrique, mais aussi de l'hydrogène sulfuré, contient encore de l'air, il y aura des pertes du cyanogène par formation de sulfocyanure causées par la présence simultanée d'ammoniaque libre ou de combinaisons ammoniacales basiques et des susdites impurétés du gaz.

Ces inconvénients sont complètement supprimés par le procédé ci-dessous décrit, qui a pour but d'extraire l'ammoniaque et l'acide cyanhydrique en une seule opération et d'éviter, le plus possible, la formation des sulfocyanures, même dans les cas où

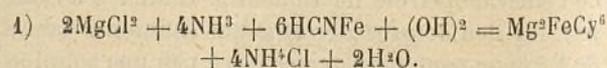
les gaz contiennent de l'hydrogène sulfureux, à côté de l'oxygène.

Pour empêcher d'abord l'ammoniaque de former du sulfocyanure, il faut transformer l'ammoniaque qui, presque toujours, est accompagnée d'acide carbonique, en un sel neutre dans le but de le rendre inoffensif au moment où il vient en contact avec le liquide de lavage. Dans ce but on utilise la dissolution d'un sel qui, soit avec l'hydrate d'ammoniaque seul, soit avec l'ammoniaque en présence d'acide carbonique, d'hydrogène sulfuré ou d'acide cyanhydrique, effectue une double décomposition telle qu'il y aura formation de sel ammoniac neutre correspondant, et d'hydrate, de carbonate, de sulfure ou de cyanure du métal du sel employé pour le lavage. Il est absolument indispensable que la quantité de sel soit suffisante pour que toute l'ammoniaque contenue dans le gaz soit absorbée par lui, de sorte qu'il ne se formera aucune combinaison ammoniacale basique dans le liquide de lavage.

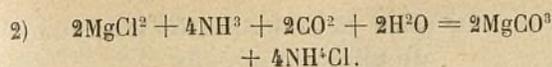
Dès que ceci serait le cas il se formerait par suite de l'action de l'hydrogène sulfuré et de l'oxygène du gaz sur la combinaison ammoniacale basique, du polysulfure d'ammoniaque, qui transformerait en sulfocyanure d'ammoniaque le cyanure d'ammoniaque qui se présente en même temps ou plus tard. Pour absorber simultanément l'acide cyanhydrique il faut ajouter à l'eau de lavage une combinaison de fer en quantité telle au minimum que par six molécules d'acide cyanhydrique présentes dans le gaz, il y ait au moins une molécule d'une combinaison ferrique bivalente ou l'équivalent correspondant d'une combinaison ferrique trivalente.

Les sels qui conviennent sont les sels alcalins, alcalino-terreux, magnésiques et ceux des bases métalliques et des métaux, précipités par des combinaisons ammoniacales basiques telles que l'hydrate, le carbonate, le sulfure et le cyanure d'ammonium. Les sels qui conviennent les mieux sont les haloïdes, les sulfates, les sulfites, les phosphates, etc.

Lorsqu'on emploie du chlorure de magnésium et l'hydrate ferreux, il se produit pendant le lavage la réaction suivante :

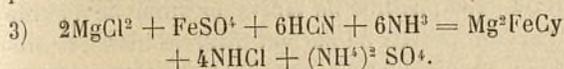


Il se formera le chlorure d'ammoniaque et le ferrocyanure de métal du sel employé pour le lavage. S'il y a dans le gaz plus que quatre molécules d'ammoniaque pour six molécules d'acide cyanhydrique, il se produira encore en outre la réaction suivante :



En outre du chlorure d'ammoniaque, il se formera par l'action simultanée de l'acide carbonique et de l'ammoniaque, du carbonate de magnésie.

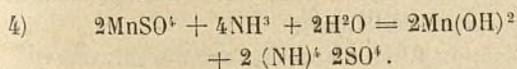
Il résulte de la réaction 1) qu'il doit toujours exister dans le gaz une quantité d'ammoniaque correspondant à l'acide cyanhydrique. Cela est surtout nécessaire lorsqu'on lave, non pas avec l'hydrate ferreux, mais avec un sel de fer soluble, par exemple de sulfate ferreux :



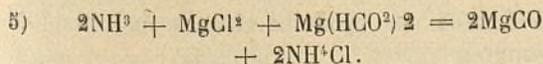
C'est pourquoi il faut ajouter au gaz de l'ammoniaque si celle-ci n'est pas présente en quantité suffisante. Aussi bien, en ce cas, on peut ajouter à la dissolution saline, l'ammoniaque manquant ou on peut ajouter une autre combinaison basique, pouvant dégager l'ammoniaque de ces sels telle que le carbonate de soude et l'hydrate de chaux, etc., mais toujours il faut que la quantité du sel soit suffisante pour absorber l'ammoniaque sous forme d'un sel neutre par décomposition double.

Il résulte de la réaction 2) qu'en employant pour le lavage des sels d'alcalis, d'alcalis terreux, ou de magnésie, si le gaz ne contient pas assez d'acide carbonique pour en former du carbonate d'ammoniaque, que l'ammoniaque ne peut pas être absorbée complètement.

L'on devra, en ce cas, ou bien employer un sel dont le métal se préparera à l'état d'hydrate sous l'action de l'ammoniaque, comme les sels de manganèse, de fer, de zinc, et autres, par exemple le sulfate de manganèse.

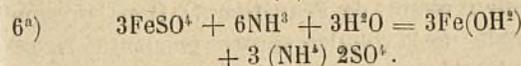
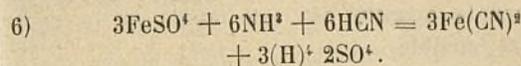


ou bien il faut ajouter au gaz de l'acide carbonique, si l'on veut laver au moyen d'un sel alcalin, alcalino-terreux ou magnésique. On peut aussi introduire l'acide carbonique nécessaire par l'imprégnation de la solution avec de l'acide carbonique ou par l'addition d'un bicarbonate.



En ce cas, comme lorsqu'il y a de l'ammoniaque et de l'acide carbonique en quantités suffisantes, l'on peut aussi laver seulement au moyen de sels de fer solubles seuls ou bien au moyen de sulfate de fer avec des combinaisons de fer insolubles. Il se formera,

à côté du sulfate d'ammoniaque, du cyanure de fer insoluble et de l'hydrate ferreux ou bien, s'il y a assez d'hydrogène sulfuré, du sulfure de fer. Mais en ce cas aussi la quantité de fer présent à l'état de sel soluble doit être équivalente à l'ammoniaque présente. Autrement une partie de l'ammoniaque sera absorbée à l'état d'ammonium ferrocyanure qui, s'il y a de l'oxygène dans le gaz, pourrait occasionner la formation de sulfo-cyanure.



Un excès du sel de lavage ne peut nuire, tandis que par une addition insuffisante, on n'atteindra pas le but visé.

Nous donnons ci-dessous un exemple dans lequel on emploie comme moyen de lavage du chlorure de calcium, ensemble avec du sulfate de fer, avec régénération du chlorure de calcium.

Exemple : le gaz sur lequel on opère est un gaz d'éclairage de composition normale renfermant par 100 mètres cubes :

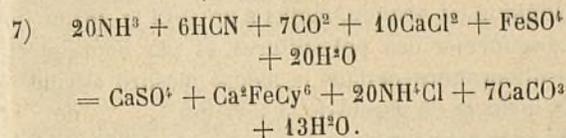
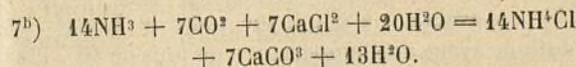
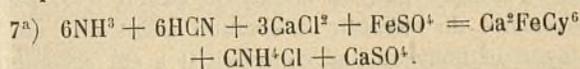
Environ 2.600 grammes d'acide carbonique ;

1.500 grammes d'hydrogène sulfuré ;

340 grammes d'ammoniaque ;

156 grammes d'acide cyanhydrique.

Par 6 molécules d'acide cyanhydrique, il y a donc environ 20 molécules d'ammoniaque, tandis qu'il y a à peu près quarante-cinq molécules d'acide carbonique. Pour absorber l'ammoniaque, il faudra au moins dix molécules de chlorure de calcium, y compris l'excès nécessaire. L'absorption de l'acide cyanhydrique exige une molécule d'une combinaison bivalente du fer. En employant du sulfate ferreux, il se produira au laveur, la réaction suivante :

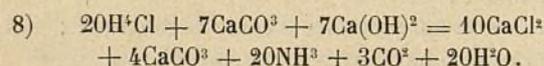


Pour extraire par lavage de 100 mètres cubes du gaz supposé l'ammoniaque et tout l'acide cyanhydrique, il faudra donc au moins environ 280 grammes de sulfate de fer ( $\text{FeSO}^4 \cdot 7\text{H}^2\text{O}$ ) et de 1.000 à 1.300 grammes de chlorure de calcium.

L'on fait dissoudre les ingrédients de lavage dans l'eau. Il convient de prendre pour la solution une quantité d'eau telle qu'après lavage l'on ait une solution titrant environ 5 0/0 d'ammoniaque. L'on y arrive en employant pour la dissolution de la quantité d'ingrédients de lavage ci-dessus mentionnée, sept litres d'eau. L'on pourra aussi travailler avec une solution plus concentrée ou plus diluée, sans préjudice de la réussite. Il est nécessaire de ne pas diminuer la quantité des sels tandis qu'un excès n'est pas nuisible.

Comme il ressort de l'équation 7), il est presque impossible que la solution absorbe pendant le lavage de l'hydrogène sulfuré. L'on obtiendra donc une solution pure flairant quelque peu le gaz et renfermant environ 4 0/0 de  $\text{Ca}^2\text{FeCy}^6$ , 15 0/0 de  $\text{NH}^4\text{Cl}$ , 10 0 0 de  $\text{CaCO}^3$  et 1,5 0/0 de  $\text{CaSO}^4$ , dont les deux derniers sont partiellement non en solution.

La solution boueuse sera traitée, le cas échéant, avec addition de chaux, par la vapeur, d'où il résulte qu'il s'échappera de l'ammoniaque pur, sans hydrogène sulfuré, et qu'il se reformera du chlorure de calcium.



Un excès de chaux n'est pas nécessaire, mais n'est pas nuisible.

