

# REVUE DE CHIMIE INDUSTRIELLE

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

N° 479

TOME XV

NOVEMBRE 1904

## L'industrie de la soie artificielle

### Historique

L'industrie de la soie artificielle est une industrie essentiellement française. Fondée il y a bientôt vingt ans, par le comte Hilaire de Chardonnet, elle n'a cessé de se développer et de se perfectionner pour arriver depuis quelques années à concurrencer très sérieusement la soie naturelle.

L'idée de fabriquer de la soie artificielle a été émise pour la première fois par Réaumur en 1734 dans un mémoire sur le ver à soie. C'est un peu grâce au hasard que de Chardonnet devait en 1885 la réaliser théoriquement, et la mettre en pratique en 1891.

Entre temps on avait proposé différents succédanés de la soie, tels que le coton mercerisé inventé par Mercer en 1844, le coton de verre filé, etc. Ces produits ne constituent pas ce qu'on entend couramment par soie artificielle, c'est-à-dire une fibre textile filée, ayant le brillant, l'élasticité, la beauté de la soie et son aptitude à prendre la teinture.

Les circonstances qui conduisirent Chardonnet à cette découverte méritent d'être rapportées. C'était à l'époque où l'emploi des filaments de charbon pour l'incandescence électrique commençait à se dé-

velopper et c'est en cherchant à en préparer que l'inventeur trouva que le collodion pouvait s'étirer en fils ténus et donner un filament long et brillant ayant avec la soie une grande analogie physique : brillant, élasticité, solidité.

Il y avait bien loin encore cependant de cette simple constatation jusqu'au degré de perfection auquel on est parvenu maintenant car si l'idée apparaît très simple au premier abord sa réalisation pratique était au contraire hérissée de difficultés de toutes espèces.

Aussitôt après ces premiers travaux un grand nombre de chercheurs exercent leur imagination et leurs connaissances.

En 1886, Gérard prend un brevet dans lequel il substitue au mélange d'alcool et d'éther, l'acide acétique glacial. En 1891 Du Vivier brevète un procédé analogue un peu plus perfectionné ; en 1893, le docteur Lehner décrivait devant la Société industrielle d'Amiens, de façon très obscure d'ailleurs, un procédé imaginé par lui. La solution de cellulose est tenue secrète ; le problème mécanique de l'étirage des fils qui semblait peut-être le plus ardu est résolu par l'emploi des filières de l'ordre du dixième de millimètre, comme dans les procédés Chardonnet et du Vivier. Il renferme son liquide dans un réservoir où il le comprime et duquel il s'échappe par des filières en série et se file dans un bain chimique où les filaments, saisis par groupe de six, par un instru-



ment appelé tordeur, viennent s'enrouler sur un arbre tournant avec rapidité au sein même du liquide.

Toujours en 1893, Chardonnet prend un nouveau brevet sur lequel nous nous étendrons plus loin en parlant de cette soie de collodion.

En 1896, Cross et Bevan, en Angleterre, font une belle communication à la Society of Chemical Industry de Londres, sur la fabrication de la soie artificielle. A cette époque on comptait déjà dans le Lancashire, une fabrique d'après le procédé de Lehner et de Chardonnet. Le produit filé à la manière habituelle et réuni en fils de 12 brins était dénitré au moyen du sulfhydrate d'ammoniaque par un procédé encore imparfait qui n'enlevait que la moitié de l'acide nitrique, mais il avait un très beau brillant et se teignait et se filait absolument comme le coton. Son élasticité et sa résistance étaient environ les 7/10 de celles de la soie naturelle. Il était vendu sous le nom de lustro-cellulose, plus approprié il faut bien en convenir, que celui de soie artificielle, car à notre époque de synthèse chimique on pourrait croire que la soie artificielle de par son nom ne diffère de la soie naturelle, que par son origine et non pas dans sa composition chimique.

En 1898, Laughan imagine de dissoudre la cellulose dans un acide qu'il appelle sulfophosphorique (?) c'est-à-dire dans un mélange d'acides sulfurique et phosphorique. C'était dans le but d'éviter la nitration, opération coûteuse et dangereuse, que l'on reprochait beaucoup à la soie artificielle en raison des propriétés inflammables qu'elle lui communiquait. On conçoit d'avance que l'action violente de ces acides avait non seulement pour effet de gonfler et ramollir la cellulose, mais encore qu'il la transformait plus ou moins en dextrine, voire en glucose et que ce procédé par suite était inapplicable.

En 1899, la propriété bien connue du réactif cupro-ammoniacal de Schweizer qui avait déjà tenté les chercheurs, séduit à nouveau un inventeur. Cette réaction a l'avantage d'éviter la nitration et les dissolvants volatils et dangereux, mais elle n'eut pas de succès parce que d'autres difficultés entravaient la fabrication, notamment l'élimination totale des sels de cuivre qui venaient diminuer la solidité, le brillant et l'élasticité du produit. Cependant on avait présenté ce procédé comme beaucoup meilleur marché.

En 1900, nous avons en Amérique la soie de gélatine ou soie Wandura préparée par Millar et obtenue en filant une solution à 68 0/0 de gélatine dans des vapeurs de formol. Le produit est une imitation

grossière de la soie, ne se teint pas et se gonfle dans l'eau. Hummel dans le même esprit propose la gélatine bichromatée et exposée au soleil, qui est insoluble. Cette année 1900 marque l'expiration des brevets Chardonnet et comme conséquence la fondation de plusieurs usines importantes en Europe pour l'exploitation du même procédé. Il y en a eu en Allemagne, puis récemment aux Etats-Unis. En Belgique, un ex-collaborateur de de Chardonnet, le comte de Baudry d'Asson, a fondé l'usine de Tubize qui fabrique environ 150 k. par jour. A Lansdown, près de Philadelphie U. S. A., il existe également une usine qui fabriquerait elle aussi de 150 à 200 k. par jour. Enfin il paraît que des sociétés sont en voie de formation en Russie, en Hongrie et en Italie. Toutes ces usines utilisent ou utiliseront le procédé de Chardonnet qui se classe ainsi comme le véritable procédé industriel actuel. C'est en effet par centaines de milliers de kilog., que se chiffrent les quantités d'acide sulfurique, d'acide nitrique et de dissolvants (éther, alcool, acide acétique, acétone) employés actuellement par ce procédé. Les statistiques exactes font défaut. Nous n'avons pu relever que quelques chiffres isolés mais pourtant déjà éloquentes; c'est ainsi que l'exportation de la soie artificielle aux seuls Etats-Unis en 1902 s'est élevée à près de un million, non compris la grande quantité d'articles manufacturés composés partiellement ou totalement de cette soie.

Toujours en 1900, lors de l'exposition universelle la société de Besançon avait organisé un stand de démonstration avec des échantillons magnifiques de fils et de tissus de soie artificielle de sa fabrication et il est bien certain que ceux-ci pouvaient supporter sans désavantage la comparaison avec les plus beaux produits naturels, comme éclat, comme brillant et presque comme ténacité. Comme en outre ils sont beaucoup meilleur marché, on comprend aisément qu'il y a là un ensemble de raisons suffisantes pour justifier le succès et le brillant avenir qui attend cette industrie. Les modes si changeantes à notre époque, le goût moderne du luxe et du clinquant qui s'attache plus encore à la beauté des étoffes qu'à leur durée s'y prêtent d'ailleurs admirablement en exigeant des produits de moins en moins chers. Aussi on commence à l'utiliser dans l'ameublement et les tentures, et les résultats obtenus sont très encourageants.

Depuis 1900, d'autres brevets ont encore été pris en France et à l'étranger. En 1901, nous avons la soie parisienne qui s'appuie à nouveau sur la solubilité de la cellulose dans les liqueurs cupro-ammo-



niacales. La nouveauté de cette invention réside dans l'emploi d'une solution ammoniacale de carbonate de cuivre, au lieu de l'antique réactif de Schweizer. Les solutions de cellulose dans ce nouveau dissolvant sont parait-il beaucoup plus stables; ne s'oxydent pas en se transformant en oxy-cellulose. La cellulose régénérée diffère sensiblement de la cellulose initiale comme dans tous les autres procédés d'ailleurs. Le filage se fait dans des bains d'acides dilués.

En 1902, la société de la Viscose, prend à son tour position; son procédé n'est pas encore industriel, croyons-nous; nous l'examinons en détail plus loin. Il est difficile de dire quel avenir lui est réservé.

Enfin, et tout récemment, la soie artificielle d'Izieux.

Citons en outre, la soie artificielle d'Allemagne brevetée en 1899, la soie de Givet en 1900, que nous avons omis à leur date et le procédé Cadoret en 1893, qui se différencie des procédés connus par l'emploi de la cellulose dénitrée à peu près exclusivement, et par un dissolvant très complexe renfermant de l'acide acétique, de l'éther, de l'acétone, de l'alcool, du toluol, du camphre et de l'huile de ricin. Enfin, terminons en signalant un brevet récent de la Kunstseide fabriken, tendant au remploi des résidus de soies artificielles diverses pour en former des solutions dans la soude se prêtant parfaitement au filage. On sait en effet que la cellulose régénérée se dissout plus facilement que la cellulose brute.

#### Usages de la soie artificielle

Ils sont très variés: on l'emploie sur une large échelle pour la plupart des articles de fantaisie, les galons et les passementeries. On l'utilise concurremment avec la soie naturelle et le coton, il en résulte des effets nouveaux qui donnent une certaine vogue à ces articles. Son lustre et son brillant un peu métallique même, la rend incomparable pour certaines étoffes ornementales.

#### La cellulose, base de la soie artificielle

La cellulose, qu'elle provienne directement du coton des vieux chiffons, du bois ou de toute autre matière, après avoir été traitée successivement par les alcalis faibles, l'eau, le chlore et avoir résisté à ces différents traitements, constitue une substance blanche insoluble dans tous les dissolvants neutres acides ou alcalins, à l'exception du réactif cupro-ammoniacal de Schweizer qui la gonfle et la dissout sans modification.

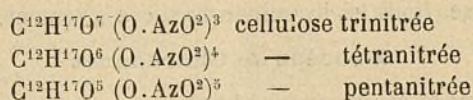
La composition de la cellulose répond à un polymère élevé de la formule  $C^6H^{10}O^5$ . Elle se prête à un grand nombre de réactions chimiques qui ont pris ou sont destinées à prendre une importance industrielle très grande.

Il faut citer en première ligne l'action de l'acide sulfurique concentré qui produit un gonflement des fibres et qui est employé pour le papier parchemin artificiel. Ensuite l'action des alcalis qui contracte la fibre et lui donne un brillant soyeux, c'est le mercerisage ou similisage du coton.

La cellulose se combine à haute température, 150-200°, et dans de certaines conditions avec les acides organiques pour donner des éthers dont les principaux sont la cellulose acétique et les celluloses d'acides non volatils et d'acides gras. Ces corps, susceptibles de nombreuses applications industrielles, ont été l'objet de nombreux brevets depuis plusieurs années.

Nous décrivons plus loin la transformation de la cellulose en sulfocarbonate, connu sous le nom de viscose.

Enfin la réaction la plus importante au point de vue de la soie artificielle, au moins quant à présent, car l'avenir peut nous ménager des surprises, est celle de l'acide nitrique concentré. Celui-ci, en l'absence de l'eau, s'unit à la cellulose pour former des éthers nitriques répondant à des polymères élevés des trois formules ci-dessous:



Il existerait même une cellulose binitrée (1) et une cellulose hexanitrée.

Ces composés, que l'on obtient toujours plus ou moins mélangés les uns aux autres, ont tous des propriétés générales voisines mais différant légèrement de l'un à l'autre cependant. En sorte que pour les usages variés auxquels on les emploie, il n'est pas indifférent de produire l'un ou l'autre. En règle générale, plus l'acide nitrique est concentré, et plus la durée de contact est longue, plus aussi la nitration est élevée. On emploie toujours des mélanges nitrants formés d'acides sulfurique et nitrique concentrés, le premier n'agissant que comme déshydratant et pour absorber l'eau éliminée par la réaction d'éthérification. Au fur et à mesure que la cellulose renferme plus de radicaux nitrés elle devient de plus en plus combustible et explosible; sa solubilité

(1) Employée par Cadoret en 1893.



dans les dissolvants croît jusqu'à l'éther tétranitrique inclus, puis décroît. C'est un point très important pour la préparation du collodion. D'ailleurs, il est assez difficile d'obtenir pendant la nitration des résultats réguliers et il n'en est que plus important d'employer toujours les mêmes proportions et d'opérer dans les mêmes conditions.

Les réducteurs, hydrogène sulfuré, sulfures solubles, sels ferreux, etc., agissent sur la cellulose nitrée et lui font perdre son excessive inflammabilité en reproduisant non pas tout à fait la cellulose primitive, mais une cellulose hydratée possédant des propriétés tant soit peu différentes tout en conservant la forme et les caractères physiques de la cellulose nitrée.

Les propriétés que nous venons de rapporter succinctement sont fondamentales dans l'industrie actuelle de la soie artificielle qui, dans sa partie chimique, repose essentiellement sur ces trois faits : nitration de la cellulose, solubilité dans un dissolvant approprié, régénération de la cellulose inflammable par dénitration.

#### Fabrication de la soie artificielle

Trois procédés principaux sont en concurrence pour la fabrication industrielle de la soie artificielle. Ce sont, par ordre d'ancienneté en même temps que d'importance, le procédé de de Chardonnet, celui de du Vivier (soie française) et enfin celui de la soie de viscose. Nous les examinerons successivement.

#### Procédé de Chardonnet

Dans le rapide aperçu historique que nous venons de faire, nous avons dit que ce procédé est le premier en date puisqu'il remonte à 1885, date du brevet, et qu'il est tombé dans le domaine public en 1900. Il est essentiellement basé sur l'emploi du mélange alcool-éther comme dissolvant, c'est-à-dire qu'il opère avec une espèce de collodion.

On emploie le coton sous toutes ses formes, la cellulose, les pâtes de bois tendre, la ramie, etc. Avant d'être soumise à la nitration, cette cellulose doit d'abord être purifiée par les procédés connus, c'est-à-dire par ébullition avec des lessives, lavage à l'eau et aux acides et blanchiment. Le matériel pour ces opérations n'offre rien de particulier, c'est celui des usines à papier. La nitration est l'objet de soins spéciaux, car on sait que le plus ou moins haut degré de nitration influe considérablement sur les propriétés et particulièrement sur la solubilité de la pyroxyline.

D'après le brevet de 1893, on nitre au moyen d'un mélange de 9 litres d' $\text{AzO}^3\text{H}$   $D = 1,30$  et de 15 litres d' $\text{SO}^4\text{H}^2$   $D = 1,835$  à la température de 28 à 30° C. et pendant une durée de 12 à 24 heures. Après ce temps on exprime la pyroxyline sous des presses ; l'acide faible qui s'écoule est mis de côté, on y rajoute 15 0/0 de bain nouveau renfermant trois parties d' $\text{AzO}^3\text{H}$  à 1,48 et quatre d' $\text{SO}^4\text{H}^2$  à 66° B., et il resert ainsi indéfiniment.

La pyroxyline doit être débarrassée de toute trace d'acidité ; pour y arriver, on la lave pendant 8 à 12 heures dans des piles à laver la pâte à papier et en même temps on la blanchit par traitement avec un peu de chlorure de chaux en présence d'une petite quantité d'acide chlorhydrique ou azotique.

Lorsque le lavage est parfait, on essore le produit sous des presses hydrauliques de façon à y laisser de 25 à 30 0/0 d'eau. Ce produit non séché constitue un état hydraté particulier de la cellulose nitrée qui est beaucoup plus soluble que la pyroxyline séchée ; en effet, cette dernière, par mouillage, ne peut reproduire cet hydrate. On peut aussi laver et presser en présence d'alcool ou d'éther, ce qui donne des variétés de solubilités variables.

Parvenu à ce point, il faut préparer le collodion ; cette opération se fait dans des malaxeurs automatiques rotatifs. A 30 kg. de pyroxyline, on ajoute 40 litres d'alcool et 60 litres d'éther. La dissolution se fait rapidement ; elle est à peine colorée en verdâtre-clair. On la filtre deux ou trois fois sur des couches de coton cardé pour la rendre absolument homogène et exempte de toutes particules plus ou moins gélatineuses et indissoutes. Etant donnée la consistance de cette masse colloïde, on est obligé d'employer la pression hydraulique.

Le collodion ainsi obtenu est renfermé dans un réservoir de cuivre étamé où une pompe entretient une pression de 40 à 50 atmosphères. Ce réservoir est muni d'orifices et de tubes de verre capillaires (1/10 à 1/50 de millimètre). Un second tube de verre enveloppe chacun de ces premiers tubes et y amène un courant d'eau circulaire ; cette eau, amenée par un conduit latéral, est retenue par une garniture en caoutchouc et retombe tout autour du tube-enveloppe. Il en résulte que le collodion chassé par la pression à travers l'orifice capillaire se solidifie immédiatement au contact de cette eau et constitue un fil qu'une pince mue automatiquement saisit, porte sur une bobine et enroule. Comme ce fil très ténu est forcément peu résistant, on l'unit à 6 ou 8 brins semblables et il constitue alors un faisceau plus



solide qui se prête davantage aux opérations ultérieures. Chaque bec possède un obturateur qui permet de régler la grosseur du fil. Tout le système est renfermé dans un vase clos vitré où de l'eau, toujours la même, circule et se réchauffe automatiquement. De cette façon, le dissolvant alcool-éther n'est pas perdu, ou tout au moins on en récupère une portion importante. Une des grosses difficultés de cette industrie est la rupture fréquente des filaments qu'il faut éviter à tout prix. Elle peut provenir d'un grand nombre de causes : concentration insuffisante de la solution filée, mauvaise composition ou action incomplète des bains fixants, traction mécanique trop brutale et enfin présence de bulles gazeuses dans la solution filée, bulles qui constituent autant de solutions de continuité et de points de moindre résistance lorsqu'elles viennent à s'engager dans l'orifice si ténu des filières à soie. Ce dernier inconvénient est éliminé en laissant bien reposer la solution de collodion et au besoin par l'emploi d'appareils à vide qui forcent les bulles gazeuses à se dégager avant l'emploi. Ce travail fournit en définitive des échevaux tout comme le dévidage des cocons ; le travail de ces échevaux est analogue à celui de la vraie soie, c'est-à-dire qu'ils sont moulins à la façon classique. Il reste encore une opération chimique très importante à effectuer, c'est la dénitration.

Après avoir été moulins et flottés, les fils de coton nitré en échevaux sont soumis au traitement suivant (1) :

On dissout dans 100 litres d'eau 8 kg. de sulfure de calcium (mono) et 4 kg. de sulfate d'ammoniaque ; on agite et on attend 2 heures ; on sépare le précipité de sulfate de chaux qui a pris naissance, par filtration et essorage, et, dans le bain chauffé à 28-30° dans des cuves en bois, au moyen de serpents de vapeur, on plonge pendant une heure les échevaux à raison de 2 kg. de soie par 100 litres.

Le bain épuisé est rendu très légèrement acide par l'acide sulfurique ; on y rajoute du monosulfure de calcium en quantité calculée par rapport aux sulfate et nitrate d'ammoniaque qu'il renferme, on filtre à nouveau et le bain est prêt à resservir à une nouvelle dénitration. Cependant il doit se charger peu à peu d'azotate de calcium qui doit devenir gênant à la fin.

(1) L'idée première de la dénitration revient à Frémy qui le premier a signalé que le sulphydrate d'ammoniaque jouit de la propriété d'extraire la molécule nitrée du coton pyroxylé.

La préparation du sulfure de calcium se fait aisément en chauffant plusieurs heures dans des cornues à gaz 1.000 parties de plâtre avec 400 parties de charbon. Les cornues sont disposées en série dans un four et n'ont rien de particulier si ce n'est que l'orifice à gaz est tourné vers le bas pour permettre, à l'aide d'une raclette, de faire tomber directement le sulfure dans un étouffoir clos. Ce sulfure est pulvérisé finement ; on peut le remplacer par du sulphydrate de sulfure de calcium ou de la charrée de soude en quantités moléculairement équivalentes. De même on peut employer d'autres sels d'ammoniaque que le sulfate.

Après la dénitration qui, entre parenthèse, n'est jamais totale, le fil, devenu moins combustible, brûle maintenant avec une certaine lenteur ; il est par contre coloré en jaune, ce dont il faut le débarrasser par des lavages et un blanchiment.

Telle est la méthode brevetée par de Chardonnet. Le brevet initial date, répétons-le, de 1885 ; en 1893 nouveau brevet et depuis la société n'a cessé de prendre des additions à ces brevets et de perfectionner son outillage et ses méthodes. Nous allons passer une revue rapide de ces améliorations.

En 1893, de Chardonnet définit que le collodion obtenu avec des pyroxylines à 30 0/0 d'eau peut se filer indifféremment dans l'air ou dans l'eau. En raison des 30 0/0 d'humidité, dit-il, le fil qu'il produit a la propriété de se raffermir très vite dans l'air et les brins ne s'accrochent pas. Cette condition particulière d'humidité réalisait donc déjà un progrès. Dans ce même brevet, il revendique l'adjonction de composés chlorés tels que les éthers-éthyl et méthylchlorhydrique, des chlorures métalliques de manganèse, d'étain, etc., pour augmenter la fluidité du collodion et la solubilité de la pyroxyline. Il emploie de 2 à 3 0/0 de ces composés. Les collodions ainsi additionnés ont la propriété, au sortir des orifices dans la filature de la soie artificielle, de former directement des fils à l'air sans le contact de l'eau. Mais l'intervention de l'eau étant indispensable pour donner au brin de soie toutes ses qualités, le fil est ensuite baigné dans son parcours dans une rigole humide au fond de laquelle on dispose des éponges douces toujours entretenues humides. Les composés sulfurés, le sulfure de carbone agissent de même et peuvent être employés. Plus tard, il signale encore les chlorures d'aluminium, l'acide sulfovinique, les acides sulfoconjugués, les dérivés oxydés de l'alcool : acide acétique, éther acétique, aldéhyde, etc.

Dans une addition datant de 1894, il est dit que



toutes les celluloses, d'origines les plus diverses peuvent être employées, mais qu'il faut toujours leur faire subir des préparations destinées à les purifier, particulièrement aux pâtes de bois. Quant au coton, il peut s'employer directement, tel qu'il sort des cardeuses et batteuses.

Tous les collodions épais, à partir d'une teneur de 15 à 20 0/0 de leur poids de pyroxyle, peuvent se filer d'ailleurs directement soit dans l'air, soit dans l'eau. Le procédé des fils multiples réunis ensuite permet au produit définitif de rester plus ouvert et plus souple que si on filait directement un fil plus gros.

En 1893, addition qui remarque que la soie doit être parfaitement séchée avant d'être plongée dans le bain sulfureux de dénitrification et partant être absolument exempte d'eau, d'alcool et d'éther, faute de quoi il se produirait des réactions secondaires et inégales pour des fils inégalement secs d'où des veines formant des différences de constitution et d'aptitude à prendre la teinture. On parvient à une égalité d'action d'une manière très pratique et très élégante en enroulant la soie brute sur des guindres animées d'un mouvement de rotation dans une chambre à air chaud (30 ou 40° C.) et renouvelé. Au bout de 1 à 2 heures, la soie est desséchée et a subi une véritable déshydratation chimique; à ce point qu'elle est devenue inapte à se réhydrater et qu'on peut alors l'immerger sans inconvénient dans l'eau en attendant sa dénitrification. Ceci offre l'énorme avantage de mettre hors d'état de nuire un produit aussi éminemment dangereux que la pyroxyline et d'en permettre l'accumulation sans inconvénient.

Enfin, en 1897, la société découvre un moyen économique de parer à la perte importante subie du fait de la dénitrification. Il faut dire en effet que la dénitrification, qui a l'avantage de rendre la soie artificielle imperméable ou quasi-imperméable, offre par contre l'inconvénient grave, au point de vue économique, de lui faire perdre un tiers de son poids et d'en diminuer très sensiblement la ténacité. Aussi a-t-on cherché d'autres réactifs dénitrifiants pouvant compenser la perte de poids par une charge artificielle équivalente obtenue à la faveur d'une réaction de quasi-substitution (?).

Le mélange de protochlorure de fer et d'alcool avec ou sans méthylène, ou bien ces mêmes corps employés séparément offrent ces avantages.

On prend 21 de protochlorure de fer, 32 d'alcool et 200 d'eau; on chauffe à 80-90° C. en présence de la soie à dénitrifier jusqu'à ce que la fibre ait pris un

ton de cuivre rouge; on lave et sèche. Malheureusement ce procédé n'est applicable qu'aux soies que l'on veut teindre en noir ou en couleurs foncées, car l'oxyde de fer fixé dans la fibre la colore. Agissant comme mordant, il peut ensuite être employé à cette teinture même. C'est donc un véritable mordantage et une charge artificielle.

Il est dit que le produit final a gagné en poids et n'a pas perdu en ténacité. La première partie de cette affirmation nous paraît très vraisemblable!

Ce mode de dénitrification a été enfin l'objet de variantes consistant à plonger le fil à 40-50° C. pendant une demi-heure dans un mélange d'eau, d'alcool et de méthylène, puis après égouttage dans un bain renfermant de 400 à 500 gr. de  $\text{FeCl}_2$  supposé sec pour un kilog de pyroxyline. On ajoute, est-il dit, graduellement de 5 à 6 kg. (?) de ce protochlorure jusqu'à dénitrification parfaite; ce qui se reconnaît à ce que le fil brûle lentement et sagement. Comme ci-dessus l'oxyde de fer doit être utilisé comme mordant dans une teinture foncée.

Telles sont les principales améliorations dans la technique chimique de ce procédé depuis sa création. L'outillage mécanique très délicat et qui constitue une difficulté au moins aussi grande que la partie chimique a été sans cesse en voie de progression, particulièrement en ce qui concerne l'outillage de la filature, lequel touche à la constitution même de la fibre, et celui de la récupération des dissolvants qui touche au côté économique. On voit par là que le problème de la soie artificielle est une des questions industrielles les plus complexes. Aujourd'hui, s'il n'y a plus en réalité de gros secrets dans cette fabrication, il y a encore et surtout des tours de main qui sont gardés jalousement et qui sont le secret du succès de certaines usines. Depuis 20 ans, une pluie de brevets s'est abattue en France et à l'étranger, mais beaucoup sont restés du domaine de l'hypothèse; on serait fort mal renseigné par eux si l'on croyait qu'à chacun correspond une véritable fabrication. Beaucoup n'ont eu pour objectif que de sauvegarder la propriété d'une idée originale souvent impraticable, mais pouvant devenir éventuellement utilisable. Il en va de même dans le domaine de l'outillage mécanique.

#### Soie française de du Vivier

Dans la méthode de la société de la soie française, le principe est le même mais c'est l'acide acétique cristallisable qui est choisi comme dissolvant au lieu du mélange d'alcool et d'éther. C'est en cela surtout



que réside la différence de procédé avec celui de Chardonnet.

Dès 1886, Gérard brevetait l'idée d'utiliser l'acide acétique glacial comme dissolvant de la cellulose nitrée et ajoutait alors au coton nitrique 10 parties, 5 parties de gélatine, un vingtième de glycérine et des traces d'huile de ricin et d'huile de lin siccative manganésée. Le tout était dissous dans 8 fois son poids d'acide acétique glacial. Eventuellement, on pouvait ajouter différentes autres substances pour donner au fil de la souplesse : gluten, miel, etc. ; l'auteur savait aussi *dénitrer complètement* le coton en le faisant bouillir pendant longtemps avec une solution de perchlorure ou d'acétate de fer. Une chose manquait à ce brevet, l'utilisation des filières ténues, car l'auteur ne savait produire que des fils par étirage ou des pellicules.