De la solution boueuse délivrée d'ammoniaque, on peut précipiter le cyanogène à l'état de bleu de prusse insoluble, au moyen de combinaisons ferriques ou à l'état de ferrocyanides insolubles de calcium, au moyen de combinaisons ferreuses. Les boues contenant le cyanogène qui filtrent fort bien seront ensuite séparées de la solution, et celle-ci, après addition d'une combinaison de fer, sera utilisée de nouveau pour le lavage du gaz. Il n'est pas nécessaire de refroidir la solution avant de l'employer de nouveau; au contraire il a été reconnu qu'il y a avantage à employer pour le lavage des solutions ayant une température de plus de 30°. Plus la solution est chaude, moins n'en sera le risque de voir se former des polysulfures, et par conséquent du sulfocyanure, et dans la même mesure augmentera le degré de pureté de la solution.

Pour la même raison, il convient de laver les gaz avant qu'ils aient été refroidis au-dessus de 30°. Cependant l'absorption de l'ammoniaque n'est pas diminuée si l'on emploie des solutions à une température au-dessous de 30°.

### Procédé pour la préparation d'oxyde de baryum poreux

Par Gebr. SIEMENS et Co.

Il est connu qu'en chauffant du carbonate de baryum, on obtient un oxyde de baryum poreux. Mais, la température nécessaire pour ce chauffage est très élevée et l'oxyde de baryum obtenu ne possède pas un degré de porosité, tel qu'il est par exemple exigé pour la fabrication de peroxyde de baryum.

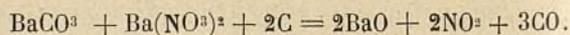
Il est bien possible de fabriquer aussi de l'oxyde de baryum poreux en partant d'autres matières premières, notamment en chauffant par exemple du nitrate de baryum. Mais le nitrate de baryum est une matière relativement coûteuse, tandis que le carbonate de baryum se trouve dans la nature sous forme de Withérite et qu'on peut, par conséquent, s'en procurer à un prix relativement bas.

L'invention a donc pour objet un perfectionnement du procédé de fabrication d'oxyde de baryum poreux, basé sur l'emploi du carbonate de baryum comme matière première, ce perfectionnement ayant pour résultats, l'obtention d'un produit fort poreux et la diminution de la température de décomposition à un point tel que le travail devient facile et économique et qu'on évite la destruction des récipients, causée par les températures élevées.

A cet effet, on additionne le carbonate de baryum, avant le chauffage, d'une certaine quantité de nitrate de baryum. On peut encore ajouter à ce mélange, un agent réducteur, tel que du charbon ou de la substance carbonique (goudron, mélasse, etc.).

On peut également employer, comme addition, des hydrocarbures volatils pour obtenir un gonflement plus énergique de la masse.

La réaction a lieu d'après la formule suivante :



Le principal effet de l'addition du nitrate consiste en ce que la décomposition du carbonate commence déjà au moment où des vapeurs nitreuses commencent à se dégager du nitrate.

La porosité du produit obtenu est à peu près égale à celle des produits obtenus du nitrate de baryum pur.

Les proportions quantitatives de carbonate, de nitrate et de charbon, doivent être choisies de préférence en conformité approximative avec la formule d'équation ci-dessus, mais on peut aussi employer une quantité moindre de nitrate de baryum. Toute-

fois, il faut observer qu'en présence d'un excès important de carbonate il peut, après la décomposition du nitrate, se trouver en présence d'un restant de carbonate de baryum non décomposé, dont la décomposition ne peut être obtenue qu'à une température considérablement plus élevée. Il devient donc nécessaire d'augmenter la température à la chaleur blanche après la décomposition du nitrate. Dans le cas où la réaction précédente a déjà produit une quantité suffisante d'oxyde de baryum mélangé au restant de carbonate de baryum, on peut procéder à ce chauffage intense, sans crainte de la fusion de la masse entière et, partant, d'une condensation de sa structure poreuse, qui se produirait au chauffage intense de carbonate de baryum seul.

Le chauffage s'opère de préférence dans un four électrique approprié, qui permet le réglage très exact de la température.

### Procédé de fabrication d'une matière agglutinante

Par M. Ludwig WIESS

La présente invention a pour objet un procédé de fabrication d'une matière agglutinante particulière permettant de réunir à froid sous la forme de pièces rigides constituent des matériaux incombustibles, des matières pulvérulentes, telle que, par exemple, les cendres noires, les lignites, le poussier de charbon de bois et de houille, le sable, les pierrailles ou des matières analogues d'origine minérale, comme les déchets de minerais.

On a déjà employé pour fabriquer des agglutinants, la magnésie carbonatée amorphe, qui, une fois brûlée et combinée avec le chlorure de magnésium, forme ce qu'on appelle le ciment de Sorrel. Cette matière agglutinante remplit bien les conditions indiquées, mais, étant donné que la magnésie carbonatée amorphe ne se rencontre que très rarement en couches exploitables, le ciment ainsi préparé n'est employé que dans des circonstances exceptionnelles à cause de son prix élevé, sans compter qu'il présente encore un inconvénient résultant de ce que le chlorure de magnésium attaque le fer.

Le sulfate de calcium, ou gypse, employé également comme agglutinant, ne possède, on le sait, qu'une force d'agglutination réduite, ce qui fait que, même employé en grande quantité, il ne donne aucun résultat satisfaisant et que, du reste, il ne peut en donner *a priori*, puisqu'il ne résiste pas aux agents atmosphériques.

La matière agglutinante préparée par le procédé faisant l'objet de la présente invention ne présente aucun de ces inconvénients, puisqu'elle peut être fabriquée à volonté comme l'une quelconque des matières agglutinantes connues, qu'elle n'attaque pas le fer et qu'elle est ainsi bien supérieure à toutes ces autres matières.

Le point essentiel du procédé faisant l'objet de la présente invention consiste à transformer le mélange d'un sel de calcium et d'un sel de magnésium, de préférence les carbonates de ces deux métaux, en un mélange de sulfates de calcium et de magnésium au moyen de l'acide sulfurique.

A cet effet, on emploie de préférence, la dolomie. Mais, étant donné que la teneur de la dolomie en calcium et en magnésium est variable suivant les gisements, la proportion relative des deux carbonates est réglée au moyen d'une addition de pierre à chaux ou de magnésite, de façon à lui donner la valeur convenable pour la préparation de la matière agglutinante dont il s'agit. La teneur convenable est celle qui correspond à 50 parties de carbonate de calcium et 50 parties de carbonate de magnésium pour 100 parties de dolomie.

L'emploi de la dolomie est justifié par ce fait qu'elle est déjà employée comme matière première dans les industries où on prépare de l'acide carbonique, et dans les fabriques d'eaux gazeuses. Les résidus de ce genre d'industrie, composés de sulfates de calcium et de magnésium, au lieu d'être rejetés comme sans valeur sont alors utilisés comme matières agglutinantes ne coûtant aux fabriques que les frais de transport. La partie liquide de la bouillie qui s'est formée pendant la décomposition, renferme surtout du sulfate de magnésium dissous et un peu de sulfate de calcium; cette partie liquide est séparée de la partie solide des résidus et peut être utilisée dans certains cas comme matière agglutinante.

Ensuite, la partie des résidus restée solide est desséchée à haute température dans un tonneau mélangeur ou un torréfacteur, ce qui transforme la matière primitivement pulpeuse en matière solide.

Une partie des matières solides ainsi obtenues est alors chauffée au rouge vif, après quoi la partie seulement desséchée ainsi que la partie calcinée sont broyées en fine poudre et mélangées. La poudre ainsi obtenue est alors mélangée à sec avec les matériaux qu'il s'agit d'agglutiner, et le mélange, pour produire l'agglutination, est alors arrosé avec

le liquide séparé de la bouillie ou avec de l'eau ordinaire ou de la vapeur d'eau, suivant la nature des matières qu'il s'agit d'agglomérer.

Si on n'a pas à sa disposition une quantité suffisante de résidus provenant des fabriques d'acide carbonique ou d'eaux gazeuses, on brûle alors la magnésite ou la dolomie pour les transformer en oxyde correspondant; on broie la matière obtenue après son refroidissement, on mélange la poudre ainsi obtenue avec le liquide séparé de la bouillie indiquée précédemment, liquide qui se compose surtout de sulfate de magnésium dissous, et d'un peu de sulfate de calcium, et on prépare de la sorte une matière agglutinante renfermant aussi de la magnésie et de la chaux.

Lorsque la matière agglutinante en question doit être utilisée pour fabriquer des briquettes de coke ou de houille, on ajoute alors au poussier de coke ou de houille qu'il s'agit de transformer en briquettes, environ 2 à 4 0/0 de la matière agglutinante; cette quantité suffit pour opérer en quelques heures l'agglomération des pièces obtenues en pressant dans des moules le mélange ainsi préparé et en chauffant vers 18 à 20 degrés, et pour transformer ces pièces en matériaux solides. Les briquettes ainsi obtenues ne se décomposent pas dans le feu; elles ne dégagent ni odeur, ni fumée, ni suie, et résiste bien à l'action de l'eau et des gelées.

Toute dessiccation ou tout réchauffement de la houille est inutile.

Pour la fabrication des pierres artificielles, on procède de la même façon, mais on prend une proportion de matière agglutinante égale à 8 ou 10 0/0 de la quantité de matière première employée; s'il s'agit de préparer des sculptures, la matière convenablement diluée et coulée dans des moules.

Pour la préparation de matières résistant au feu, le procédé est le même en principe, seulement les matières qu'il s'agit d'agglutiner sont préalablement chauffées au rouge blanc.

Lorsqu'il s'agit d'agglomérer des petits minéraux, il suffit d'employer le liquide séparé de la bouillie qui prend naissance dans la décomposition de la dolomie.

### Perfectionnements dans la purification des phosphates

Par M. Louis REYMOND

Les phosphates minéraux ou artificiels renferment toujours des matières organiques qui rendent dis-

pendieuses les opérations qu'on leur fait subir dans l'industrie chimique. Quelquefois même, ces matières organiques colorent à tel point les solutions phosphoriques qu'on est obligé, pour les éliminer, de les faire cristalliser un grand nombre de fois pour laisser dans les eaux-mères la matière colorante. Les phosphates renferment d'autres impuretés: du fer, de l'alumine, de la silice, qui se dissolvent sous l'action des acides et leur élimination ultérieure de la solution est coûteuse; ils entraînent avec eux une quantité notable d'acide phosphorique perdu.

Le procédé objet de l'invention a pour but déliminer pratiquement les matières organiques des phosphates et de rendre le fer, l'alumine, la silice insolubles dans les acides. Ce double résultat est obtenu par la carbonisation, la torréfaction, le grillage plus ou moins intenses des phosphates calciques, sodiques ou autres. Les matières organiques sont de ce fait carbonisées ou éliminées et le fer, l'alumine, la silice deviennent inattaquables ou insolubles même dans les acides concentrés. La carbonisation, la torréfaction ou le grillage sont obtenus par un moyen quelconque d'application courante dans l'industrie.

Quand il ne s'agit que de carboniser les matières organiques, on arrive à ce résultat, et même à les éliminer, par la vapeur d'eau surchauffée ou par contact d'un acide concentré, à froid ou à chaud, agissant sur les phosphates soumis au traitement.

### Epuration de gaz arséniés

ANILIN et SODA-FABRIK BADISCHE

Le présent procédé d'épuration est basé sur la faculté que possèdent certaines matières de retenir non seulement les poussières, mais aussi les vapeurs d'arsenic contenues dans les gaz chauds. Ce sont principalement l'argile, la terre d'infusoires, la pierre ponce, le coke, les briques réfractaires concassées, les scories des hauts fourneaux, les sulfates et phosphates alcalins et alcalino-terreux, ainsi que ceux de magnésium, d'aluminium et de métaux lourds, puis les corps poreux des brevets français nos 309.674 et 311.352, le brevet allemand n° 102.244, et d'autres. Le pouvoir filtrant de ces matières se trouve singulièrement augmenté lorsqu'elles sont portées à de hautes températures. Ainsi, pour l'argile en grains et non cuite, nous avons constaté un pouvoir 20 et 30 fois supérieur quand on élève sa température à 350° et 400°.

A cette catégorie de corps, il faut encore ajouter les oxydes de fer, cuivre, chrome, manganèse de

diverses provenances, pris seuls ou en mélange. Pour ces derniers aussi, la faculté de retenir les impuretés d'arsenic augmente à une température relativement peu élevée, située bien en dessous du rouge sombre, c'est-à-dire à un degré où les effets catalytiques ne se font pas encore sentir.

Le grand avantage de notre procédé réside dans le fait que la filtration des gaz — séparation de l'arsenic et d'autres impuretés — n'est accompagnée d'aucun effet catalytique appréciable et qu'ainsi la teneur en acide sulfureux n'est pas modifiée; de cette façon, la transformation en  $\text{SO}^3$  peut se faire en une seule opération.

Il est évident que ce procédé, destiné en premier lieu à l'épuration des gaz pour le procédé catalytique, peut s'appliquer à des industries chimiques similaires.

Les matières précitées, s'emploient seules ou en mélange.

### Procédé de pulvérisation et de purification du spath-fluor

Par M. Georg Carl PROPFÉ

Le procédé objet de la présente invention est basé sur ce fait que le spath-fluor, sous l'action de la chaleur, non seulement éclate en morceaux, mais encore finit par se réduire en une poudre fine si l'action de la chaleur est suffisamment intense et convenablement prolongée. Étant donné, d'autre part, que cette action d'une chaleur intense détruit les matières organiques contenues dans le spath-fluor, on voit, qu'outre une décoloration du minéral, on en réalise la purification, et que la calcination constitue un moyen industriel perfectionné et avantageux pour pulvériser et purifier en même temps le spath-fluor, qui, comme tous les minéraux de ce genre, attaque fortement les machines à pulvériser.

Ce procédé est réalisé de la manière suivante :

Le spath-fluor est, tel qu'il est extrait de la mine, mais après lavage, chauffés soit au creuset, soit au four à calciner. Il est avantageux que ce chauffage ait lieu aussi rapidement que possible, la rapidité de pulvérisation dépendant de la rapidité de chauffage. On chauffe jusqu'à ce que des échantillons puisés dans la masse indiquent que la pulvérisation est terminée. Il faut faire attention à ce que la température n'atteigne pas le point de fusion du spath-fluor.

Les différentes qualités de spath-fluor ne se comportent pas toutes de la même manière lors de la calcination. Il faut donc déterminer par des essais

préalables quelle mine donne un spath que l'on puisse, de cette façon, pulvériser et purifier en même temps. En prenant ces sortes de spath, on obtient, par une simple calcination, une poudre de spath-fluor de la meilleure qualité et libre de toute matière organique.

Les parties du minéral qui, pendant la calcination, restent sous forme de morceaux, sont particulièrement riches en impuretés, notamment en acide silicique et silicates. Ces morceaux de spath, fortement chauffés, ont une couleur jaune (après chauffage) ou sont parsemés de points jaunes. Avant la calcination l'aspect extérieur, pas plus que la couleur du minéral, ne permettent de différencier sûrement les parties de spath-fluor qui contiennent de la silice. Tandis que l'on peut au contraire voir s'il en contient d'après sa manière de se comporter pendant la cuisson. On peut également utiliser cette propriété du spath-fluor impur de rester en morceaux, pour débarrasser le spath-fluor de la silice et d'autres impuretés, telles que le gypse, le spath calcaire, etc. En effet, si l'on chauffe ce spath-fluor mêlé d'impuretés jusqu'à ce que les parties pures se soient réduites en poudre très fine, on pourra séparer cette dernière et avoir par suite un spath fluor très pur par une simple séparation mécanique, réalisée au moyen d'un crible, etc. Ce spath-fluor resté en morceaux, peut être pulvérisé à part et destiné à d'autres usages.

L'importance de ce procédé, au point de vue commercial, réside dans ce fait qu'il permet seul d'écarter du spath-fluor pur, les impuretés, notamment l'acide silicique et les silicates dont la présence se fait fâcheusement sentir dans la préparation de l'acide fluorhydrique, et qu'il permet d'obtenir un bon produit même en partant d'une qualité inférieure de spath-fluor.

Quelques autres minéraux se comportent, sous l'influence de la chaleur, comme le spath-fluor, par exemple la baryte sulfatée, en outre de quelques minerais. Ce procédé convient donc également à ces substances et est réalisé de la même manière que cela vient d'être décrit ci-dessus pour le spath-fluor et permet d'en séparer la poudre formée, des parties solides renfermant les impuretés, par simple criblage ou autrement.

On voit donc que la calcination, avec la séparation éventuelle, par des moyens mécaniques, de la poudre à laquelle elle donne naissance, constitue un procédé de pulvérisation et de purification applicable à différentes sortes de minéraux.

### Enduit protecteur et isolateur pour bois et métaux

Par M. Lucien Louis BÉTHISY et MYRTHIL ROSE

L'invention a pour objet une préparation spéciale d'enduit destiné : d'une part, à protéger les bois contre l'inflammabilité et l'humidité; d'autre part, à constituer à la surface de ces bois ainsi qu'à la surface des métaux une couche isolatrice de l'électricité et préservatrice de la corrosion.

Les bases ou matières premières fondamentales de ce nouvel enduit, tout à fait distinctes de ce qui a été employé jusqu'ici dans le même but, sont les suivantes :

Nitro-cellulose [ $C^{12}H^{16}O^6 (O.NO^2)^4$ ], 100 parties en poids;

Chlorure de calcium dissous à l'alcool à 50 0/0, 30 parties en poids.

#### Préparation des bases

On met la cellulose (de bois, papier, coton, lin, ramie ou chanvre) en contact avec 2/3 d'acide sulfurique à 66° et 1/3 d'acide nitrique à 42° pendant environ 20 à 30 minutes; ensuite, on la lave à grande eau puis on la fait séjourner pendant 24 heures dans un réservoir d'eau à courant d'eau énergétique.

La nitro-cellulose ainsi obtenue doit être blanchie. On fait usage à cet effet d'un hypochlorite double d'aluminium et de magnésium obtenu en broyant ensemble :

100 kilogr. de chlorure de chaux,  
60 kilogr. de sulfate d'aluminium,  
23 kilogr. de sulfate de magnésium,

2.000 kilogr. d'eau.

Lorsque la nitro-cellulose est blanchie et relavée, on la réduit en poudre et on la sèche autant que possible. On la place alors dans une cuve à fermeture hermétique et on la met en contact avec la proportion indiquée de chlorure de calcium dissous à l'alcool. Cette dissolution de chlorure de calcium doit être préparée au moins 24 heures à l'avance et filtrée.

#### Composition de l'enduit

L'enduit est constitué avec les éléments suivants :

Bases (nitro-cellulose et solution de chlorure de calcium) . . . . .	4 k.
Acétate d'amyle (dissolvant des bases) . . . . .	5
Ether sulfurique à 65° . . . . .	1 650
Alcool dénaturé . . . . .	0 850
L'une des poudres ci-après (d'alun, de talc, d'amiante, de mica) . . . . .	0 400

On peut employer d'autres dissolvants que l'acétate

d'amyle, par exemple, l'acétone, l'acide acétique, l'éther-alcool seul, l'alcool méthylique.

L'éther-alcool donne un enduit séchant très vite. Si on veut avoir un enduit très souple, on emploie de préférence l'acétate d'amyle auquel on ajoute :

Huile de vaseline. . . . . 0 k. 200

Huile essentielle d'aspic. . . . . 0 k. 010

#### Manière d'opérer

Mélanger l'éther sulfurique à l'alcool; laisser en contact pendant 1 heure en agitant; ajouter ensuite l'acétate d'amyle et laisser encore en contact pendant 1 heure en agitant (dans le cas d'emploi d'huile de vaseline et d'aspic, on met ces deux substances en mélange dans l'éther-alcool); mettre ensuite la base et la laisser en contact pendant 24 heures en agitant souvent. On augmente la fluidité de l'enduit en forçant la quantité de dissolvant (acétate d'amyle ou autre).

#### Propriétés

Les bois ou fragments de bois recouverts de cet enduit deviennent ininflammables, non hygrométriques et absolument réfractaires au courant électrique; ils résistent de plus à l'action des acides et alcalis.

Les métaux recouverts dudit enduit sont à l'abri de l'oxydation et efficacement isolés, à leur surface, du courant électrique.

L'enduit est à l'état liquide et s'applique, comme les collodions, soit au pinceau, soit par immersion, soit au moyen de cylindres, soit enfin par tous autres moyens convenables.

### Procédé de fabrication d'archroodextrine par le traitement de la tourbe

Par M. Georges REYNAUD

Dans le brevet français n° 323.731, du 22 juillet 1902, il a été décrit un procédé de traitement de la tourbe pour la fabrication industrielle de l'archroodextrine, consistant à diluer la tourbe dans une quantité d'eau égale à deux fois son poids, et à chauffer, sous pression, cette dilution dans un autoclave, à une température de 160° centigrades, pendant environ une heure et demie, dans le but de transformer en archroodextrine les matières amyliques que renferme la tourbe.