Peu de temps après du Vivier reprenait ce brevet, s'en rendait acquéreur, fondait la Société de la soie française et instituait une fabrication qu'il résume ainsi :

Il prépare les trois solutions suivantes :

1° 70 gr. de cellulose trinitrée sont dissous dans un litre d'acide acétique cristallisable ;

2° 50 gr. d'ichthyocolle sont dissous dans également un litre de cet acide ;

3° 125 gr. de gutta sont dissous dans un litre de sulfure de carbone.

On fait un mélange de ces trois solutions dans les proportions suivantes :

1 litre 150 de solution 1	
0 litre 400 — 2	
0 litre 080 — 3	

On y ajoute 0 gr. 200 de glycérine et 20 gouttes d'huile de ricin et du malaxile fort.

Le liquide visqueux très épais ainsi obtenu est soumis à plusieurs filtrations sous pression à travers des tissus lâches puis plus fins. Enfin on le file dans des tubes capillaires sous pression et le fil saisi à sa sortie par une pince automatique traverse d'abord un bain de soude qui sature et enlève l'acide acétique, puis successivement un bain d'albumine à 30/00 destiné à *animaliser* le fil, un bain de bichlorure à 540/00 qui coagule l'ensemble et enfin est mis à sécher dans une atmosphère de  $\text{CO}_2$  qui active et parachève la coagulation. Le bisulfite de soude, le sulfate d'alumine, différents autres sels peuvent être employés comme bains à la place des bains précités.

Comme on le voit, cette soie diffère de la soie Chardonnet par l'addition de substances étrangères,

albumine et colle de poisson. Elle est beaucoup moins facilement combustible et se prête d'ailleurs également à la dénitration. L'outillage mécanique, également très compliqué, très délicat, est similaire de celui de la soie de collodion, sans être le même cependant.

Il convient de remarquer que la soie française est loin d'avoir eu le même succès que la soie artificielle au collodion.

### Soie de Viscose

On a donné le nom de viscose à une combinaison particulière de la cellulose alcaline avec le sulfure de carbone. Elle a été découverte par Stearn en Angleterre. Ce n'est que depuis 2 ou 3 ans qu'on s'est mis sérieusement à s'en servir pour la préparation d'une soie artificielle.

La viscose n'a pas à l'heure actuelle de composition encore bien définie. Le premier procédé indiqué pour la préparer consiste à faire gonfler de la cellulose dans de la soude caustique ; on prend 1 partie de soude, 2 parties de cellulose et on dilue avec 4 parties d'eau. Au contact de l'air et au bout d'un certain temps, ce mélange s'altère par oxydation et formation d'oxycellulose ainsi que l'ont démontré les travaux d'Aimé Girard. Il est utile que la soude ne puisse en outre se carbonater et qu'elle ne contienne initialement pas plus de 50/0 de carbonate de soude. L'action chimique qui a lieu dans ce mélange est d'autant plus énergique que l'on chauffe plus, mais il ne faut pas qu'elle se prolonge, car en 2 ou 3 jours elle serait si profonde que les traitements subséquents que nous allons décrire donneraient un produit de mauvaise qualité.

La cellulose alcaline ainsi obtenue et fraîchement préparée est mélangée en vase clos avec 100/0 environ de son poids de sulfure de carbone et malaxée énergiquement soit à la température ordinaire, soit en chauffant à 30°, ce qui active l'action. Ce mélange se fait dans des appareils rotatifs clos. Il se forme une réaction complexe qui donne naissance à un sulfocarbonate de soude dans lequel la cellulose se gonfle puis se dissout en une masse pâteuse jaune plus ou moins foncée ; on chasse alors le sulfure de carbone en excès en le récupérant autant que possible et on ajoute 1 partie à 2 parties d'eau qui produit un nouveau et plus intense gonflement et enfin une dissolution parfaite quoique très épaisse. Par dilution, on amène cette solution à renfermer 100/0 en poids de cellulose. C'est cette solution qui constitue la viscose.



On peut, suivant Seidel, purifier la viscose en la précipitant par un mélange d'alcool et de sel marin. Suivant que la cellulose employée est plus ou moins pure, on obtient un produit également plus ou moins blanc. Il est d'ailleurs facile de le blanchir comme la pâte de bois par les sulfites, l'eau oxygénée, le chlore.

La viscose possède des propriétés très intéressantes qui lui ont assuré dès le début de gros débouchés. Elle régénère avec la plus grande facilité la cellulose dont elle provient ; cependant le produit régénéré retient énergiquement de l'alcali et diffère légèrement de la cellulose pure. C'est une sorte d'hydro-cellulose qui, quoique insoluble, est moins réfractaire aux dissolvants que la cellulose ordinaire. Avant de se décomposer totalement, la viscose passe d'ailleurs par des états gélatineux intermédiaires. Les acides assez concentrés la décomposent très rapidement, de même certaines solutions salines, le chlorhydrate d'ammoniaque. Les acides étendus ou faibles ont une action beaucoup moins énergique.

Malgré les précautions que l'on prend, la viscose est toujours un corps très instable et il semble qu'elle constitue un corps dans un état transitoire de la cellulose et non pas un état bien défini. C'est ainsi qu'en 10 à 20 jours elle repasse lentement et sans qu'on puisse s'y opposer à l'état dissoluble. En chauffant dans l'eau bouillante la transformation est instantanée.

Si nous ajoutons maintenant qu'on peut filer les solutions de viscose sous pression absolument comme le collodion et que le filament ainsi produit peut instantanément, soit par la chaleur, soit par des bains appropriés, être solidifié, réuni à d'autres brins et enroulé sur des écheveaux, on comprendra qu'elle constitue une matière apte à la fabrication de la soie artificielle. Le filament ainsi obtenu est solide, élastique, brûle tranquillement et, n'étant pas nitré, ne présente pas de danger de ce fait. Malheureusement il lui manque une qualité essentielle, le brillant. On est parvenu à le lui donner en opérant le fixage du filament par un acide minéral étendu et sous tension, c'est-à-dire que le fil doit être simultanément soumis à une traction et à l'action de l'acide. Cette traction était faite tout d'abord à main d'homme mais elle était forcément inégale et donnait dans un même écheveau des fils plus ou moins inégaux avec des aptitudes inégales à la teinture, grave inconvénient. On a imaginé récemment une machine automatique pour cette traction qui a été décrite en détail dans le dernier numéro de la

*Revue de chimie industrielle*, p. 281. On peut craindre qu'elle ne soit d'un mécanisme bien délicat.

La soie de viscose ne paraît pas être d'aussi belle venue que la soie de Chardonnet qui est actuellement la seule véritablement industrielle. Cette dernière se distingue essentiellement de la soie de viscose par sa perfection et son brillant ; elle se différencie de la soie du Vivier par sa pureté, tandis que sa rivale est un mélange de plusieurs substances hétérogènes.

#### Caractères distinctifs de la soie, de la soie artificielle et du coton

La densité de la soie artificielle est de 1,49 environ ; celle des soies varie entre 1,66 pour la soie brute et 1,40 pour la soie cuite.

L'élasticité, c'est-à-dire l'allongement avant rupture, est à peu près la même pour la soie naturelle et artificielle, c'est-à-dire environ de 15 à 25 0/0 ; l'élasticité réelle, c'est-à-dire l'allongement temporaire, n'est que de 5 0/0.

La résistance mesurée par la charge de rupture n'est que les 7/10 environ de celle de la soie naturelle : celle-ci varie de 30 à 45 kilogs par millimètre carré de section.

Le diamètre de la soie artificielle est très variable selon la fabrication : il varie de 1/10 à 1/40 de millimètre.

Au microscope, le fil de soie naturelle paraît lisse, cylindrique, amorphe, sans cavité intérieure ; son diamètre est très égal ; sa surface est exempte de dépression, régulière et très brillante.

La soie artificielle apparaît comme un cylindre cannelé, ce qui tient au retrait du centre du fil après la dessiccation. Dans l'alcool, elle ne se modifie pas sensiblement.

Différents moyens chimiques peuvent servir à reconnaître la soie artificielle et à la distinguer du coton simulé et de la vraie soie. Le fil artificiel garde toujours de son origine une combustibilité plus facile et qui s'accompagne de phénomènes un peu particuliers : aspect, odeur, etc. De plus, il est plus facilement soluble dans les réactifs que le coton et moins que la soie. Les réactifs généraux de la cellulose le colorent aisément.

Dans les bains de teinture, la soie artificielle est la seule fibre qui se comporte à peu près comme la soie du ver à soie, à la condition de ne pas opérer à une température trop élevée.

Dans la *Farben Zeitung* de 1903, p. 54, nous trouvons une étude de Suvern et Mach sur les propriétés



de la soie de viscose. Il s'agit de la soie fabriquée aux Etats-Unis d'après le procédé original de Stearn. Elle renferme à peine 0,5 0/0 de cendres et 11 0/0 d'humidité. La lessive de soude au-dessus de 40 0/0 la gonfle et la mercerise ; le chlorure de zinc la dissout à 145° C. Le réactif de Schweizer concentré la dissout, mais dilué il la gonfle seulement ; l'acide azotique de densité 1,4 la dissout (probablement avec formation d'acide oxalique). Le réactif de Milon est sans action ; l'iode de potassium donne une coloration brun violette directement. Une solution de diphénylamine dans l'acide sulfurique concentré donne une légère coloration jaune. A la température de 195-200° en chaleur sèche, cette soie commence à subir la décomposition pyrogénée, elle devient brune et perd beaucoup de sa ténacité.

Un caractère microscopique très nettement tranché permet de la distinguer des autres soies artificielles : examinée en coupe, elle présente des angles aigus très accusés et une texture beaucoup plus serrée que celle des autres fibres (1).

**Liste des brevets français ou additions pris tout récemment et intéressant l'industrie de la soie artificielle.**

En 1902 et 1903 :

*Société Vereinigte Kunstseidefabriken*, n° 323.473. — Procédé de préparation de dissolutions alcalines de viscose, 11 novembre 1902.

Il s'agit de solutions de cellulose dans les alcalis ayant les mêmes propriétés que la viscose mais n'en ayant ni l'instabilité ni les autres inconvénients.

*Les mêmes*, n° 323.474. — Procédé de fabrication de pellicules et de fils de cellulose incolores.

Basé sur le filage des solutions alcalines ci-dessus dans un bain fixant de chlorhydrate d'ammoniaque ou d'acide sulfurique ou autre.

*Les mêmes*, n° 323.475. — Procédé pour obtenir des solutions d'alcali-cellulose hydratée stables et précipitables pour l'emploi industriel.

Consiste essentiellement dans l'emploi de réactifs énergiques à froid ou à chaud tels qu'acide sulfurique concentré, alcalis, chlorure de zinc, nitration suivie de dénitrification ; ces réactifs produisent des modifications profondes de la cellulose, l'« hydratent » (?) et lui communiquent la propriété de former des solutions alcalines stables pouvant précipiter sous certaines influences.

(1) P. Willems, *La soie artificielle*, 1 vol. in-8 (librairie Bernard Tignol), 4 fr.

*Stoerk*, n° 327.301, décembre 1903. — Procédé pour la production de fils brillants.

Brevet bien creux : l'auteur revendique comme sien un certain degré d'hydratation de la cellulose nitrée, beaucoup plus favorable que tous les autres à la dissolution dans l'alcool-éther. Cette hydratation est de 12 à 20 0/0 d'eau. De Chardonnet avait dit cela déjà dans une addition à son brevet de 1893 (30 juin).

*Little, Walker et Morck*, n° 324.862. — Perfectionnement à la fabrication des éthers cellulosiques particulièrement de l'acétate consistant en l'emploi des anhydrides correspondants, en présence d'un acide sulfoné.

En 1904 :

*Société la Viscose*, n° 339.564. — Brevet d'un cuiseur pour la fabrication de la viscose.

*La même*, n° 340.563. — Perfectionnement au traitement de la viscose.

*La même*, n° 340.690. — Récupération du sulfure de carbone.

*La même*, n° 334.636. — (Addition) au brevet relatif au xanthate de cellulose.

*Valette*, n° 344.660. — Procédé perfectionné de fabrication de soie artificielle ininflammable et inexplorable.

*Turgard*, n° 344.845. — Fabrication de la soie artificielle.

## Bichromates de sodium et de potassium<sup>(1)</sup>

Parmi les produits chimiques utilisés dans l'industrie des couleurs, les bichromates de sodium et de potassium occupent une place prédominante. Ces sels nous permettent d'obtenir avec les composés solubles ou insolubles du plomb et les composés solubles du zinc les couleurs jaunes brillantes connues dans le commerce sous le nom de jaunes de chrome ou jaunes de zinc. La fabrication de ces sels de chrome se fait de la manière suivante : les minerais de chrome sont passés au concasseur, puis pulvérisés au « desintrégateur ». Le rendement dépend du degré de finesse atteint. D'autre part on éteint de la chaux, d'une teneur de 98 0/0 au moins et prépare une solution aqueuse de potasse (90 0/0) d'une concentration de 50° B. Ceci fait, on mélange, dans

(1) *Oil Paint and Drug Rep.*, 1903, 21 sept., p. 50, d'après *Farben Zeitung*.



un appareil de Werner et Pfeiderer, type VII, à l'état de pâte homogène, 35 kil. de potasse en solution aqueuse à 50° B., 65 kil. de minerai de chrome finement pulvérisé et 95 kil. de chaux éteinte. Pour la calcination on se sert de fours à réverbère ou de fours rotatifs de 8 à 10 mètres de longueur. Le four à réverbère qui doit être porté au rouge cerise est chargé du mélange ci-dessus de manière à recouvrir la sole d'une couche d'une épaisseur de 15 cent. On brasse le mélange soigneusement toutes les 15 minutes, en veillant à ce qu'il soit léché en tous ses points, par une flamme longue et chaude. Après 3 à 4 heures, la masse apparaît entièrement colorée, avec points jaunâtres par endroits; la calcination est terminée, lorsque 10 gr. prélevés et arrosés avec de l'acide chlorhydrique, se dissolvent en ne laissant qu'un faible résidu.

Lorsqu'il se forme au fond du tube à essai un dépôt noir, c'est que l'acide chromique, n'est pas entièrement extrait et une admission plus énergique d'air dans le four est nécessaire. Lorsque l'opération est terminée, la masse est transvasée dans des récipients en tôle, pour être abandonnée au refroidissement et le four est chargé pour une nouvelle opération.

Le lessivage est opéré alors dans une batterie de 5 bacs ou davantage pourvus de doubles fonds à mi-hauteur. Une conduite de vapeur sous pression, sert à chauffer les lessives et une pompe à les manipuler. On garnit aux 3/4 la partie supérieure des bacs, avec le produit calciné et refroidi; puis introduit de l'eau froide en quantité suffisante pour recouvrir entièrement le produit. La lessive s'écoule dans la partie inférieure du bac, d'où au moyen de la pompe, elle est soit renvoyée sur le produit déjà lavé, soit dans le bac suivant, et ainsi de suite, jusqu'aux cristallisoirs. Ce genre d'appareil a donné de bons résultats.

Des fois on dispose les bacs en terrasse, l'un au-dessus de l'autre. La masse calcinée et refroidie est introduite dans le récipient supérieur et ce dernier est garni d'eau froide, qu'on laisse en contact 1 1/2 à 2 heures. Du premier bac, la lessive est renvoyée dans le second et ainsi de suite jusqu'à présenter une concentration de 35° B, qu'on dirige alors dans un récipient et y ajoute de l'acide sulfurique à 68° B, en mélangeant énergiquement, jusqu'à ce que le papier iodo-amidoné ne présente qu'une réaction à peine perceptible. Le sulfate de chaux se dépose et la lessive est décantée puis dirigée vers les cristallisoirs, où on l'abandonne pendant 5 jours.

Les cristaux sont égouttés sur claies recouvertes de

plomb et séchés à la température de 30 à 35° C. La cristallisation est facilitée en suspendant dans les lessives des bandes de plomb. Les eaux mères contenant du chromate de potassium et du sulfate de potassium étendues d'eau pure resservent au lessivage de nouvelles quantités de matière calcinée.

La fabrication du bichromate de soude est analogue à celle du bichromate de potasse. On mélange intimement 84 p. de minerai, 122 p. de chaux et 44 p. de carbonate de soude calciné. Le four chargé comme indiqué plus haut, la calcination est poursuivie pendant 4 h. 1/2, on brasse la masse avec un long ringard. On poursuit la chauffe jusqu'à ce que la masse soit chauffée au rouge de part en part. Le lessivage est effectué comme plus haut, les lessives devant être amenées à une concentration de 45° B. avant d'être abandonnées à la cristallisation, qui dure 4 jours.

Les cristaux sont égouttés dans un récipient en zinc à fond et parois perforés. La fonte des cristaux se fait ensuite dans un chaudron chauffé à feu direct. On introduit les cristaux dans le chaudron chauffé et contenant 3 litres d'eau, et rajoute le produit cristallisé au fur et à mesure de la fonte, jusqu'à remplissage de l'appareil. La masse totale étant bien fondue, on la laisse écouler dans des récipients métalliques, où on l'abandonne au refroidissement et à la solidification.

Dans la calcination le rendement dépend surtout de la nature du minerai, qui doit être exempt autant que possible de silice et d'alumine. Il faut également observer la température du four qui ne doit pas dépasser le rouge cerise, pas plus qu'elle ne doit lui être inférieure et il faut veiller que le produit soit continuellement léché par une longue flamme.

## INDUSTRIE DU CAOUTCHOUC

### La gutta du Karité

La gutta, fournie par le Karité, l'un des arbres les plus répandus de l'Afrique occidentale, a été signalée dès 1885 par le Dr Heckel. Elle a, depuis cette époque, provoqué un certain nombre de recherches et déterminé l'envoi en Europe d'échantillons dont la qualité a été très diversement appréciée.

Actuellement cette gutta a quelques partisans, mais surtout beaucoup de détracteurs.

*Cette incertitude sur la valeur d'un produit qu'on recherche évidemment de tous côtés est due, soit aux divers*



*procédés de récolte et de préparation qui ont pu être employés, soit surtout à l'ignorance de ce fait qu'il existe deux variétés de Karité dont il est essentiel de ne pas confondre les latex.*

Aussi, dans ce qui suit, allons-nous préciser les divers points de la question.

Le Karité, *Bassia Parkii*, est fort répandu dans l'Afrique occidentale. Son aire géographique est limitée par une ligne qui, partant de Bafoulabé, passerait par Ségon, Say, Kano, reviendrait à l'occident par Boussa, Kong, Kissidougou et rejoindrait son point de départ par la Haute-Gambie.

Une zone s'étendant sur le confluent de la Bénoué et le Haut-Chari renferme également cette essence.

Cette aire géographique englobe donc :

1° Dans les possessions françaises : le Haut-Sénégal, le Haut-Niger, le Minianga, le KénéDougou, le Ouassoulou, le Mossi, la plus grande partie du Dahomey, enfin une partie des pays et protectorats du Tchad et du Haut-Oubanghi ;

2° Dans les possessions anglaises : le Mampoursi, le Gondja, une partie de la Haute et Basse-Nigeria et de la Gambie ;

3° Dans les possessions allemandes : une partie du Togo.

La superficie totale de cette zone est de 1.210.000 kilomètres carrés, sur lesquels 1.000.000 de kilomètres carrés constituent la part contenue dans les possessions françaises, 200.000 kilomètres carrés celle des possessions anglaises et 10.000 kilomètres carrés celle des possessions allemandes.

L'arbre est précieux par son fruit riche en corps gras qui donne le beurre de Galam ou de Karité et par la gutta renfermée dans son latex.

Il sera ici simplement rappelé que le beurre commercial renferme 95 0/0 d'acides gras, stéarique et margarique.

Avant d'apporter de nouvelles contributions aux données que l'on possède sur la gutta du Karité, il est nécessaire de rappeler brièvement les divers travaux effectués sur la matière jusqu'à ce jour.

En 1885, le journal *La Nature* publiait un article « sur un arbre producteur de gutta et de corps gras » signé du Dr Heckel et attirant l'attention sur les deux particularités du Karité, relatives au fruit et au latex.

En 1891, le Dr Rançon étudiait également la question.

En 1893, le Dr Coppin extrayait de la gutta du Karité et espérait que l'on pourrait en tirer parti.

Depuis cette époque, on a envoyé à plusieurs

reprises des échantillons de cette substance en France. Les Chambres de commerce du Havre et de Marseille examinèrent les produits. Celle du Havre disait, en 1897, que le produit est bien semblable à celui importé sous le nom de gutta-percha, mais que sa préparation en est défectueuse et que la marchandise reste passablement chargée de corps étrangers, toutefois qu'avec un peu plus de soin dans la préparation, le produit serait sans doute susceptible d'entrer dans la consommation au même titre que la gutta-percha. Les échantillons soumis à l'examen d'un manufacturier de gutta à Marseille ont été trouvés purs et excellents. Mais la Chambre de commerce de Marseille ajoutait que ce produit présente toutefois un inconvénient : « excellent pour l'industrie de gutta quand il est de récolte récente, il présente l'inconvénient de se résinifier et de durcir outre mesure après une conservation d'environ un an. Il restera du ressort des diverses industries qui emploient la gutta de décider à quel usage plus particulier la gutta du Karité pourra être plus spécialement affectée, mais tout fait présumer qu'en raison des propriétés isolantes de ce produit, l'industrie des câbles en tirerait bon profit ».

En 1900, M. Vuillet reprenait l'étude de cette même question dans les stations agronomiques du Haut-Sénégal et du Moyen-Niger. Il envoya des échantillons en France, mais ces derniers furent reconnus défectueux.

On disait que le mode de préparation était évidemment défectueux, attendu que le latex avait subi la coagulation, alors qu'il tenait encore en suspension d'innombrables particules ligneuses, puis on ajoutait que le coagulum n'avait été qu'insuffisamment exprimé et séché, que la forte proportion d'eau incluse avait permis la fermentation des matières hydrocarbonées et azotées et que si cette fermentation n'avait pas altéré la qualité de la matière guttoïde (fait peu probable *a priori*), elle contribuait dans une large mesure à déprécier la valeur commerciale du produit. On disait en outre que dans ce guttoïde, qu'il serait tout à fait abusif de qualifier de gutta, la proportion de résine n'était pas suffisante pour le faire rejeter par l'industrie, mais que les propriétés physiques de la matière guttoïde, même privée de résine, étaient bien différentes de celles des vraies guttas.

Tel est donc l'état actuel de la question : d'un côté des échantillons de gutta ont été trouvés assez bons, de l'autre leur valeur a été considérée comme presque nulle.



Voyons à quoi cela tient. D'après L. Cazalbon, il y a deux variétés de Karité dont l'une donne de bonne gutta et dont l'autre ne renferme qu'un produit médiocre.

Des différences très saisissables permettent de reconnaître facilement la variété considérée.

La variété rouge, qu'il y aurait lieu d'exploiter, se reconnaît aux caractères suivants : l'écorce est fendillée nettement et profondément en carrés ou rectangles plus ou moins réguliers ; ce quadrillé s'étend non seulement sur le tronc, mais encore sur les branches ; l'extrémité du rameau présente, à l'examen, une série d'anneaux sur chacun desquels se remarquent de nombreux points d'attache des pétioles. Ces points d'insertion sont ovales et quelquefois presque linéaires.

La teinte générale de l'écorce est d'un gris noirâtre.

Sur la coupe transversale du rameau se dessinent quatre zones concentriques : la zone corticale, peu épaisse et grise ; l'aubier, de teinte rouge vineux ; le cœur, de couleur jaunâtre et la moelle qui, comme l'aubier, est de coloration rouge vineux.

Sur le tronc et les branches existent les mêmes caractères.

C'est la variété qui peut, momentanément et avant toute détermination botanique plus complète, être appelée rouge, en raison de la teinte de l'aubier facilement visible.

Dans la seconde variété, dite jaune, qui donne de la gutta de qualité médiocre ou nulle, l'écorce est d'une teinte générale jaune grisâtre ; elle n'est pas fendillée en surfaces géométriques, mais bien relativement unie et parcourue par des stries longitudinales serrées : l'extrémité du rameau, élargie en massue, donne une coupe de teinte jaune verdâtre. Sur cette coupe, l'écorce est légèrement grisâtre ; l'aubier est d'un vert pâle ; le cœur, de coloration blanchâtre et la moelle, comme l'aubier, d'un vert atténué.

En ce qui concerne l'extraction de la gutta, il convient d'opérer à certaines époques.

Le fruit du Karité est mûr au début de la saison des pluies, en juin ; ses feuilles tombent à la fin de l'année ; les fleurs et les nouvelles feuilles apparaissent dès février.

C'est au moment de l'ascension de la sève nouvelle, en décembre et janvier, que la gutta doit être récoltée. Avant le moment où il aura été trouvé un procédé industriel pratique pour retirer la gutta des feuilles du Karité, procédé qui, mis en usage au mo-

ment convenable, ne nuirait en rien à la formation des fruits et à la conservation de l'espèce, on doit continuer à extraire la gutta de la surface sous-corticale.

On dénude un nombre de carrés d'écorce plus ou moins considérable avec un ciseau ou une petite bêche et le latex suinte aussitôt. Il est bon de ménager sur le côté inférieur de chaque surface mise à jour, un plan ou rainure inclinée en dedans et en bas pour que le latex puisse s'y réunir.

Il est à remarquer que, sur la variété rouge, cette décortication est facile, rapide et suffisamment propre, et, qu'au contraire, elle est difficile à obtenir sur la variété jaune, où l'écorce moins épaisse se fragmente aisément et rend le latex impur.

La coagulation s'effectue au contact de l'air, dans un temps plus ou moins rapide, selon l'état hygrométrique de l'atmosphère ; elle est généralement complète au bout de 24 heures ; il ne reste plus alors qu'à réunir toutes les parcelles de gutta, ainsi formées, en masses plus ou moins volumineuses. Ces boules de gutta, mises ensuite dans de l'eau à une température de 70 à 80°, se ramollissent rapidement ; si alors on malaxe continuellement la masse pendant une demi-heure, beaucoup d'impuretés en sont chassées ou détruites.

C'est par ce procédé qu'avaient été obtenus certains des échantillons reconnus bons.

Au point de vue de la gutta, la variété jaune peut être complètement négligée ; bien entendu, elle est néanmoins utile par ses fruits qui donnent du beurre végétal de même qualité que ceux de la variété rouge.

La gutta récoltée, dans les conditions qui ont été indiquées plus haut, donne à l'analyse :

92 0/0 de gutta pure,  
5,8 0/0 d'albane,  
2,2 0/0 de fluavile.

La gutta provenant des îles de la Sonde, et qui est fournie en majorité par l'Ismandra-gutta, donne à l'analyse :

91,5 0/0 de gutta pure,  
6 0/0 d'albane,  
2,5 0/0 de fluavile.

On voit, par cette comparaison, que les deux gutta sont similaires.

On sait que, pour la séparation de ces trois principes, on traite successivement la gutta par l'alcool froid qui dissout la fluavile, et l'alcool bouillant qui dissout l'albane, tandis que la gutta pure reste insoluble.



C'est tout particulièrement dans la région de Kati-Bamako, d'où je reviens, que j'ai vu de beaux échantillons de Karité.

EUG. ACKERMANN.

## LES COURANTS ALTERNATIFS EN ÉLECTROLYSE

par D. TOMMASI

Depuis quelques années, plusieurs observateurs ont étudié l'action des courants alternatifs sur divers composés chimiques dissous dans le but d'examiner les effets produits sur eux par l'action alternative de l'oxygène et de l'hydrogène électrolytiques.

A ce propos, nous ferons observer que nous avons étudié dès 1877 cette même question lorsque nous entreprîmes une série de recherches pour résoudre le problème que voici :

*Etant donné un composé chimique susceptible d'être oxydé ou réduit, rechercher comment il se comporte lorsqu'il est mis simultanément en présence d'un réducteur et d'un oxydant que l'on regarde comme deux forces égales et contraires.*

Théoriquement, deux cas sont seuls possibles :

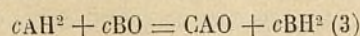
1° Les deux forces se neutralisent également et alors le système reste évidemment en équilibre ;

2° L'une des forces l'emporte sur l'autre.