L'expérience a démontré que cette température de 160° ne devait pas être dépassée et que ce procédé de traitement s'appliquait exclusivement aux tourbes neutres.

Le présent brevet est relatif à un procédé de traitement des tourbes acides, lesquelles sont beaucoup plus répandues.

Ce procédé consiste essentiellement à diluer la tourbe dans une quantité d'eau égale de trois à cinq fois son poids et à chauffer cette dilution dans un autoclave, sous une faible pression, à une température de 110 à 150° centigrades, suivant que la tourbe à traiter est plus ou moins acide ; la durée de l'opération varie également suivant le degré d'acidité de la tourbe.

Sous l'action de cette température et de l'acide humique contenu dans la tourbe, les matières amy-lacées, que renferme cette dernière, commencent à se transformer, ou bout de vingt minutes environ de traitement, en dextrine et plus exactement en achroodextrine, et l'opération est complètement terminée au bout d'une heure, et même moins si la tourbe est très acide.

La solution aqueuse qu'on retire de l'autoclave peut alors être employée directement pour l'exploitation de l'achroodextrine ainsi obtenue, ou peut être soumise à une opération suivante, dans le but d'être transformée en alcool.

Ce procédé permet d'obtenir industriellement, non pas de l'érythro-dextrine comme les procédés ordinairement employés pour la fabrication de la dextrine, mais directement à l'achroodextrine, susceptible de remplacer avantageusement, dans ses applications industrielles, la dextrine ordinaire, en raison de sa plus faible densité.

Ce procédé, n'exigeant la présence d'aucun acide ni d'aucun corps auxiliaire, est excessivement économique ; la manipulation est très facile, ne présente aucun danger ; les appareils n'exigent pas une construction spéciale et ne sont pas exposés à être détériorés, leur entretien est, par suite, peu coûteux ; il supprime donc tous les inconvénients que présentent les procédés employant les acides.

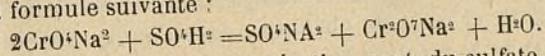
Pour l'application du présent procédé, on peut employer tout un système d'appareil autoclave, soit un appareil unique, soit plusieurs appareils montés en batterie, et tout mode de chauffage convenable.

### Procédé de fabrication des bichromates et des chlorates

Par M. Arthur Edward GIB

Les chlorates alcalins se sont obtenus, jusqu'ici, en soumettant à l'électrolyse une solution des chlorures correspondants dans un bac sans diaphragme

et en faisant cristalliser le chlorate ainsi produit. Dans le procédé jusqu'ici employé pour fabriquer les bichromates alcalins, on avait coutume de traiter le chromate normal par de l'acide sulfurique selon la formule suivante :

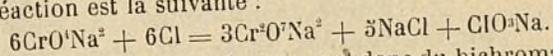


Les produits de cette réaction sont du sulfate de sodium, du bichromate de sodium et de l'eau. Le sulfate de sodium est un produit de faible utilité et qui ne peut contribuer à la valeur commerciale de ce mode de fabrication.

Le présent procédé offre une grande simplicité et permet de fabriquer simultanément les bichromates et les chlorates. Il est meilleur marché que les procédés antérieurement employés et le double produit qu'il donne a une grande valeur commerciale.

L'invention consiste à traiter une solution de chromate par du chlore, soit en faisant passer à travers la solution un courant de chlore gazeux fabriqué à l'extérieur, soit en donnant lieu, par une action électrolytique, à la formation de chlore dans la solution.

Lorsque le chlore gazeux est fabriqué à l'extérieur, puis envoyé à travers le chromate, on place une solution, de préférence aussi concentrée que possible, de chromate normal, dans un bac convenable et on y fait passer un courant de chlore gazeux ou on l'agite en présence de ce corps. Soit, à titre d'exemple, à obtenir du bichromate de sodium ; la réaction est la suivante :



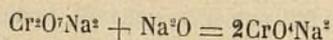
Les produits ainsi obtenus sont donc du bichromate de sodium, du chlorate de sodium et du chlorure de sodium, dont les deux premiers ont une valeur commerciale importante. Ils peuvent être séparés de la solution par cristallisation ou par toute autre méthode convenable.

Lorsque le chlore gazeux est formé dans la solution à traiter, on place la solution de chromate normal avec du chlorure de sodium dans un bac à électrolyse dont l'anode et la cathode sont séparées par un diaphragme poreux d'amiante ou d'une autre matière que n'attaque pas, d'une façon appréciable, l'alcali caustique ou le bichromate. L'anode peut être constituée par du platine ou par un autre conducteur difficilement détruit au cours de la réaction ; la cathode peut être constituée par du fer ou par un autre conducteur non attaqué par l'alcali caustique. Quand on fait passer un courant à travers un semblable bac, le chlore formé sur l'anode par la décomposition du chlorure réagit immédiatement

sur le chromate normal selon l'équation mentionnée en dernier lieu.

Les solutions de chromate normal et de chlorure peuvent être mélangées, mais on peut encore mettre la solution de chlorure dans le compartiment de la cathode et celle de chromate dans l'autre. Les produits de la réaction sont enlevés du compartiment de l'anode soit de temps en temps, après que l'électrolyse a été prolongée suffisamment longtemps, soit de façon continue, l'appareil étant alors disposé pour admettre et évacuer la solution graduellement. Ceci se réalise, de préférence, en employant une série de bacs et en faisant passer la solution de l'un dans l'autre. Quand la liqueur a été évacuée, on sépare le bichromate et le chlorate et le chlorure peut alors être renvoyé au bac à électrolyse additionné de chromate normal, du chlorure ayant été ajouté pour remplacer celui qui a servi à la production du chlorate.

Si l'on désire accroître la proportion de chlorate relativement à celle de bichromate dans la solution finale, on ajoute de temps en temps dans le compartiment de l'anode un peu d'alcali, de préférence un sel alcalin du métal qui constitue la base de la solution de chromate et cet alcali, en réagissant sur le bichromate, le convertit en tout ou partie en chromate normal selon l'équation suivante :



le chlorate restant inaltéré.

#### Perfectionnement au traitement de la viscose

SOCIÉTÉ FRANÇAISE DE LA VISCOSE

Dans le traitement de la viscose (cellulose rendue soluble par le traitement au bisulfure de carbone de Cross et Bevan), on gélatinise par le passage de la matière dans un cuiseur malaxeur. De n'est pas sur cette partie du traitement que porte la présente invention. Voici en quoi elle consiste : Après que la matière a été ainsi coagulée et après refroidissement, on la traite de la manière suivante :

On soumet la matière à l'action simultanée du lavage par une solution saline et de l'essorage. On traite la viscose dans une essoreuse. Comme on agit sur une masse polysulfurée, il y a lieu de construire cette essoreuse en poterie ou en métal inattaquable par les polysulfures, par exemple en aluminium. La viscose coagulée est mélangée immédiatement soit dans le cuiseur même, soit hors du cuiseur dans un récipient approprié, avec une solution de sel marin renfermant ou non de la chaud et de la magné-

sie, ou avec un mélange de sel marin et de bicarbonate de soude en proportions convenables.

On prendra par exemple, pour 100 kilogrammes de viscose à 10 p. 100 de cellulose, une solution de cent litres d'eau contenant 10 p. 100 de sel marin et 10 p. 100 de bicarbonate de soude.

La masse pâteuse est ensuite envoyée à l'essoreuse qui expulse d'abord l'eau-mère.

L'appareil étant en marche, on verse en quantité plus ou moins forte dans le panier une nouvelle solution saline à 50 p. 100 de chlorure de sodium.

Il est bien évident que l'on pourrait substituer à la solution de sel marin toute solution saline remplissant le même but. L'effet simultané de la solution et de l'essorage réalise un résultat industriel important, l'action éminemment interne des solutions salines sur la masse à traiter, d'où résulte la parfaite élimination des sous-produits sans aucun effet nuisible à la solubilité de la cellulose.

#### Procédé de fabrication de l'acide azotique au moyen de l'air atmosphérique

FABRIKEN GLADBECK

Le présent procédé est basé sur le fait connu que l'air chauffé à une température d'au moins 1.200° se transforme partiellement en bioxyde d'azote. La proportion de bioxyde d'azote croît avec la température suivant la loi connue des dissociations (équation des équivalents de réaction) ; par exemple à 1.700° la teneur en bioxyde serait, suivant les plus récentes analyses, d'environ 30/0.

De nombreux essais ont été faits pour fabriquer de l'acide azotique au moyen d'air chauffé à ces températures ou même à des températures plus élevées, mais jusqu'à présent ces essais n'ont pas conduit à de bons résultats, en ce sens qu'on ne pouvait faire la séparation entre l'air et le bioxyde d'azote formé.

Or la présente invention permet d'effectuer cette extraction du bioxyde d'azote, en évitant le défaut des procédés antérieurs. En effet ces procédés présentaient l'inconvénient capital qu'ils laissaient à l'air porté à une haute température la possibilité de subir un refroidissement progressif, si bien que, comme il ressort de l'équation des équivalents de réaction, applicable seulement aux phénomènes réversibles, la transformation se reproduisait en sens inverse.

Le caractère essentiel de l'invention consiste au contraire, une fois que l'air, ou tout autre mélange voulu d'oxygène et d'oxyde azotique, a été chauffé

à une haute température, à le soumettre dans cet état de haut échauffement à un refroidissement ou rafraîchissement tellement rapide que la réaction inverse est rendue impossible. Ce refroidissement peut être obtenu soit à l'aide de surfaces métalliques ou autres qui sont refroidies, soit au moyen d'injections de liquides ou gaz indifférents qui sont à l'état froid, soit de toute autre manière appropriée au but cherché. La seule condition est que la rapidité du refroidissement soit supérieure à la vitesse de décomposition du bioxyde d'azote qui a été formé.

Pour les appareils destinés à l'exécution du procédé les constructions les plus variées peuvent convenir, à la seule condition qu'ils possèdent un dispositif pour chauffer l'air ou tout autre mélange d'oxygène et d'oxyde azotique à une haute température et pour refroidir brusquement cet air ou ce mélange immédiatement après l'endroit le plus chaud.

#### **Procédé pour rendre incombustibles les éthers, alcools, benzines, collodions, etc., etc.**

Par M. DUCRUET

La présente invention a pour objet un procédé permettant de rendre incombustibles les éthers, alcools, benzines, collodions, etc.

Si on considère la benzine par exemple ordinairement employée dans le nettoyage, le fait de la rendre incombustible, sans nuire à ses qualités, constituera un immense avantage au point de vue de la manipulation et du transport de ce corps éminemment combustible. Il en sera de même pour les alcools, éthers, collodions, etc., et pour tous les vernis dans la composition desquels entrent les corps qui viennent d'être cités.

Le procédé consiste à ajouter aux liquides qui doivent être rendus incombustibles du tétrachlorure de carbone en proportions convenables.

Le tétrachlorure de carbone est un corps légèrement volatil qui se dissout très bien à froid dans les éthers, alcools, benzines, collodions, etc.

Les proportions sont, bien entendu, variables. Pour la benzine, par exemple, l'incombustibilité absolue est obtenue lorsqu'on dissout de 25 à 30 p. 100 de tétrachlorure de carbone.

De nombreuses expériences, il résulte également que la benzine enflammée s'éteint si on verse sur les flammes du tétrachlorure de carbone ; ici encore ce corps agit par sa dissolution dans la benzine et il y a donc possibilité d'utiliser le tétrachlorure de

carbone comme extincteur d'incendie. Il pourra, en vue de cette application, soit être enfermé dans des grenades en verre mince qui seront lancées dans le foyer de l'incendie à combattre, soit être directement projetée à l'aide d'une pompe par exemple.

#### **Procédé pour l'utilisation du goudron de gaz d'eau**

Par M. LUDWIG SCHOLWIEN

Il est connu qu'on emploie pour la carburation du gaz d'eau, des hydrocarbures provenant du pétrole qui, à l'état pulvérisé, sont exposés à une température élevée provoquant des transformations chimiques. Les composants lourds et condensables de la matière carburante ainsi traitée se condensent pendant le refroidissement et forment ce que l'on appelle le goudron de gaz d'eau, tandis que les composants gazéifiés de la matière carburante restent mélangés avec le gaz d'eau.

Le goudron de gaz d'eau ne trouve jusqu'à présent aucun emploi utile, il forme au contraire un déchet encombrant, ce qu'il faut en partie attribuer au fait, qu'en raison de sa forte teneur d'eau, il ne peut pas être distillé sans une effervescence violente qui exclue la distillation en cornue.

Actuellement il n'est employé que des quantités restreintes de ce goudron de gaz d'eau à la fabrication de poix, en le chauffant dans des grandes bassines ouvertes et en abandonnant les produits volatils. Faute d'un meilleur emploi on l'utilise encore comme combustible.

Or, l'auteur de cette invention a constaté qu'il devient possible d'obtenir du goudron de gaz d'eau, un produit précieux qui peut trouver de nombreux emplois comme dissolvant et ne se comporte pas du tout comme les produits provenant de la distillation du pétrole. On se trouve donc en présence d'un produit nouveau qui ne peut être obtenu, ni par la distillation du pétrole, ni par celle des goudrons principalement employés jusqu'à présent dans l'industrie.

Pour extraire le nouveau produit du goudron de gaz d'eau, on élimine d'abord l'eau de ce goudron, en appliquant de préférence le procédé décrit dans le brevet n° 334.472 du 7 août 1903, pour que l'on puisse ensuite sans danger le distiller dans des cornues. Il est utile de pousser la distillation jusqu'à ce que le résidu ne forme que de la poix, et le produit brut de cette distillation constitue alors la

matière dont il faut extraire le nouveau produit en question.

A cet effet, on traite le produit de la distillation à l'acide, par exemple à l'acide sulfurique, puis on la désacidifie par le traitement à l'alcali, et on le distille. Alors il passe d'abord un produit absolument limpide et très mobile, ayant une faible odeur étherée. Lorsque le produit de la distillation commence à devenir jaunâtre et huileux, on le recueille séparément du produit qui a passé en premier lieu, on le traite de nouveau à l'acide, on le désacidifie par l'alcali et on le distille de nouveau; on obtient alors un produit incolore premièrement obtenu.

Le nouveau produit ainsi obtenu du goudron de gaz d'eau, a la limpidité de l'eau et il a le poids spécifique approximatif d'environ 0,820 à 0,900, tandis que le poids spécifique des essences minérales varie, comme on le sait, entre 0,662 et 0,750. Dans son emploi comme dissolvant, ce produit diffère aussi beaucoup des produits provenant de la distillation du pétrole, car il dissout beaucoup de substances que ces derniers produits ne dissolvent pas. Il est exempt de soufre et de phénols, bout entre environ 100 et 240° C. et, à part le toluol, le o- m- et p- xyol, le mésitylène et des traces de naphthaline, il contient dans sa masse principale des hydrocarbures dont la nature chimique n'est pas encore déterminée.

A l'égard des produits de la distillation du pétrole, ayant le même point d'ébullition, il offre l'avantage d'avoir un point d'inflammabilité plus élevé, ce dernier se trouvant à 30° C.

Le nouveau produit se prête très bien à la préparation de vernis et de peintures, à des emplois dans l'industrie textile, par exemple pour le nettoyage de la laine, et à l'emploi comme dissolvant pour le caoutchouc, la gomme, des résines, etc.

### Perfectionnements dans la préparation des sels de plomb

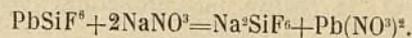
Par M. Walter MILLS

Cette invention a pour objet de préparer, suivant un procédé plus économique, du nitrate de plomb, dont on tire ensuite d'autres sels de plomb. Dans la première phase de l'opération, on prépare une solution aqueuse de silicofluorure de plomb. Si l'on ajoute de la litharge en poudre fine à une solution aqueuse d'acide hydrofluosilicique, d'un poids spécifique de 1,22 à 15,5 C. environ, on obtient non seulement une solution aqueuse de silicofluorure de plomb, mais aussi un précipité qui paraît être un

silicofluorure de plomb basique. Dans le but d'éviter la formation de ce précipité, on chauffe la solution aqueuse d'acide hydrofluosilicique à une température qui n'excède pas 85° C. avant d'y ajouter la litharge. L'addition de cette substance à l'acide chaud exerce une action énergique; la solution bout, de la vapeur se dégage, et au terme de l'opération, on obtient à la fois une solution aqueuse de silicofluorure de plomb et un précipité de silice gélatineuse.

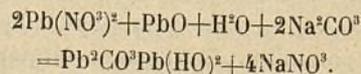
La présence de cette dernière est due à ce fait que cet acide hydrofluosilicique aqueux est capable de dissoudre une grande quantité d'acide silicique, qui cependant est mis en liberté par l'addition de la base. Il vaut mieux en pratique employer l'acide hydrofluosilicique en léger excès ou saturer l'acide aqueux de litharge pulvérisée, jusqu'à ce que la solution de silicofluorure de plomb obtenue reste neutre en présence de la teinture de tournesol (lithmus), mais pour des raisons pratiques, il est préférable d'obtenir une solution de silicofluorure de plomb qui soit légèrement acide après filtrage du précipité de silice.

Après avoir ainsi préparé une solution aqueuse de silicofluorure de plomb, on y ajoute du nitrate de sodium; il s'ensuit une réaction que l'on peut exprimer par l'équation suivante:



On peut ajouter ce nitrate de sodium, soit à l'état de fine poudre, soit en une forte dissolution aqueuse. On peut également employer du nitrate de potassium au lieu de nitrate de sodium. Dans les deux cas, on obtient ainsi et une solution aqueuse de nitrate de plomb, et un précipité de silicofluorure du métal alcalin. On sépare la solution de nitrate de plomb de ce précipité en laissant se former un dépôt et en filtrant. On lave ensuite le silicofluorure du métal alcalin dans de l'eau et on fait sécher à une température d'environ 100° C.

Au moyen d'une solution aqueuse de nitrate de plomb, on peut préparer le carbonate basique de plomb de la manière suivante: on chauffe la solution de nitrate de plomb à la température de 100° C. puis on y ajoute de la litharge pulvérisée ou de l'hydroxyde plombique basique: on obtient ainsi une solution plus ou moins opaque de nitrate de plomb basique en ajoutant à cette solution chaude une solution aqueuse de carbonate de soude à une température d'environ 100° C. une réaction se produit qui peut s'écrire:



Ce carbonate basique de plomb, qui tombe sous la forme d'un précipité après avoir été séparé de la solution aqueuse de nitrate de sodium obtenue, puis lavé dans de l'eau et séché, n'est autre que la céruse bien connue du commerce.

Le sulfate de plomb se tire, soit du silicofluoride, soit du nitrate de ce métal en traitant les solutions aqueuses respectives par l'acide sulfurique. Plus cet acide est faible, plus le précipité obtenu est brillant, après avoir été lavé dans de l'eau et séché.

D'une solution aqueuse de nitrate de plomb, on tire le fluorure de plomb, en ajoutant à ladite solution du fluorure d'ammonium, de calcium, de potassium ou de sodium, en solution aqueuse si possible, sinon en poudre. Le fluorure de plomb est un précipité qui apparaît comme étant légèrement soluble dans l'eau et dans des solutions aqueuses de nitrates.

L'hydroxyde plombique basique et le nitrate d'ammonium peuvent être aussi préparés simultanément en traitant une solution aqueuse de nitrate de plomb par la dissolution ammoniacale. Il vaut mieux, en pratique, faire évaporer une solution aqueuse de nitrate d'ammonium, dans le vide, à une température d'environ 80° C.

Telle est la description détaillée et la définition de la dite invention, avec l'indication des procédés.

## REVUE

### DES PÉRIODIQUES FRANÇAIS & ÉTRANGERS

**Nouveau Jaune Mars** (*The Oil and Colourmans Journ.*, 1904, 981).

Traiter une solution de 278 kil. de vitriol vert par 233 kil. de chlorure de baryum en solution, introduire ensuite 286 kil. de cristaux de soude en solution et laver le précipité formé, enfin sécher par exposition à l'air. On obtient un jaune magnifique, présentant un lustre velouté et extrêmement brillant. Le produit obtenu est beaucoup plus riche que l'ocre jaune J. F. L. S. et peut être étendu considérablement par addition de chaux. Lorsqu'on le coupe de 20 à 30 fois son poids de chaux et le délaie dans un vernis très siccatif, on obtient un produit émail très fin pour laques japonaises.