D'après les données thermiques, voici ce qui doit arriver :

Soit, par exemple, le système AB, soumettons-le à une action chimique ( $H^2 + O$ ) (1) ; trois cas peuvent se présenter (2) :

a) Le système AB ne subira aucune action si :



c'est-à-dire, si le composé AB dégage la même quantité de chaleur en s'oxydant ou se réduisant.

b) Le système AB se réduira si :  $cAH^2 > cBO$ .

c) Le système s'oxydera si :  $cAH^2 < cBO$ .

Pour mieux préciser prenons un exemple.

Soumettons l'acide azotique à l'action de ( $H^2 + O$ ).

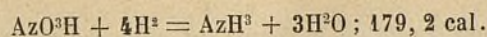
Dans ce cas, la réduction de l'acide azotique ne pourra avoir lieu que si l'hydrogénation de cet acide dégage plus de chaleur que l'oxydation de l'ammoniaque.

D'après les données thermiques, la formation de l'ammoniaque par la réduction de l'acide azotique dégage :

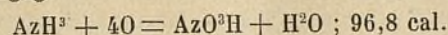
(1) Mélange équimoléculaire d'hydrogène et d'oxygène.

(2) On suppose dans ces trois cas qu'il faille la même quantité de chaleur ou d'énergie pour commencer les réactions chimiques.

(3) c, chaleur de formation.



et la transformation de l'ammoniaque en acide azotique dégage :



et par conséquent, l'on aura :

$$179,2 \text{ cal.} > 96,8 \text{ cal.}$$

D'où il suit, que l'acide azotique sera réduit totalement par ( $H^2 + O$ ) sans qu'une réaction inverse puisse avoir lieu, ce qui est confirmé pleinement par l'expérience.

Le mélange de ( $H^2 + O$ ) est obtenu par l'électrolyse de l'eau contenant en dissolution le composé chimique qui doit être soumis à l'action de ( $H^2 + O$ ).

Les gaz se dégagent ainsi dans le rapport de leurs poids moléculaires et dans les mêmes conditions physiques et chimiques.

Les électrodes sont en platine et aussi rapprochées que possible l'une de l'autre. Le liquide sur lequel on opère est agité fréquemment et le courant alternativement renversé.

On peut résumer dans le tableau suivant les résultats auxquels nous sommes arrivé en soumettant divers composés chimiques susceptibles d'être réduits ou oxydés à l'action alternative de l'hydrogène et de l'oxygène électrolytiques :

*Action de ( $H^2 + O$ ) sur différents composés chimiques*

Composé initial	Composé final
Acide azotique . . . .	Ammoniaque et Azotite
Azotate de potassium . .	» »
» sodium . . . .	» »
Azotite de potassium . .	Ammoniaque.
Chlorate de » . . . .	Perchlorate.
Acide arsénique . . . .	Pas de changement.
Arséniate de potassium . .	»
Acide arsénieux . . . .	Acide arsénique.
Arsénite de potassium . .	Arséniate.
Sulfate ferreux . . . .	Oxydation partielle (40 0/0).
» ferrique . . . .	Réduction » (60 0/0).
Acétate de potassium . .	Acide carbonique, Carbonate de potassium et hydrure d'éthyle ( $C^2H^6$ ).

En faisant agir alternativement l'hydrogène et l'oxygène électrolytiques (méthode D. Tommasi) sur une solution de carbonate d'ammonium, E. Dreschel (1880) a remarqué que le platine des électrodes



entre en dissolution et forme un composé cristallisant en fines aiguilles blanches contenant 64 à 69 0/0 de platine.

Suivant B. Gerdes (1883) en faisant agir alternativement l'hydrogène et l'oxygène électrolytiques (méthode D. Tommasi) sur une solution de carbonate d'ammonium, il se formerait outre le sel de platine précédemment décrit, de l'azotate et de l'azotite d'ammonium, de l'urée et une substance grasse.

De l'ensemble de ces recherches, nous pouvons déduire les lois suivantes :

1° *Lorsqu'un corps sera soumis à deux actions chimiques égales et contraires, la réaction qui dégagera la plus grande quantité de chaleur se produira de préférence, pourvu toutefois qu'elle puisse être commencée.*

Exemples : Oxydation de l'acide arsénieux et des arsénites alcalins. Réduction de l'acide azotique, des azotates et des azotites alcalins.

2° *Entre deux réactions chimiques, celle qui exigera le moins de chaleur pour commencer se produira toujours de préférence quand bien même elle dégagerait moins de chaleur que l'autre réaction.*

Exemples : Oxydation du chlorate. Réduction partielle du sulfate ferrique et oxydation du sulfate ferreux.

Dans le cas du chlorate, la chaleur ou l'énergie nécessaire pour déterminer l'union de l'hydrogène avec l'oxygène du chlorate doit être plus considérable que celle requise pour déterminer la combinaison entre le chlorate de potassium et l'oxygène, et c'est là sans doute la raison pour laquelle le chlorate se transforme en perchlorate plutôt qu'en chlorure, quoique l'oxydation du chlorate dégage moins de chaleur que sa réduction.

Pour la même raison, si le sulfate ferrique est réduit par ( $H^2 + O$ ) ; cela est dû à ce que la chaleur ou l'énergie nécessaire pour déterminer l'union de l'hydrogène avec l'oxygène du sulfate ferrique est plus considérable que celle déagée pour la combinaison de l'oxygène électrolytique avec le sulfate ferreux ; et si la réduction n'est pas totale, mais partielle (60 pour cent) comme on l'a vu précédemment cela tient à ce qu'arrivée à ce point, il s'établit une sorte d'équilibre entre la réduction du sulfate ferrique d'une part et la quantité de sulfate ferreux formée d'autre part, équilibre analogue à celui que l'on observe lorsqu'on électrolyse un mélange à proportions variables d'azotate de cuivre et d'azotate d'argent.

Citons pour terminer le fait suivant, qui démontrera d'une façon indiscutable ce que nous avons

soutenu et démontré précédemment, à savoir que le principe du travail maximum et sa réciproque la loi de Sprague, ne sont vrais qu'à la condition que la réaction entre les corps mis en présence puisse être commencée.

Si l'on acidule une solution de bioxyde d'hydrogène ( $H^2O^2$ ) par l'acide sulfurique, on obtient à la cathode un dégagement abondant d'hydrogène dû à la décomposition de l'eau, mais la réduction du bioxyde d'hydrogène n'a pas lieu.

Or, comment peut-on expliquer que l'hydrogène électrolytique qui réduit cependant une foule de corps dont la décomposition absorbe de la chaleur, n'ait pas d'action sur le bioxyde d'hydrogène dont la décomposition a lieu au contraire avec dégagement de chaleur ?

En d'autres termes, pourquoi le courant électrique décompose-t-il de préférence l'eau, dont la chaleur de décomposition est de 69 cal., plutôt que d'agir sur le bioxyde d'hydrogène, dont la chaleur de décomposition est de + 21, 6 cal. ?

Nous avons constaté (1) un fait analogue avec le couple suivant :

Zinc, eau acidulée, vase poreux, bioxyde d'hydrogène additionné d'une goutte de solution de sulfate de cuivre, platine.

Dans ce couple, en effet, le dépôt de cuivre sur le platine se produit dès que le circuit est fermé, et bien avant que le bioxyde d'hydrogène ait été décomposé.

On observe donc, dans ce couple, ce fait singulier : que l'hydrogène provenant de la décomposition de l'eau réduit de préférence le sulfate de cuivre (composé exothermique dont la décomposition absorbe par conséquent de la chaleur, que le bioxyde d'hydrogène (composé endothermique) dont la décomposition a lieu au contraire avec dégagement de chaleur (2).

Il résulte donc de ce qui précède, que le principe du travail maximum (ainsi que nous l'avons déjà fait remarquer en maintes occasions) est complètement faux et qu'il serait par conséquent à souhaiter qu'il fût remplacé par un nouveau principe de thermochimie plus conforme à l'expérience.

Ce nouveau principe de thermochimie que nous proposons d'appeler *principe du travail minimum*, peut s'énoncer ainsi :

(1) D. Tommasi, *Traité théorique et pratique d'Electrochimie*, p. 526.

(2) A proprement parler, il n'y a pas de composés *endothermiques* ainsi que nous l'avons déjà fait remarquer, mais bien des réactions *endothermiques*.



*La réaction chimique qui exigera le moins d'énergie (1) pour être commencée, se produira toujours de préférence, quelle que soit d'ailleurs la quantité d'énergie que cette réaction une fois commencée pourrait dégager ou absorber.*

## BREVETS D'INVENTION<sup>[2]</sup>

### NOUVEAUX PRODUITS ET PROCÉDÉS RÉCEMMENT BREVETÉS

#### Procédé pour l'obtention des halohydrines de la série aromatique et des amino-alcools qui en dérivent.

Par POULENC frères et M. Ernest FOURNEAU

La présente invention est relative à la création de nouveaux produits susceptibles d'applications industrielles et au procédé qui permet de les obtenir.

En faisant agir l'épichlorhydrine sur les bromures, iodures et chlorures de phénylmagnésium et ses homologues, sur les bromures, iodures et chlorures d'anisol-magnésium et ses homologues, on obtient des chlorhydrines qui, chauffées avec des amines de la série grasse donnent avec des rendements excellents des amino-alcools.

A côté des chlorhydrines, on peut isoler des chlorures d'alcools non saturés qui leur correspondent et en dérivent par perte d'eau.

Tous ces composés : chlorhydrines, anhydrochlorhydrines, amino-alcools sont susceptibles, soit directement, soit par leurs dérivés, d'applications industrielles en parfumerie, confiserie, etc.

La méthode décrite ci-après pour le bromure de phénylmagnésium est générale.

Une molécule (1,570 gr.) de bromure de phényle en solution dans l'éther anhydre, réagit sur un atome (242) de magnésium pour donner du bromure de phénylmagnésium. L'épichlorhydrine (924) ajoutée à la solution de ce bromure réagit vivement. Le produit de la réaction mis en liberté par de l'eau acidulée d'acide sulfurique et demeurant comme résidu après l'évaporation de l'éther est fractionnée dans le vide.

Après trois ou quatre fractionnements, on peut isoler surtout deux portions en quantités à peu près égales (700 à 800 gr.). L'une bout vers 108° sous

(1) Calorifique, lumineuse, électrique, etc...

(2) 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.

20 m/m et vers 194-197° sous 760 m/m ; l'autre bout vers 153-154° sous 28 m/m.

La première est un phénylchloropropène qui fixe le brome pour donner un dérivé fondant vers 94-95°.

La deuxième est un phénylchloropropanol.

Avec le bromure d'anisyl-magnésium, on obtient également plusieurs corps.

L'un bout 93-95° sous 25-26 m/m ; c'est de l'anisol régénéré.

Le deuxième vers 115-116° sous 25 m/m.

Le troisième, qui est en quantité prépondérante, vers 188-189° sous 25 m/m.

Enfin, au-dessus de 190° passe une huile qui se concrète dans l'allonge. Recristallisé dans l'alcool, ce corps fond vers 174° ; c'est du dianisyl.

Le troisième de ces corps est de l'anisylchloropropanol.

Avec le chlorure de benzylmagnésium on obtient en opérant exactement dans les mêmes conditions que précédemment :

1° Un liquide passant avant 100° sous 33 m/m.

2° Un liquide passant vers 115-120° sous 27 m/m.

3° Un liquide passant à 155-156° sous 22 m/m.

Les deux premiers liquides sont en petite quantité, le troisième est en très grande quantité, c'est le phénylchlorobutanol.

Tous ces corps et leurs dérivés sont susceptibles d'être utilisés en parfumerie. C'est ainsi que le phénylchloropropène chauffé avec de la potasse alcoolique donne un alcool bouillant vers 150° sous 24 m/m et doué d'une odeur agréable.

Les amines de la série grasse réagissent sur les halohydrines ainsi obtenues pour donner des amino-alcools.

A titre d'exemple, voici comment on prépare le phényldiméthylaminopropanol :

2.000 gr. de phénylchloropropanol sont chauffés en autoclave avec un peu plus du double de la quantité théorique de diméthylamine en solution dans un solvant approprié, par exemple l'alcool, pendant un jour vers 130°.

Quand la réaction est terminée, on évapore le solvant, on reprend le résidu par de l'acide chlorhydrique étendu et on agite la solution acide avec de l'éther qui enlève les corps neutres.

La solution acide est neutralisée par du carbonate de soude. L'amine se sépare, on la décante ou bien on l'extract avec un solvant convenablement choisi.

La base est liquide, possède une odeur faible, mais agréable, et bout sans décomposition vers 153° sous 34 m/m. Les rendements s'élèvent à 90-95 0/0.



Avec la méthylamine, en opérant exactement dans les mêmes conditions, on obtient une base qui bout vers 143-148° sous 24 m/m.

Avec la triméthylamine, on obtient une choline.

Les caractéristiques de ces bases sont les suivantes : le phénylméthylaminopropanol bouillant à 143-148° est peu soluble dans l'eau à froid, mais presque complètement insoluble à chaud, il réduit le permanganate en solution acide et le nitrate d'argent.

Le dérivé benzoylé s'obtient par les procédés habituels ; il donne avec l'acide chlorhydrique un chlorhydrate bien cristallisé ne contenant qu'un groupe benzoylé. Ce chlorhydrate fond vers 174°, son picrate vers 141°.

Posé sur la langue, le chlorhydrate provoque une sensation chaude, suivie d'une anesthésie complète et durable.

Le phényldiméthylaminopropanol bout vers 153° sous 34 m/m.

Le chlorhydrate est extrêmement hygroscopique, cristallise en prismes groupés en rosettes et se décompose vers 288°.

Le chloroaurate presque insoluble dans l'eau cristallise en longues lamelles fondant vers 126-127°.

Le picrate, en prismes allongés, fond vers 134-136°.

Le chlorhydrate du dérivé benzoylé, en beaux prismes ou en paillettes, fond vers 175°.

Le sel de mercure du dérivé benzoylé cristallise en paillettes brillantes, fond vers 141°.

Le chlorhydrate du dérivé benzoylé posé sur la langue provoque rapide l'anesthésie localisée.

Le phénylpropanol choline ou phénylhydrate de triméthylammoniumpropanol est liquide.

Son chloroaurate fond vers 125°.

Le chlorhydrate du dérivé benzoylé fond vers 174-175° ; il possède également des propriétés anesthésiques.

Indépendamment des phénylméthylaminopropanol et phényldiméthylaminopropanol décrits plus haut, on obtient par ce procédé les nouveaux produits industriels suivants :

1° Phénylchloropropène bouillant vers 108° sous 28 m/m.

2° Phénylchloropropanol bouillant vers 153° sous 28 m/m.

3° Phénylpropénol bouillant vers 150° sous 24 m/m.

4° Anisylchloropropanol bouillant vers 188° sous 25 m/m.

5° Phénylchlorobutanol bouillant vers 156° sous 32 m/m.

6° Phényltriméthylaminopropanol.

## Blanc de plomb inoffensif

Par MM. Henri Dodé et Laurent Dodé

On sait combien le blanc de céruse employé comme peinture, soit seul, soit mélangé aux matières colorantes, est dangereux à cause de ses propriétés toxiques.

Cette invention est relative à un blanc de plomb inoffensif pouvant remplacer avantageusement le blanc de céruse ordinaire dans toutes les peintures.

Le blanc de plomb dont il s'agit est obtenu de la façon suivante :

Dans un creuset de forme plate, on place cinq kilogrammes de plomb, par exemple, et l'on introduit ce creuset dans un four chauffé à une température modérée jusqu'à ce que le plomb soit oxydé complètement ; arrivé à cet état, on ajoute à l'oxyde de plomb 25 p. 100 de kaolin, de sable, de cryolithe, etc., puis on fait passer le mélange dans un creuset approprié afin de le porter à une température de 700 à 800 degrés, jusqu'à ce que l'on obtienne par la fusion du mélange, la cristallisation du plomb.

Ce mélange en fusion forme une combinaison qui est ensuite coulée dans un réfrigérant ou sur plaque.

Le produit refroidi a un aspect vitreux ; il est ensuite pilé et broyé à l'aide de machines ordinairement employées à cet effet, et on obtient ainsi un beau blanc de plomb qui est ensuite traité en vue de son emploi, de la même façon que la céruse.

Le blanc de plomb ainsi obtenu est complètement inoffensif dans toutes ces applications. En outre, les couleurs dans la composition desquelles ce blanc de plomb entrera auront l'avantage de pouvoir conserver leurs teintes primitives, ce procédé paralysant les mauvais effets de la céruse ordinaire.

## Production d'hydrosulfites secs parfaitement stables

Société BADISCHE-ANILIN et SODA-FABRIK [341.718]

La présente invention a pour objet un procédé simple et pratique pour produire des hydrosulfites secs extrêmement riches et parfaitement stables. Ce procédé consiste à chauffer d'abord les hydrosulfites avec un liquide capable d'absorber l'eau ou de l'extraire, et ensuite à les sécher. Les alcools et les cétones, l'alcool méthylique, éthylique et l'acétone en particulier, se prêtent tout particulièrement à cet emploi, bien que les alcools supérieurs, les éthers



d'acides, l'éther acétique et d'autres conviennent aussi.

Pour hâter et compléter cette déshydratation, il est bon d'ajouter, durant l'opération, une matière qui enlève l'eau d'extraction à ces liquides ou leurs vapeurs ; ce sont la chaux vive, le chlorure de calcium, la soude et la potasse caustiques, les carbonates de sodium et de potassium calcinés, le sulfate de sodium anhydre, etc.

Quant à la température à laquelle il est permis d'opérer sans risquer de décomposer les hydrosulfites encore humides ou renfermant de l'eau de cristallisation, elle est relativement élevée. En effet, mis en contact avec les liquides en question, l'hydrosulfite de potassium, décomposable à la température ambiante environ, n'est plus décomposé qu'au-dessus du point d'ébullition de l'alcool méthylique, celui de sodium vers 100° et les sels doubles de zinc plus haut encore.

En travaillant avec un liquide approprié, à une température et dans un temps bien délimités, on arrive à éliminer tout ou partie de l'humidité ou de l'eau de cristallisation sans décomposer les hydrosulfites. Les produits commerciaux qui en résultent peuvent atteindre une richesse en hydrosulfite voisine de 100 0/0 et ne se décomposent même plus à l'air, à condition d'avoir été suffisamment dépouillés d'eau. Pour le détail du procédé, le mieux est d'extraire au bouillon par un liquide dont le point d'ébullition est inférieur au point de décomposition de l'hydrosulfite et de fixer l'eau d'extraction par un déshydratant. On est libre d'opérer à des pressions au-dessus ou en dessous de la normale et d'employer dans le premier cas de l'éther ou tout autre liquide à point d'ébullition bas, et inversement de l'alcool amylique, etc. Enfin, l'extraction peut se faire par les vapeurs de ces liquides. Le produit final est séché entre 60 et 80° et placé, au besoin, sur de l'acide sulfurique.

#### EXEMPLE I

On part d'hydrosulfite de sodium solide, précipité au sel, ou au nitrite, nitrate, sulfate, acétate, carbonate de sodium, etc., puis lavé à l'alcool. 70 kgr. d'un produit renfermant 60 0/0 de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  sont extraits pendant 4-6 heures à l'alcool éthylique bouillant, en même temps que l'eau est fixée par de la chaux vive (soit de 20 à 30 kilogr. pour 50 kilogr. d'alcool). En définitive, on essore, on presse, on distille l'alcool à 70° sous pression diminuée. L'hydrosulfite recueilli ainsi est passablement sec ; on finit

de le dessécher dans le vide sur de l'acide sulfurique, on laisse refroidir puis on fait rentrer l'air.

Ce produit renferme de 96 à 98 0/0 d'hydrosulfite de sodium et supporte une exposition à l'air de quinze jours et plus sans se décomposer. L'alcool éthylique est remplaçable par de l'alcool méthylique ou de l'acétate d'éthyle et, sous pression diminuée, par de l'alcool amylique ou de mauvais goût, à une pression supérieure par de l'éther, etc.

#### EXEMPLE II

10 kgr. d'hydrosulfite de potassium solide, sous forme d'aiguilles jaunes précipitées d'une solution très concentrée par du carbonate de potassium et renfermant trois molécules d'eau de cristallisation, sont empâtés dans de l'alcool méthylique et soumis pendant une durée de 6 à 8 heures à une extraction par l'alcool méthylique dans un appareil *ad hoc*, en même temps que l'alcool méthylique (40 kgr.) abandonne son eau à de la chaux vive (de 15 à 20 kgr.) placée dans un récipient où s'opère la distillation. De jaunes qu'ils étaient, les cristaux finissent par devenir blancs ; alors on les recueille et les place dans le vide à une température de 50 ou 60°, puis enfin sur de l'acide sulfurique jusqu'à complète dessiccation. L'hydrosulfite de potassium qui passait jusque-là pour fort décomposable est obtenu par ce procédé sous la forme d'un produit sec parfaitement stable.

#### EXEMPLE III

On délaye 15 kgr. de zinc en poudre dans 25 kgr. d'eau, on fait passer rapidement de l'anhydride sulfureux entre 30 et 45°, jusqu'à consommation entière du zinc, on laisse reposer, on exprime la bouillie, lave à l'alcool ou l'acétone, et on extrait pendant quelques heures à l'alcool ou l'acétone au bouillon, en même temps que ces derniers sont déshydratés au moyen de chaux vive ou de chlorure de calcium. Le produit final est séché dans le vide entre 60 et 70°, puis enfin sur de l'acide sulfurique.

Cet hydrosulfite de zinc forme une poudre blanche très soluble dans l'eau et parfaitement stable.

Sont traités de même : les hydrosulfites doubles de zinc et de sodium, potassium et ammonium précipités des solutions zinciques par les sels de sodium, potassium et ammonium, ainsi que ceux obtenus par l'action simultanée de l'acide sulfureux, des bisulfites et du zinc en poudre ou par addition d'acide sulfurique au mélange des bisulfites et du zinc en poudre, etc.



### Procédé pour produire de l'acide formique concentré à l'aide de formiates

Par M. MAX HAMEL [341.764]

Il n'a été possible, jusqu'ici, d'obtenir de l'acide formique à peu près anhydre qu'indirectement des formiates à l'aide d'acides minéraux, et, étant donné que l'acide formique se décompose facilement en présence de l'acide sulfurique concentré, on ne pouvait opérer la transformation des formiates secs qu'avec de l'acide sulfurique concentré à 60° B<sup>e</sup>; il fallait ensuite concentrer l'acide formique dilué ainsi obtenu par une distillation répétée avec de l'acide sulfurique concentré d'après le procédé de Maquenne. On ne peut pas, pour différentes raisons, effectuer un mélange du formiate sec avec l'acide sulfurique aussi exactement que pour obtenir un bon rendement. D'autre part, par une distillation répétée avec de l'acide sulfurique à 66 degrés, on ne peut éviter de grandes pertes, que Maquenne évalue à 5 0/0 environ pour chaque distillation, mais qui, dans la pratique, sont habituellement beaucoup plus grandes.

Des expériences ont montré que l'on peut obtenir de l'acide formique très concentré directement des formiates par une seule distillation sans qu'il y ait à craindre des décompositions d'une autre nature, quelles qu'elles soient, si l'on soumet le formiate à l'action de l'acide sulfurique concentré, dès qu'il est dissous dans un liquide (par exemple l'acide acétique et l'acide formique même), qui, lors de la distillation, ne dilue pas l'acide formique.

Aussitôt que ce dissolvant a un autre point d'ébullition que l'acide formique et est entraîné, comme l'eau, avec les vapeurs d'acide formique lors de la distillation, diluant ainsi l'acide formique séparé par distillation, on peut, en maintenant la température qu'il faut, séparer par distillation l'acide formique à l'état le plus pur possible. Comme liquide ou dissolvant, c'est à l'acide formique même concentré, qu'on aura surtout recours dans la pratique parce qu'il dissout le formiate de soude, par exemple, et ne dilue pas, lors de la distillation, l'acide formique éliminé du formiate.

On effectue le procédé faisant l'objet de la présente invention par l'emploi de l'acide formique, et cela de préférence en introduisant une partie du formiate à traiter dans une quantité à peu près égale d'acide formique — que l'on pourra employer en plus ou moins grande proportion — et en y versant ensuite lentement, en laissant refroidir au besoin, la

quantité convenable d'acide sulfurique; on introduit alors à plusieurs reprises et à volonté le formiate et l'acide sulfurique alternativement, sans avoir besoin naturellement de nouvelles quantités d'acide formique. Il se précipite ainsi du sulfate neutre que l'on sépare de l'acide formique de la manière connue. L'addition d'une quantité d'acide sulfurique plus grande que celle qu'il faut pour former le sulfate neutre, qui jusqu'ici était jugée nécessaire pour certaines raisons, est donc superflue. Par conséquent, on obtient par ce procédé, même en traitant un formiate brut, immédiatement un acide exempt de chlore, techniquement parlant, dont le degré de concentration ne dépend que de celui de l'acide formique utilisé comme dissolvant et de celui de l'acide sulfurique employé.

En pratique, on emploiera le formiate de soude dans une mesure prépondérante.

Dans ce procédé, on peut, en employant par exemple de l'acide formique concentré (d'une teneur de 100 0/0 environ) comme dissolvant, en introduire 400 kilogrammes avec 100 kilogrammes à peu près de formiate de soude dans le récipient de décomposition, et ajouter ensuite, tout en remuant et empêchant une élévation de température nuisible par le refroidissement, 70 kilogrammes environ d'acide sulfurique contenant 100 0/0 de  $H^2SO^4$ ; lorsque la réaction est achevée, on ajoute de nouveau et de la même manière 100 kilogrammes de formiate de soude et 70 kilogrammes de cet acide sulfurique, et l'on continuera à en ajouter autant que le récipient en question pourra en contenir, après quoi l'on opère la distillation. Les vapeurs sont alors liquéfiées et produisent comme à l'ordinaire l'acide formique concentré voulu.

On peut prendre de cet acide formique distillé la quantité nécessaire pour une nouvelle opération, de sorte qu'il suffit pour commencer la fabrication de se procurer de l'acide formique d'une nature particulière. Toutefois, on peut aussi employer une partie du liquide de réaction assez grande pour contenir la quantité d'acide formique nécessaire pour l'opération, au lieu de l'acide formique séparé par distillation, comme dissolvant pour l'effectuer.

On peut employer l'acide sulfurique, non seulement tel quel, mais aussi sous forme de sulfate acide (comme le bisulfate de soude par exemple) d'une façon absolument identique pour le procédé décrit ici, et lors de la réaction, c'est alors la portion de l'acide sulfurique contenu dans le sulfate acide qui



excède la quantité d'acide sulfurique correspondant au sulfate neutre, et qui n'est donc présente pour ainsi dire qu'à l'état de demi-combinaison.

Dans le procédé actuel, le sulfate acide agit donc comme l'acide sulfurique concentré, dont il doit dans ce cas-ci être considéré comme un équivalent. On emploie une molécule d'acide sulfurique à demi-combiné du sulfate neutre, c'est-à-dire pour du bisulfate de soude par exemple, deux molécules de ce dernier pour chaque molécule de  $\text{H}^2\text{SO}_4$  de l'acide sulfurique à employer. On peut, d'après cela, calculer facilement la quantité de sulfate acide à employer.

La transformation en acide formique concentré et en sulfate neutre s'opère aussi très simplement, tandis que d'après les méthodes connues pour produire d'autres acides volatils, elle ne peut pas s'opérer en raison de la température élevée qu'elles nécessitent. En employant un dissolvant autre que l'acide formique, qui, lors de la distillation de cet acide rendu libre, ne le dilue pas — ainsi, par exemple, en employant de l'acide acétique — on opère absolument de la même manière.