**Nouvelles résines artificielles** (*The Oil and Col. Journ.*, 1904, n° 294, 1604).

Le procédé original ci-dessous donnerait des résines susceptibles de fournir avec les dissolvants habituels d'excellents vernis; dont le brillant résiste au lavage au savon

et à la soude : I) Chauffer doucement dans un récipient revêtu de plomb 155 kil. d'acide tartrique commercial avec 150 kil. de formaldéhyde à 40 0/0, jusqu'à dissolution complète et ajouter 195 kil. d'acide phénique concentré en maintenant une douce chaleur jusqu'à début de réaction. Alors soumettre le tout, pendant 10 minutes à une ébullition intense. La résine vient flotter à la surface sous forme d'une masse huileuse qui est décantée et bouillie avec de l'ammoniaque, pour la débarrasser du phénol et formol retenus. On la lave alors à l'eau et l'obtient sous forme d'une masse blanche.

II) Dissoudre comme plus haut 155 kil. d'acide tartrique dans 150 kil. de formol à 40 0/0 et ajouter alors 200 kil. d'alpha naphтол. Une violente réaction se produit et il se forme rapidement une résine rouge qui vient flotter et se solidifier à la surface. Elle ne fond pas dans l'eau, et doit être purifiée à l'ammoniaque étendue chaude, étant réduite en poudre. L'analyse élémentaire de la résine blanche obtenue par le premier procédé a donné comme résultats : carbone, 76,4 à 76,48 0/0; hydrogène, 6,25 à 6,58 0/0; oxygène, 16,94 à 17,37 0/0. Le composé obtenu paraît répondre à la formule  $C^{21}H^{20}O^4$ . Nombre d'autres acides comme les acides oxalique, sulfurique, chlorhydrique, etc. donnent des résultats analogues, à condition que l'acide soit en grand excès par rapport à la masse des produits traités. De petites quantités d'acides donnent seulement des produits huileux au lieu de produits solides et ces produits huileux ne présentent quant à présent aucun intérêt industriel. L'acide dilué est mélangé avec l'acide phénique et on chauffe à la température nécessaire pour provoquer la réaction de la formaldéhyde, qu'on ajoute alors petit à petit, de manière à maintenir toute la masse bouillante. Le produit est séparé et épuré comme indiqué plus haut.

**Dosage de l'argent dans les papiers photographiques**, par Dr LEO BAEKELAND (*Photogr. Tim. Bull.*, 1904, 60).

L'argent peut être facilement dosé dans le papier photographique en le suspendant entre des électrodes de platine, dans une solution de cyanure de potassium à 5 0/0 et électrolysant avec un courant ne dépassant pas 4 volts. Si on a à analyser un produit inconnu, les essais qualitatifs préliminaires permettent de caractériser les métaux étrangers.

**La soie artificielle**, par J. MERRITT MATTHEWS (*Journ. Soc. Chem. Ind.*, 1904, 29 février).

L'auteur passe en revue les diverses méthodes connues pour fabriquer la soie artificielle.

Le procédé le plus employé est celui de Chardonnet, au moyen duquel on obtient des filaments de nitrocellulose en faisant passer une solution de collodion à travers des ouvertures capillaires, puis ces derniers réunis en un fil sont dénitrés par passage dans une solution de sulfure de potas-

sium. On se sert pour cette fabrication de la cellulose à bas degré de nitration, soluble dans l'éther-alcool et préparée avec de la pâte de bois. La solution visqueuse est passée par des tubes en verre capillaire et après évaporation du solvant (régénéré autant que possible) on dénitre le produit au moyen de sulfure d'ammonium. Les fils obtenus sont brillants, mais colorés en jaune et doivent être blanchis. Ce procédé est surtout exploité à Besançon.

La soie de Lenher diffère de celle de Chardonnet et contient surtout de l'huile siccative.

La soie artificielle faite avec la viscosse de Cross et Bevan est fabriquée à Lansdowne, près de Philadelphie, où on en produit jusqu'à 300 livres par jour ; mais cette fabrication n'est qu'à la période d'essai.

Pendant l'année prenant fin en juin 1902, il a été importé aux Etats-Unis pour environ 170.000 dollars de soie artificielle.

La soie artificielle ne présente pas une bien grande solidité et s'affaiblit considérablement par l'humidité. Elle se laisse bien teindre.

#### Blanchiment de la graisse d'os (*Oils, Col. and Drys.*, 1904, n° 2).

La graisse extraite des vieux os, et plus spécialement des os du cheval, est très foncée et d'odeur désagréable. Les méthodes suivantes évitent ces inconvénients :

1) *Blanchiment par l'air.* — Ce procédé ne donne de bons résultats qu'avec des graisses extraites à la vapeur. La graisse est étalée en fragments aussi petits que possible, en couches de 4 pouces de hauteur et exposée à l'action de l'air. Au bout de quelques jours, les parties superficielles sont blanchies et on retourne les morceaux au moyen d'une pelle. Lorsque toute la graisse est blanchie, on la fait bouillir avec la moitié de son poids d'eau, puis on ajoute 3 à 4 parties de sel, fait bouillir de nouveau et abandonne au repos. La graisse perd ainsi son odeur désagréable et prend une consistance butyreuse.

De la graisse de cheval, de couleur brun-chocolat, devient ainsi au bout de 2 à 3 semaines jaune-clair. La lumière n'exerce pas d'action dans ce procédé, et toute l'influence est attribuable à l'oxygène de l'air. Afin que la graisse ne fonde pas pendant son blanchiment, ce qui diminuerait l'effet produit, on l'arrose de temps en temps d'eau froide (comme pendant le blanchiment de la cire).

2) *Blanchiment par procédés chimiques.* — On obtient de bons résultats au bout de quelques heures avec des graisses de toute provenance. On débarrasse d'abord la graisse de la gélatine, du phosphate de chaux et de l'eau, en la faisant bouillir dans un poëlon, pendant 3 à 4 heures, avec de l'eau salée à 14 à 15°B et l'abandonnant au repos pendant une nuit. On introduit alors la graisse dans un bac en bois bien propre et introduit la liqueur blanchissante en un petit filet, à la température de 90°C.

La couleur fonce d'abord, puis devient vert-clair et enfin jaune-clair.

Ensuite, sans agiter, on ajoute de l'eau chaude par dessus.

La liqueur à blanchir est préparée en dissolvant 2 parties de bichromate de potassium dans 6 parties d'eau bouillante et ajoutant 8 parties d'acide chlorhydrique à 22°B. Cette quantité correspond à 400 parties de graisse d'os.

#### Distillation de l'ozokérite (*Wien. Seifens.-Zeit.*, 1904, 18).

L'ozokérite distillée donne environ 5 0/0 de benzine, 15 à 20 0/0 d'huile lampante, 15 0/0 d'huile bleue et 50 0/0 de masse paraffineuse, qui pressée donne de la paraffine et des huiles de graissage.

Selon Albsecht, on obtient 36 0/0 de paraffine, 25 0/0 de pétrole et 21 0/0 d'huile de graissage. En chauffant à 120° il ne passe que peu de distillat, mais si on injecte de la vapeur à cette température, alors il distille 3 à 7 0/0 d'hydrocarbures liquides (densité = 0,78 à 0,790). Ce n'est que vers 300°C que la distillation est active et il distille jusqu'à 320°, de 55 à 70 0/0 (masse paraffineuse fondant de 55° à 62°). Ensuite, vers 380° à 420°, on obtient environ 15 à 20 0/0 d'une substance résineuse, jaunâtre, qui contient peu ou point de paraffine, mais qui par distillation, engendre par décomposition des hydrocarbures liquides et des gaz. Enfin, il passe des matières gluantes et il reste du coke.

Pour la distillation de l'ozokérite, on peut utiliser les mêmes appareils que pour la distillation du pétrole. Ramdohr a proposé un dispositif, où le surchauffage de la vapeur est provoqué par le liquide qui distille. Si on opère sur de grandes quantités, il est avantageux de séparer par une première distillation les hydrocarbures liquides de la masse paraffineuse et de soumettre la partie liquide à un fractionnement par nouvelle distillation.

#### Nitration des fractions légères du pétrole de Galicie, par le prof. ZALOZIECKI (*Naphta*, d'après *The Oil and Colourm. Journ.*, 1904, n° 293, 1319).

Les fractions du pétrole de Galicie distillant entre 40 et 101°C ont été divisées en trois parts : 40°-65°, 65°-85°, 85°-101°. Chacune de ces fractions a été nitrée, et les dérivés nitrés ont été purifiés par fractionnements répétés et recristallisation dans l'alcool et le benzol, puis lorsqu'ils ont présenté un point d'ébullition constant, c'est-à-dire qu'ils étaient bien purs, l'auteur les a analysés.

La fraction 40°-65°, a fourni trois substances fondant à 91°, 85° et 66°-67°.

Ces trois produits ont été identifiés avec le m-dinitrobenzol, le trinitroisohexane et m-dinitrotoluol impur.

La fraction 65°-85° a donné un 2-4-dinitrotoluol, avec beaucoup de m-dinitrobenzol et le même dinitro dérivé (point de fusion 66°-67°) que dans le groupe précédent,

La fraction 85°-101° a donné du 2-4-dinitrotoluol, sur 2-5-dinitrotoluol fondant à 39°-40°C et un dinitroxylole de constitution inconnue, fondant à 39°-40°C.

A ajouter que la fraction plus légère, 29°5-31°5 C, a fourni un peu d'un dérivé nitré, qui a cristallisé en longues aiguilles fines, brillantes et que l'analyse a identifié avec le 1-2-orthodinitroxylole, fondant à 69°5C. Cette découverte de dinitro dérivés aromatiques dans les fractions du pétrole à point d'ébullition considérablement inférieur, prouve qu'ils sont formés d'abord par l'acide nitrique et probablement aux dépens des hydrocarbures naphthéniques, dont certains ne sont qu'imparfaitement définis.

**Nettoyage de fourrures** (*Dyer and Calico Printer*, d'après *M. T.*, 1904, n° 11, p. 166).

Le nettoyage à sec de fourrures présente de nombreuses difficultés, car ces articles sont quelquefois de grande valeur et ne peuvent pas être traités comme les tissus ordinaires.

Le premier point à considérer, c'est la couleur. Il faut déterminer la substance colorante dont on s'était servi pour décider si la fourrure peut être nettoyée avec du savon et de l'eau, ou si elle doit être traitée avec de la benzine. La peau aussi doit être examinée afin de s'assurer si elle peut supporter le mouillage.