L'acide formique concentré est déjà décomposé graduellement à une basse température et plus rapidement avec un accroissement de température, par de l'acide sulfurique concentré, en oxyde de carbone et en eau. C'est pourquoi l'on n'est jamais arrivé jusqu'ici à obtenir un acide d'une teneur d'eau de 70 0/0 directement du formiate et de l'acide sulfurique, et ce n'est même qu'en observant certaines mesures de précaution qu'on peut le fabriquer sans pertes. Le fait que, en employant de l'acide sulfurique à 66° Bé ou à un plus grand degré de concentration, on peut empêcher une décomposition de l'acide formique, était donc tout indiqué, d'autant plus que lors du mélange du formiate avec l'acide sulfurique, il y a un très grand accroissement de température qui entraîne habituellement une forte décomposition ; or, un résultat aussi imprévu que des plus importants au point de vue technique, que l'on obtient par le procédé actuel, est que l'on peut produire de suite, à l'aide du formiate et de l'acide sulfurique concentré, de l'acide formique d'une teneur de 100 0/0 sans qu'il survienne la moindre décomposition, qui autrement est inévitable.

### **Obtention de corps industriels nouveaux (alcools et leurs dérivés) et procédé général de préparation d'alcools primaires.**

Par MM. LOUIS BOUVEAULT et GUSTAVE BLANC [338.895]

Les méthodes générales jusqu'ici employées pour la préparation des alcools primaires ne sont pas susceptibles d'application pratique soit à cause de l'insuffisance des rendements, soit à cause de la rareté ou du prix de revient élevé des matériaux servant de point de départ.

Nous avons trouvé une nouvelle méthode simple et pratique qui permet d'obtenir d'une façon régulière et avec des rendements très satisfaisants, les alcools primaire à fonction simple et à fonction complexe. Cette méthode consiste essentiellement dans la transformation du groupement carboxyle  $\text{R-COOH}$  en groupement alcool  $\text{R-CH}^2\text{OH}$  par réduction de l'éther correspondant  $\text{R-COOX}$  au moyen du sodium et de l'alcool absolu.

Cette transformation de la fonction acide en fonction alcool avait déjà été réalisée soit par réduction des chlorures ou anhydrides d'acides par l'amalgame de sodium ou par le couple zinc-cuivre (Wurtz, Friedel), soit par réduction des lactones au moyen de l'amalgame de sodium (Kiliani, Fischer) ; mais les rendements sont généralement assez mauvais et l'alcool obtenu est toujours mélangé de produits intermédiaires : Aldéhyde, Ether-sel, etc.

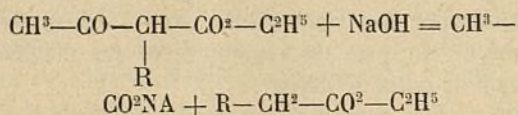
La nouveauté de notre méthode consiste en ce que les éthers-sels dont on n'avait pas soupçonné jusqu'ici la réductibilité, sont réduits en alcools correspondants par l'emploi du sodium en présence d'alcool absolu ; les conditions de la réaction peuvent varier suivant les cas, et l'exemple que nous donnons plus loin doit être considéré comme un mode opératoire et non comme une règle absolue.

Tandis que notre méthode s'applique avec succès à tous les éthers-sels des acides aliphatiques et des acides hydroaromatiques, elle ne s'est pas jusqu'ici appliquée indifféremment à tous les acides aromatiques. Les éthers des acides à carboxyle non fixé sur le noyau aromatique paraissent seuls susceptibles d'être réduits par notre méthode.

Les éthers de l'acide benzoïque et de ses homologues substitués sur le noyau semblent au contraire faire exception et c'est un point que nous nous proposons de vérifier plus amplement ; il en est de même également pour certains éthers d'acides bibasiques capables de donner des dérivés sodés ou des produits de condensation.



Il semble qu'on puisse dire d'une façon générale que le fait de donner un dérivé sodé permet à l'éther-sel d'échapper à la réaction de réduction ; nous verrons cependant plus loin que les éthers acétylacétiques monosubstitués n'échappent pas à la réaction, mais cela tient probablement à ce que dans les conditions de la réaction l'éther acétylacétique est facilement disloqué



et, dans ce cas, c'est en effet toujours l'alcool  $\text{RCH}^2-\text{CH}^2\text{OH}$  qu'on obtient ; d'ailleurs, la réduction des éthers acétylacétiques disubstitués s'effectue bien mieux ; l'équation est semblable.

La présence de petites quantités d'eau joue également un rôle désastreux au point de vue du rendement ; c'est probablement parce qu'une partie de l'éther-sel est alors saponifié et échappe par là même à la réaction ; c'est pourquoi il est absolument important, pour obtenir des rendements satisfaisants, d'employer l'alcool parfaitement absolu et des éthers-sels bien privés de toute trace d'humidité.

Nous citons à titre d'exemple le mode opératoire que l'on peut employer dans la plupart des cas.

#### EXEMPLE.

Dans un ballon maintenu sur un valet et surmonté à la fois d'un fort réfrigérant et d'un tube à brome, on introduit six atomes de sodium en gros morceaux ; on fait alors tomber par le tube à brome une molécule de l'éther de l'acide à réduire mélangé de trois à quatre fois son poids d'alcool absolu (on peut remplacer l'alcool éthylique par ses homologues). On règle l'écoulement du liquide de façon à produire une réaction énergique en évitant toutefois l'engorgement du réfrigérant. Quand tout le liquide s'est écoulé on achève la réaction en chauffant pendant plusieurs heures au bain-marie, ou au bain de chlorure de calcium ; si, à ce moment, le sodium n'est pas encore entièrement disparu on ajoute encore un peu d'alcool.

Finalement, on laisse refroidir, on ajoute un peu d'eau ou d'alcool faible provenant d'une opération antérieure et on distille pour recueillir la majeure partie de l'alcool éthylique qu'on transforme ultérieurement en alcool absolu. Cet alcool éthylique entraîne quelquefois l'alcool cherché et il faut alors fractionner rigoureusement.

Le liquide alcalin résiduel contient l'acide initial à l'état de sel de soude et l'alcool correspondant à cet

acide. Pour isoler cet alcool on peut entraîner à la vapeur d'eau. Toutefois, dans le cas où l'alcool est assez soluble dans l'eau ou dans la soude, on peut aussi neutraliser exactement la liqueur et épuiser avec un solvant approprié.

Cet isolement de l'alcool ainsi obtenu rentre du reste dans le domaine de la chimie courante et il n'est pas nécessaire que nous nous y arrêtions plus spécialement ici.

Nous donnons ci-dessous la liste des alcools simples ou complexes obtenus jusqu'ici par nous en employant ce procédé.

Parmi les alcools ainsi obtenus par nous, les uns sont nouveaux ou fournissent des dérivés (éthers ou autres) qui sont des corps nouveaux et nous les revendiquons comme tels ; les autres, au contraire, ont déjà été décrits : nous les avons cités les uns et les autres comme caractéristiques des résultats que l'on peut obtenir en appliquant notre méthode à divers composés.

Cette énumération de corps n'est donc pas limitative mais indicative des corps auxquels peut conduire notre procédé.

#### ALCOOLS A FONCTION SIMPLE

**ALCOOLS SÉRIE GRASSE.** — *L'alcool Butylique normal*  $\text{CH}^3-\text{CH}^2-\text{CH}^2-\text{CH}^2-\text{OH}$  obtenu par réduction de l'éther butyrique absolu, bout à  $116^\circ$  sa phényluréthane fond à  $57^\circ$ .

*L'alcool Amylique normal*  $\text{CH}^3-\text{CH}^2-\text{CH}^2-\text{CH}^2-\text{CH}^2-\text{OH}$  obtenu par réduction du n. propylacétylacétate d'éthyle ou de l'éther valérique normal bout à  $138-139^\circ$ .

*L'alcool Hexylique normal*  $\text{CH}^3(\text{CH}^2)^4-\text{CH}^2\text{OH}$  obtenu par réduction de l'éther caproïque normal bout vers  $156^\circ$ .

*L'alcool Iso - Hexylique méthyl 4 pentanol 1*  $\text{CH}^3 \begin{array}{l} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \end{array} \text{CH}-\text{CH}^2-\text{CH}^2-\text{CH}^2\text{OH}$  obtenu par réduction de l'isobutylacétylacétate d'éthyle ou de l'éther isocaproïque bout à  $160-165^\circ$ .

*L'alcool Iso - Hexylique méthyl 2 pentanol 1*  $\text{CH}^3 \begin{array}{l} \text{CH} \\ \text{CH}^3 \end{array} \text{CH}-\text{CH}^2\text{OH}$  obtenu par réduction de l'éther méthylpropylacétylacétique bout à  $146-148^\circ$ .

*L'alcool Octylique normal*  $\text{CH}^3(\text{CH}^2)^6-\text{CH}^2\text{OH}$  obtenu par réduction de l'éther caprylique (octanoïque) bout à  $96^\circ$  sous 17 mm.

Son éther oxyde méthylique  $\text{C}^2\text{H}^{17}-\text{O}-\text{CH}^3$  bout à  $75^\circ$  sous 20 mm.

Son éther acétique bout à  $98^\circ$  sous 15 mm.



Son éther butyrique bout à 242-244°.

Son éther valérique bout à 250-251°.

Sa phényluréthane fond à 94°

L'alcool nonylique normal  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)^7\text{CH}_2\text{OH}$  obtenu par réduction de l'éther pèlargonique bout à 209-210° à la pression ordinaire (211-212 dans la vapeur).

Le formiate bout vers 100° sous 10 mm.

L'acétate bout à 110° sous 8 mm.

Le butyrate à 134-137° sous 14 mm.

Le valérate à 142-146° sous 12 mm.

L'alcool Décylrique normal (Dékanol<sup>1</sup>)  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)^8\text{CH}_2\text{OH}$  obtenu par réduction de l'éther caprinique (Dékanoïque) bout à 120° sous 12 mm.

L'alcool Iso-Décylrique (méthyl<sup>13</sup> Nonanol<sup>1</sup>)  $\text{C}^6\text{H}^{13}\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  obtenu en réduisant par 9 atomes de sodium l'éther  $\beta$ - $\beta$ -hexylméthylacrylique (méthyl<sup>13</sup> Nonénoïque) bout à 111-116° sous 14 mm.

L'alcool Dodécylrique normal (Dodékanol<sup>1</sup>)  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)^{10}\text{CH}_2\text{OH}$  obtenu par réduction de l'éther laurique bout à 255-259° sous 760.

Son éther acétique bout à 140° sous 10 mm.

Son éther butyrique bout à 162-164° sous 10 mm.

Son éther valérique bout à 170° sous 10 mm.

L'alcool Myristique (Trétradécanol<sup>1</sup>)  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)^{12}\text{CH}_2\text{OH}$  obtenu par réduction du myristate de méthyle fond à 38° et bout à 160° sous 10 mm.

ALCOOLS NON SATURÉS. — Tandis que les acides non saturés à liaison éthylénique en  $\alpha$   $\beta$  étudiés par nous jusqu'ici sont réduits par notre procédé en alcools saturés correspondants, ceux dont la liaison éthylénique est plus éloignée sont transformés en alcools non saturés.

C'est ainsi que nous avons préparé les alcools nouveaux suivants :

Le Pentène 4.ol I  $\text{CH}_2=\text{CH}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  obtenu par réduction de l'éther allylacétique ou de l'éther allylacétylacétique, il bout à 142°.

Le Diméthyl 3,7 Octène 6.ol I  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)\text{C}=\text{CH}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  préparé par réduction de l'éther diméthyl 3,7. octène 6 oïque 1 ; cet alcool est inactif et bout vers 116° sous 14 mm.

L'Undécylène 10.ol I. obtenu par réduction de l'éther undécylénique bout vers 150-152° sous 30 mm.

L'alcool Oléique obtenu par réduction de l'éther oléique bout vers 207° sous 13 mm.

#### ALCOOLS HYDRO AROMATIQUES OU TERPENIQUES

L'alcool hexahydrobenzylique (Cyclo-Hexane-mé-

thylol)  $\text{CH}_2\begin{matrix} \diagup \text{CH}_2\text{CH}_2 \\ \diagdown \text{CH}_2\text{CH}_2 \end{matrix}\text{CH}\text{CH}_2\text{OH}$  obtenu par réduction de l'éther hexahydrobenzoïque bout à 82° sous 11 mm. et sa phényluréthane fond vers 82°.

L'alcool Campholénique obtenu par réduction de l'éther campholénique bout à 211-213° sous 760 mm. densité à 0° 1,1593 Son éther acétique bout à 135-136° sous 21 mm. ; son éther butyrique bout à 257-259° ; l'oxyde  $\text{C}^{10}\text{H}^{18}\text{O}$  bout à 177-179° 0,9303.  $\alpha_D = 1,46071$ .

L'alcool Campholique obtenu par réduction du campholate d'éthyle fond à 60° et bout à 213° sous 760 mm.

ALCOOLS AROMATIQUES. — L'alcool phényléthylrique (Phényl<sup>2</sup> éthanol<sup>1</sup>)  $\text{C}^6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  obtenu par réduction de l'éther phényléthanoïque bout à 214-216° sous 760 mm. (non corrigé) et vers 98-100° sous 12 mm.

Son éther formique bout vers 96-97° sous 12 mm.

Son éther acétique bout vers 107-109° sous 12 mm.

Son éther butyrique bout vers 130-132° sous 12 mm.

Son éther valérique bout vers 134-138° sous 10 mm.

L'alcool phénylpropylique (phényl<sup>3</sup> propanol<sup>1</sup>)  $\text{C}^6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  obtenu soit par réduction du Benzy-lacétylacétate d'éthyle soit par réduction du Cinnamate d'éthyle (8 atomes de sodium) bout à 120° sous 12 mm.

Son éther formique bout vers 117° sous 12 mm.

Son éther acétique bout vers 127-128° sous 12 mm.