La plupart des fourrures mises entre les mains du teinturier sont blanches ou claires ou des peaux colorées au naturel, employées comme descentes de lit, couvertures et comprennent celles d'angora, d'ours, de chèvre, de renne, de chevreuil, de loup, etc.

Lorsqu'il s'agit des fourrures colorées, il faut toujours se servir de benzine de crainte que le lavage n'altère la couleur, car ces articles sont généralement teints dans un bain froid ou tiède et par conséquent la couleur est faiblement fixée sur les poils.

Les peaux avec têtes artificielles ne peuvent naturellement être nettoyées qu'avec de la benzine et il en est de même des meilleures qualités de peaux d'angora et d'ours à moins que ces dernières ne soient trop sales.

Le teinturier doit se garder de toucher à un boa en plumes, ce dernier n'étant autre chose que des plumes fixées sur un tissu quelconque avec de la colle ; or, celle-ci se dissout dans l'eau ou la benzine.

Les objets destinés au nettoyage avec de la benzine sont préalablement battus pour en faire sortir la poussière. Ensuite on les brosse avec de la benzine et avec beaucoup de savon de benzine, après quoi on les rince encore plusieurs fois dans la benzine.

L'apparence des fourrures sera plus belle si la benzine n'est pas exprimée entièrement par l'action de la force centrifuge et si le séchage final des poils est opéré par le frottement avec du talc en poudre, pendant que la peau est étendue doucement sur une table.

Il faut frotter vigoureusement et dans tous les sens afin de rendre les poils éclatants et de les séparer complètement les uns des autres.

Le nettoyage avec de la benzine offre encore cet avan-

tage que les mites ne s'en approcheront pas pendant des semaines.

Les fourrures qui peuvent supporter le lavage sont aussi battues avant le traitement pour en éloigner la poussière, après quoi on les laisse tremper pendant plusieurs heures dans un bain d'eau tiède dont la température ne dépasserait pas 30°C (86°F). On les lave ensuite dans un bain de savon neutre et on rince à fond.

Lorsqu'il s'agit des fourrures blanches qui le plus souvent sont blanchies, il leur arrive de jaunir pendant le lavage. Pour y remédier on les ensoufre de nouveau à l'aide d'un bain faible de permanganate de potasse qui donnera aux poils une couleur de brun clair ; puis on les fait passer par un bain faible d'acide sulfureux ou de bisulfite de soude. Mais ce qui est plus avantageux c'est de se servir d'eau oxygénée.

Le bain de blanchiment est fait alors avec de l'eau oxygénée commerciale mélangée avec 2 parties d'eau ordinaire auquel on ajoute du silicate de soude ou de l'ammoniaque pour rendre le bain légèrement alcalin ; la température ne doit pas dépasser 30°C, et il est préférable de laisser les fourrures plus longtemps dans le bain que d'élever la température.

Pour mieux protéger le cuir de la fourrure on ne mouille que les poils avec de l'eau oxygénée ou avec une solution neutre de peroxyde de soude, après quoi la peau est étendue horizontalement le côté de poils en dessous, dans une chambre close dans laquelle on verse un peu d'ammoniaque.

On répète le traitement après 10 ou 12 heures, même deux fois s'il le faut, jusqu'à ce que le blanchiment soit complet.

L'apparence de la fourrure gagne encore en beauté si, après le blanchiment de l'eau oxygénée, on la soumet à la fumigation avec du soufre. Nous dirons même que pour les fourrures de qualité supérieure la fumigation seule peut suffire.

Il ne faut pas sécher les fourrures à des températures élevées et, en général, il est préférable de les laisser sécher sans chaleur artificielle.

Si la fourrure est lavée avec de l'eau et du savon, le cuir durcira en dépit de tous les soins que l'on apportera au lavage. Mais on peut rendre le côté de la chair plus tendre en le frottant après le séchage avec une solution d'alun et en le tirant ensuite plusieurs fois sur le bord de la table.

Si une fourrure colorée est tellement sale que le lavage est indispensable, elle doit être teinte de nouveau après lavage.

Pour être sûr d'obtenir la couleur originelle on coupe avant le lavage quelques poils de l'endroit qui a le mieux conservé sa couleur et teindre ensuite de manière à obtenir une nuance identique.

En général, la couleur est presque invariablement claire et l'on peut la teindre avec un colorant basique dans un bain tiède ou dans l'acide acétique dilué.

Pour nuance de fantaisie, il faut avoir recours à des matières colorantes substantives. Après la teinture on sèche et ramollit le cuir d'après les indications précitées.

**Composition du pétrole de Campeni-Parjol (Roumanie)** (*The Petrol, Rev. and Min. News*, 1904, n° 277, 522).

L'analyse du pétrole de Campeni-Parjol, pompé à 400 mètres de profondeur, a été effectuée au laboratoire du gouvernement roumain et a donné les résultats suivants : la coloration de l'huile est jaune-rougeâtre, fluorescence verte, densité 0,8035 à 20° C.

Le pétrole soumis au fonctionnement a fourni : gazoline, ligroïne, benzine, etc. (fraction distillant au-dessous de 130° C) — 24 0/0 ; huile lampante (150-300° C) — 48 0/0, paraffine, environ 18 0/0, huiles lubrifiantes et résidus 10 0/0. La fraction lampante est de qualité supérieure, presque incolore, légère fluorescence bleue et odeur faible. Ce pétrole brut est supérieur à tous ceux extraits jusqu'à présent en Roumanie et la teneur en paraffine supérieure à toutes celles constatées à ce jour. La valeur de ce pétrole, tel qu'il est extrait est de 70 à 75 fr. la tonne.

**Détermination rapide de la substance grasse au moyen du tétrachlorure de carbone**, par A.-P. BRYANT (*Journ. Am. Chem. Soc.*, mai 1904).

L'auteur préconise comme dissolvant pour extraction de la substance grasse, le tétrachlorure de carbone, de préférence à l'éther sulfurique, l'éther de pétrole et au sulfure de carbone.

Les avantages du tétrachlorure de carbone sont les suivants : deux heures suffisent pour l'épuisement, le dissolvant est inoffensif et économique.

Des essais comparatifs ont donné des résultats concordants avec ceux obtenus avec l'éther. L'auteur se sert de l'appareil à épuisement Knor et opère sur 1 à 3 gr. de substance à épuisement.

**Essai optique du pétrole brut et de ses dérivés** (*The Petrol. Rev. and Min. News*, 1904, 274).

Ragosine a constaté que les distillats blancs et jaunes, jusqu'à l'oléonaphte I, présentaient un pouvoir rotatoire dextrogyre de 0,3 à 2,3. Le pouvoir rotatoire maximum a été accusé par un oléonaphte I de Bakou, de coloration jaune et raffiné.

Le pétrole brut de Bakou présente une déviation dextrogyre plus grande dans ses fractions benziniques et lorsqu'on en dissout 1/2 0/0 dans le benzol. D'autres essais ont amené l'auteur aux conclusions suivantes : le pouvoir rotatoire permet de distinguer les différentes huiles minérales entre elles, ainsi que des huiles végétales. Le pouvoir rotatoire des huiles minérales s'élève avec leur densité. Le raffinage à l'acide et à la soude ne l'influence pas.

**Succédané de la créoline**, par BARONI (*The Oil and Colourmen's Journal*, 1904, 296).

L'auteur recommande le mélange suivant : saponifier 250 p. d'huile de résine avec 70 p. de lessive de soude (1,332), en opérant à 100°, concentrer un peu et ajouter 775 p. d'huile de houille (densité 1,03-1,035) en opérant à 70°-80° C. On chauffe en mélangeant vers 100° et dès qu'une pellicule se forme à la surface, on filtre et refroidit. L'huile de houille employée est rouge-noirâtre, bouillant vers 160°-175° C. et contenant 22 0/0 de phénols. Le produit obtenu est rougeâtre par transmission et noir par réflexion. Sa densité est 1,044 et avec l'eau il donne une émulsion stable, laiteuse, présentant une réaction alcali e.

**Dosage de l'oxyde de chrome dans les cuirs au chrome et séparation de l'oxyde de chrome de l'alumine en présence de sels d'aluminium**, par W. APPELIUS (*D. Gerber Zeit.*, 1904, nos 28, 29, 30).

On calcine 1 gr. à 2 gr. de cuir au chrome dans un creuset en platine avec 2 à 3 gr. d'un mélange de 60 p. de carbonate de sodium, 20 p. de carbonate de potassium et 4 p. de chlorate de potassium, d'abord doucement, puis au chalumeau, pendant 10 à 15 minutes. On traite la substance fondue par de l'eau, titre à l'hyposulfite et calcule en oxyde de chrome.

Pour doser l'oxyde de chrome en présence d'alumine, on opère comme plus haut, seulement après fusion au chalumeau, on réduit en solution aqueuse, le produit fondu, par de l'alcool et de l'acide chlorhydrique, précipite les oxydes de chrome et d'aluminium par l'ammoniaque, puis les pèse. D'autre part l'oxyde de chrome est dosé comme plus haut à l'hyposulfite et l'alumine déduite par différence.

**Sur la pureté du chloroforme et sur certaines causes pouvant provoquer une altération**, par A. TRILLAT (*Bull. gén. de Thérap.*, 1904, 921).

Le mode de fabrication ne joue pas un rôle sensible, puisque l'épuration à l'acide sulfurique et à l'alcali, suivie d'une soigneuse rectification permet d'obtenir toujours un produit pur.

Toutes les impuretés à envisager (chlore, oxychlorure de carbone, chloracétal), se différencient tellement par leur point d'ébullition du chloroforme, que ce dernier peut facilement en être débarrassé. En ce qui concerne la décomposition du chloroforme, l'action de l'air et de la lumière est bien connue. Toutefois il y a encore d'autres agents catalytiques moins connus. La nature du verre du récipient contenant le chloroforme a une importance ; les verres alcalins sont à préférer. Des fragments de bouchons provoquent une décomposition, c'est pourquoi il faudrait éviter le bouchage au liège. Il a été prouvé qu'au contact de substances poreuses ou des muqueuses, le chloroforme pur en s'évaporant, peut se décomposer avec formation d'oxychlorure de carbone. Ce qui explique la possibilité, que le

chloroforme pur administré par un opérateur pénètre dans l'organisme du patient altéré.

**Dé gras véritable et dé gras artificiel aux Etats-Unis** (*Leather Man.*, d'après *H. a. G.*, 1904, n° 30, p. 467).

Un bon dé gras doit toujours contenir une certaine proportion de moëllon, auquel disent les Américains, on peut ajouter, pour lui donner du corps, de l'huile de poisson, de l'oléine, de la graisse de colle, de la graisse d'os, de la graisse de poisson, de l'huile de graine de coton, de l'huile de palme, etc.

Au point de vue du fabricant de dé gras, le suint convient le mieux, non seulement parce qu'il est très bon marché, mais aussi parce qu'il s'émulsionne rapidement. D'un autre côté, l'addition de résine, d'huile de résine ou d'huile minérale doit être nettement considérée comme une sophistication, car ces substances n'ont pas la moindre valeur pour le cuir.

Il n'y a que peu de dé gras composés qui contiennent du moëllon, comme par exemple : 40 livres (anglaises) de moëllon de premier jus, fondues ensemble avec 10 livres de suint et 50 livres d'huile de baleine ; ou 40 livres d'huile de baleine chauffée dans laquelle on agite 1/2 livre de chaux éteinte et auxquels on ajoute 100 livres de moëllon, 40 livres de suint brut, 50 livres d'huile de palme et 40 livres d'eau en ayant soin d'agiter la masse jusqu'à refroidissement.

On donne la recette suivante pour un dé gras de mégisserie : 100 livres d'eau, 100 livres de dé gras, 1 livre d'esprit d'ammoniaque, 250 livres d'huile de poisson et 40 livres de suif. L'eau et l'ammoniaque sont agités dans le composé et le dé gras fondu ajouté à la mixture ; ou encore 100 livres de dé gras mélangé avec 250 livres d'huile de baleine et chauffé pendant deux heures à une température d'environ 76°C. La mixture chaude est alors filtrée à travers de la toile de lin grossière et l'on y mélange 1 livre d'esprit d'ammoniaque mélangée avec 100 livres d'eau en agitant puis l'on fait fondre dans la mixture 50 à 60 livres de suif ; on doit continuer à agiter jusqu'à refroidissement. Si l'on emploie du suint, on peut se passer d'ammoniaque, car le suint contient une grande proportion d'eau.

Les composés de dé gras artificiel peuvent être divisés en deux classes qui sont : ceux contenant du suint comme base et ceux contenant de l'huile de baleine oxydée comme base. Une analyse de certains dé gras de la première catégorie donne les proportions suivantes :

1. — 40 livres de suint brut, 80 livres d'huile de baleine, 20 livres d'huile minérale, 40 livres de suif, 10 livres d'huile de palme brute, 40 livres d'eau.

2. — 60 parties de suint brut, 60 parties d'huile de baleine, 30 parties d'huile minérale, 10 parties de suif de poisson, 50 parties d'eau.

3. — 80 parties de suint brut, 30 parties d'huile de baleine, 40 parties d'huile minérale et 50 parties d'eau.

Voici maintenant quelques formules de la deuxième catégorie, dont l'huile de baleine oxydée est la base :

1. — 130 parties d'huile de baleine oxydée, 20 parties de suint brut, 10 parties de suif de poisson, 40 parties d'eau.

2. — 102 parties d'huile de baleine oxydée, 42 parties de suint brut, 5 parties d'huile minérale, 9 parties de suif, 2 parties de résine, 42 parties d'eau.

3. — 90 parties d'huile de baleine oxydée, 52 parties de suint brut, 8 parties d'huile minérale, 8 parties de suif, 2 parties de résine, 40 parties d'eau.

4. — 64 parties d'huile de baleine oxydée, 72 parties de suint brut, 12 parties d'huile minérale, 5 parties de résine, 6 parties de suif, 41 parties d'eau.

5. — 38 parties d'huile de baleine oxydée, 94 parties de suint brut, 18 parties d'huile minérale, 4 parties de suif, 6 parties de résine, 40 parties d'eau.

On peut rapidement voir par ces recettes techniques l'extrêmement faible valeur de beaucoup de ces composés vendus comme dé gras. C'est pourquoi les tanneurs ne sauraient apporter trop de soins à n'acheter qu'à des fabricants consciencieux.

N. CH.

## BREVETS D'INVENTION

LISTE DES BREVETS D'INVENTION LES PLUS RÉCEMMENT DÉLIVRÉS.

### ALLEMAGNE

#### Produits et procédés chimiques.

- 138 764. — 13 mars 1901. — Tixler. — Produit thérapeutique de goudron.
- 138 694. — 13 février 1900. — Naef. — Appareil de traitement des gaz par les liquides.
- 139 210. — 28 nov. 1899. — Mazza. — Séparateur de mélanges gazeux.
- 138 713. — 8 fév. 1902. — Riedel. — Préparation de d'agaricinate de bismuth.
- 138 754. — 2 juil. 1901. — Spiegel. — Préparation d'un arsénure de fer soluble.
- 138 790. — 24 nov. 1902. — Basler Chemische Fabrik. — Préparation d'acides phtalique et benzoïque.
- 139 234. — 16 mai 1901. — Rabe. — Réglage de la température dans les bains à réaction.
- 139 455. — 21 juin 1901. — Chemische Fabrik Griesheim Elektron. — Préparation de chlorure de thionyle.
- 139 456. — 7 nov. 1901. — Deutsche Gold et Silber-Scheide Anstalt. — Préparation de cyanamides métalliques.
- 138 894. — 16 juil. 1901. — Sahse. — Appareil tabulaire pour l'évaporation saline.

- 139 626. — 23 oct. 1900. — Doremus. — Traitement de la cryolithe par la vapeur d'eau.
- 139 552. — 16 juin 1901. — Wahl. — Préparation de chlorure de benzyle et de ses homologues.
- 138 845. — 12 nov. 1901. — Chemische Fabrik von Heyden. — Esters indoxyliques et leurs produits de substitution.
- 139 204. — 15 déc. 1901. — Cassella. — Préparation de p-amidotoluy p-oxyphénylamine.
- 139 218. — 1<sup>er</sup> juil. 1902. — Bayer Chemische Fabrik. — Esters anthranilique.
- 139 425. — 22 mars 1902. — Farbwerke v. Meister Lucius. Ethers dialcoylés d'anthrachryson.
- 139 425. — 25 mars 1902. — Farbwerke v. Meister Lucius. — Acides disulfoniques des dinitroanthrachrysonethers dialcoylés.
- 139 457. — 25 juil. 1901. — Senderens. — Réduction pyrogénétique des corps nitro-aromatiques.
- 138 490. — 21 fév. 1902. — Wegelin. — Préparation de la suie.
- 139 709. — 8 juin 1900. — Corbett. — Fabrication de carbonates et hydrocarbonates de plomb.
- 139 444. — 14 oct. 1900. — Berliner Halzcomptoir. — Emulsion durable d'huile de goudron et d'une solution aqueuse de chlorure de zinc.
- 139 566. — 4 fév. 1902. — Majert. — Graisses acides et esters sébaciques contenant simultanément brome et iode.
- 139 554. — 25 janv. 1902. — Farbwerke v. Meister Lucius. — Préparation d'anhydride sulfurique.
- 139 553. 15 déc. 1901. — Farbwerke v. Meister Lucius. Préparation de phtalchlorimide.
- 39 1393. — 18 déc. 1901. — Farbwerk v. Meister Lucius. — Préparation d'indoxyle par l'acide méthylantranilique.
- 139 669. — 25 nov. 1899. — Wohl. — Préparation des esters de cellulose.
- 139 394. — 18 mars 1902. — Hock. — Dérivés basiques de hexaméthylène-tétramine.
- 139 428. — 14 juil. 1901. — Kallen. — Préparation de dérivés tétrabromés de  $\beta$ -nitrofluorescine.

### ANGLETERRE

#### Produits et procédés chimiques.

- 21 526. — 26 oct. 1901. — Bertrand. — Peinture applicable au verre pour modérer la chaleur solaire.
- 21 628. — 28 oct. 1901. — Farbenfabriken v. Bayer. — Acétates de cellulose.
- 21 635. — 28 oct. 1901. — Zimmer. — Ethers carboniques d'alcaloïdes de cinchona.
- 21 838. — 30 oct. 1901. — Mac Laughlin. — Sulfonate d'ichthyol et d'ammonium.
- 21 914. — 31 oct. 1901. — Cunningham. — Peinture protectrice pour pierres, bois, ciment.
- 24 321. — 29 nov. 1901. — Farbenfabriken v. Bayer. —

- Produits pharmaceutiques à base de graisse contenant soufre et iode.
- 24 370. — 30 nov. 1901. — Allen. — Peinture anti-corrosive.
- 24 456. — 2 déc. 1901. — Craig. — Production d'acide cyanhydrique par les ferrocyanures.
- 24 684. — 4 déc. 1901. — Berry. — Récupération d'acide carbonique.
- 24 832. — 5 déc. 1901. — Wilton. — Distillation de liqueurs ammoniacales.
- 24 920. — 6 déc. 1901. — Feld. — Production d'acide cyanhydrique.
- 25 071. — 9 déc. 1901. — Jeffery. — Appareil à fondre la glu marine.
- 25 100. — 9 déc. 1901. — Bœhringer. — Amines aromatiques.

### ÉTATS-UNIS

#### Produits et procédés chimiques.

- 720 794. — 17 fév. 1903. — Fisch. — Cylindre à sécher.
- 720 920. — 17 fév. 1903. — Hoffmann et Meister Lucius Brüning. — Fabrication d'auramines alkylées.
- 720 927. — 17 fév. 1903. — Jacobs. — Préparation d'hydrate de baryum.
- 721 053. — 17 fév. 1903. — Lévi. — Composition pour nettoyer et polir.
- 721 091. — 17 fév. 1903. — Rendall. — Procédé de préparation des carbonates et chlorures.
- 721 092. — 17 fév. 1903. — Rendall. — Procédé de préparation des oxydes métalliques.
- 721 185. — 24 fév. 1903. — Heckard et Miner. — Appareil pour administrer les anesthésiques.
- 721 314. — 24 fév. 1903. — Lyman. — Fabrication de blocs de colle.
- 721 489. — 24 fév. 1903. — Walters. — Préparation de phosphates solubles au citrate.
- 721 633. — 24 fév. 1903. — Eaton et Blackmar. — Brique de sel médicamenteux.

**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<sup>ie</sup>.