Son éther butyrique bout à 151-155° sous 16 mm.

Son éther valérique bout à 159-161° sous 18 mm.

L'alcool paraméthoxy phényléthylrique  $\text{CH}_3\text{C}^6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  obtenu par réduction de l'éther paraméthoxy-phénylacétique fond vers 22-23° et bout à 264-266° sous 760 mm. et vers 145° sous 11 mm.

Son éther acétique bout vers 155-157° sous 11 mm.

#### ALCOOLS A FONCTION COMPLEXE

Le 2,2 diméthyl Butanediol 1,4 obtenu par réduction de l' $\alpha$  diméthylsuccinate d'éthyle bout à 123° sous 10 mm.

Le 2,2 diméthyl pentane diol, 1,5 obtenu par réduction de l' $\alpha$  diméthylglutarate d'éthyle bout à 130° sous 12 mm.

L'Hexane diol, 1,6 fourni dans la réduction de l'adipate de méthyle fond à 40° et bout à 151° sous 12 mm.

Le 2 Méthyl Hexane diol, 1,6 obtenu par réduction



du  $\beta$ -méthyladipate de méthyle bout à 160-165° sous 15 mm.

*L'octane diol. 1.8* obtenu par réduction de l'éther subérique fond vers 63° et bout vers 172° sous 20 mm.

*Le Décane diol. 1.10* préparé par réduction de l'éther sébacique fond à 71° et bout vers 179° sous 11 mm.

*Le Phenylglycol* préparé par réduction de l'éther mendelique mais avec de faibles rendements. Il bout vers 270° et fond à 67°.

Les alcools obtenus par notre méthode sont susceptibles d'application industrielle parce qu'ils peuvent être utilisés soit directement ou à l'état d'éther en parfumerie, confiserie, distillerie et industries similaires, soit comme matières premières pour la préparation de corps (aldéhydes, dérivés halogénés, etc.) intéressant diverses industries.

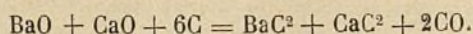
### Procédé de préparation des minerais barytiques en vue de la production d'un carbure double de baryum et de calcium.

Par M. Jean CARTIER

Le carbonate de baryte ou withérite, la barytocalcite et l'alstonite sont pris à leur état naturel et soumis à l'action d'une décomposition chimique dans un four à réverbère spécial.

La cuisson est poussée à une température élevée afin d'éliminer l'eau contenue dans les minerais et de chasser l'acide carbonique en combinaison qui serait un facteur nuisible pour les mélanges que nécessiteront les préparations suivantes :

Les oxydes de baryum et de calcium résultant de l'opération sont mélangés avec du charbon : coke ou anthracite. Ce mélange est soumis à la haute température du four électrique. L'oxyde de baryum et l'oxyde de calcium entrent en fusion et se volatilisent : le baryum et le calcium métallique s'unissent au carbone pour former un carbure double de baryum et le calcium  $BaCaC^4$  tandis que l'oxygène de l'oxyde de baryum et de calcium se combine avec une autre partie de charbon pour donner lieu à la production de l'oxyde de carbone. La formule suivante représente la réaction :

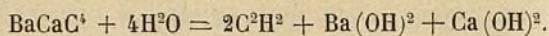


Le carbure ainsi préparé se laisse casser aisément et se décompose au contact de l'eau à la température ordinaire. Cette dissociation donne lieu à la produc-

tion d'hydrogènes carbonés gazeux pouvant être utilisés pour l'éclairage.

Le résidu est formé d'oxyde de baryum et d'oxyde de calcium pouvant être de nouveau mis en œuvre pour la préparation d'un carbure double de baryum et de calcium.

L'équation suivante indique la réaction :



### Procédé de fabrication des formiates

Par RUDOLPH KOEPP et Co [342.168]

La synthèse des formiates à partir de l'oxyde de carbone, par les procédés usités jusqu'ici, est longue et coûteuse (Merz et Tibiriça, Rapports de la Société allemande de chimie, XIII, 23). Dans le cas le plus favorable, il a fallu six heures pour la produire avec de la chaux sodée (Goldschmidt, brevet allemand n° 86.449).

Des expériences répétées ont permis, par une simple modification, d'améliorer à tel point le procédé que cette réaction si lente est activée d'une façon imprévue. Tandis que l'on cherchait jusqu'à présent à atteindre ce but par une concentration aussi grande que possible du corps absorbant (alcali solide) (Berthelot, *Annales de chimie et de physique*, série 3, tome 61 ; série 3, tome 46, p. 480, et encore *Les carbures d'hydrogène*, tome 1, 1901, page 224), les inventeurs ont pu démontrer qu'au contraire une diminution de concentration, c'est-à-dire la présence de l'eau en assez grande quantité, est une condition essentielle pour la formation rapide des formiates. L'explication de cette intéressante remarque se trouve dans la propriété insolite de l'oxyde de carbone de se dissoudre dans l'eau en proportions croissant avec l'élévation de température, d'où formation intermédiaire d'acide formique libre en dissolution (Gérard Just, *Journal de chimie physique*, tome 37, page 342). Cet acide formique instable se combine immédiatement avec les hydrates alcalins en dissolution. Dans le présent procédé on peut remplacer l'hydrate alcalin par des hydrates alcalino-terreux, et aussi bien par tous les composés alcalins ou alcalino terreux, dans lesquels ces bases sont unies à des acides plus faibles que l'acide formique, par exemple les carbonates, les sulfides ou les silicates. On peut également déplacer indirectement des acides plus forts, comme par exemple l'acide sulfurique, en faisant agir le sulfate de soude en présence de chaux vive.

La rapidité de la réaction croît proportionnelle-



ment à la température, tandis que la concentration n'exerce pas une grande influence, pourvu qu'il y ait une assez grande quantité d'eau en jeu. Par suite, il faut naturellement que l'eau ne puisse pas s'évaporer pendant l'opération. Il faut la retenir et, par conséquent, opérer en vase clos, la pression la plus faible régnant dans ce vase étant donnée par la concentration et la température. Il faut, en outre, pour activer l'opération, produire un contact intime entre le liquide et le gaz. Ce contact peut être réalisé d'une façon simple par tous les procédés dont dispose la technique. On peut, par exemple, pulvériser le liquide par des agitateurs mécaniques ou des tuyères, ou bien le diviser en nappes minces, et en outre insuffler le gaz en jets très divisés.

*Exemple 1.* — Dans un vase clos, à la température de 200°, on fait couler sur du coke une lessive de soude à 40° B°, et on y insuffle, par la partie inférieure, pendant environ trois quarts d'heure, de l'oxyde de carbone chauffé. La réaction est alors complètement terminée. La solution de formiate produite peut être employée telle quelle ou être traitée pour l'obtention du formiate solide.

*Exemple 2.* — On traite une lessive de soude à 15° B° de la même façon que dans l'exemple 1, et avec le même résultat. On obtient naturellement une solution de formiate plus étendue dont on a besoin pour différentes applications.

*Exemple 3.* — Dans un vase clos, à la température de 220° on fait couler sur du coke une solution de carbonate de soude à 30° B°, et on y envoie pendant deux heures de l'oxyde de carbone chauffé. L'acide formique, qui se forme par réaction intermédiaire, déplace l'acide carbonique du carbonate; on laisse de temps en temps sortir cet acide carbonique en soulevant une soupape d'échappement, convenablement disposée.

*Exemple 4.* — Dans un vase clos, muni d'un agitateur et à la température de 220°, on agite énergiquement un lait de chaux à 10° B°, et par la partie inférieure on insuffle, pendant environ trois heures, à travers des tuyères, de l'oxyde de carbone chaud à l'état très divisé. Le formiate de chaux obtenu peut avantageusement être traité pour en tirer l'acide formique.

*Exemple 5.* — Dans un vase clos muni d'un agitateur et à la température de 220°, on agite énergiquement une solution de sulfate de soude à 20° B° avec une quantité équivalente de chaux vive et, par en dessous, pendant trois heures, on insuffle par des tuyères de l'oxyde de carbone chauffé et très divisé.

Il se forme d'une part une solution de formiate de soude, et, d'autre part, du sulfate de chaux en suspension qui peut être séparé facilement par filtration.

Si l'on emploie l'oxyde de carbone non pas pur, mais mélangé à d'autres gaz, on laissera constamment échapper ces derniers pendant l'opération à travers une soupape convenable.

Avec les terres alcalines ou les carbonates, l'opération est un peu plus lente, à moins que l'on n'élève la température en conséquence. Cela ne présente aucun inconvénient, car même à 250°, avec l'emploi de l'eau décrit ci-dessus, il ne se produit aucune dissociation.

Le présent procédé présente, sur ceux déjà connus, les avantages suivants :

1° La réaction se produit avec une très grande rapidité et avec le rendement théorique, car il n'y a aucune dissociation.

2° Tandis que dans les anciens procédés, qui écartaient d'une façon absolue l'eau de la réaction, il était nécessaire de dessécher la base, de la broyer et de la mélanger à une grande quantité d'un corps inerte; dans le présent procédé toutes ces manipulations longues et coûteuses disparaissent.

3° Le chauffage difficile d'une poudre mauvaise conductrice de la chaleur, presque impossible à réaliser en grandes masses dans une exploitation industrielle, est remplacé par le chauffage facile d'un liquide.

4° Ainsi qu'il est dit ci-dessus, ce procédé rend impossible la surchauffe et la dissociation du formiate produit.

5° Le produit final n'a pas besoin, comme dans les anciens procédés, d'être extrait par lavages.

6° Enfin, ce produit ne contient aucune impureté provenant de matières inertes ajoutées.

#### **Appareil tubulaire pour la solidification et le moulage continus par refroidissement des savons, bougies, huiles, corps gras, cires, chocolats et tous corps en général,**

Par MOREL [342 428]

Le but de la présente invention est, après avoir introduit le corps à solidifier par une extrémité d'un tube, de l'obtenir solidifié et moulé à sa sortie par l'autre extrémité.

L'appareil se compose principalement d'un ou plusieurs tubes (semblables ou différents de formes,



mais ayant toujours même fonction), d'un récipient refroidisseur, d'un récipient dit d'entrée, de dispositifs de fermeture du tube à ses deux extrémités, enfin dans certains cas d'un autre récipient dit de sortie. Le tout formé de matériaux variables selon les cas.

On va examiner ci-dessous chacun de ces organes pris individuellement.

Chaque tube est de forme et de dimensions intérieures variables selon la forme et les dimensions à donner au corps une fois solidifié et moulé par refroidissement, et d'une longueur variant également avec la nature du corps à solidifier. Dans la plupart des cas et selon la nature du corps à solidifier et à mouler, les parois intérieures du tube seront rendues glissantes, afin de diminuer l'adhérence aux parois, par l'un des procédés déjà connus et variant selon les cas (vernis, émail, nickel, corps gras, etc.). Le tube peut être ouvert ou fermé à volonté à ses deux extrémités.

I. *Récipient d'entrée.* — A l'une des extrémités de ce tube et communiquant directement ou indirectement avec lui, se trouve un récipient, dit récipient d'entrée, destiné à contenir le corps à solidifier par refroidissement, ou à alimenter le tube d'une manière continue. Ce récipient peut selon les cas être ouvert ou se fermant hermétiquement. Dans ce dernier cas, il peut être muni de tuyaux et soupapes destinés à amener le corps à solidifier et l'on peut, au besoin, en se servant d'un des procédés déjà connus augmenter la pression à l'intérieur du récipient et à l'intérieur du tube.

II. *Dispositifs de fermeture.* — A chaque extrémité du tube se trouvent ajustés des dispositifs différents: du côté de l'entrée on place un des modes quelconques de fermeture déjà connus (robinet, bouchon, etc.) permettant l'introduction plus ou moins rapide du corps à solidifier dans le tube, mais permettant également de fermer hermétiquement le tube, à volonté.

Du côté de la sortie du tube on ne peut ajuster qu'un dispositif, qui permette non seulement de fermer hermétiquement le tube, mais encore de l'ouvrir complètement afin de laisser passer le corps une fois solidifié. Ce peut être l'un quelconque des dispositifs déjà connus, de préférence une plaque mobile coulissant dans deux rainures et animée d'un mouvement de va-et-vient que l'on peut commander à volonté.

III. *Récipient de sortie.* — A la sortie du tube, on peut, le cas échéant, ajuster un autre récipient, dit réci-

pient de sortie, communiquant directement ou indirectement avec une machine à faire le vide afin de pouvoir faire le vide à volonté, dans le récipient et dans le tube.

IV. *Récipient refroidisseur.* — Autour du tube est disposé un récipient, dit récipient refroidisseur, de forme quelconque, formant manchon sur une partie plus ou moins longue du tube et destiné à contenir le corps refroidisseur de nature variable (air, gaz de toutes sortes, liquides de toutes sortes, mélanges réfrigérants, etc.) selon les températures que l'on juge nécessaires d'obtenir et qui peuvent varier selon la nature, la composition et le mode de fabrication des corps à solidifier et à mouler. Ce récipient peut être divisé en plusieurs compartiments communiquants ou indépendants et à températures diverses afin de régler le cas échéant et au mieux, le refroidissement du corps à solidifier, et d'obtenir la bonne marche de l'opération.

Naturellement tous les récipients (entrée, sortie, refroidisseur) peuvent servir pour plusieurs tubes en même temps.

L'ensemble de l'appareil peut être placé dans une position quelconque, verticalement, obliquement ou parallèlement au sol selon les conditions les plus favorables à chaque cas particulier.

*Fonctionnement.* — Après avoir réglé convenablement la ou les températures à l'intérieur du récipient refroidisseur, et après avoir introduit le corps à solidifier dans le récipient d'entrée on le fait passer dans le tube en ouvrant le dispositif d'entrée du tube, l'extrémité opposée étant fermée par le dispositif de sortie (Dans la plupart des cas il est bon, auparavant, de faire le vide dans le tube afin d'éviter que des bulles d'air ne soient emprisonnées dans la masse lors de la solidification). Lorsque par l'abaissement de température le corps s'est solidifié, on ouvre complètement le dispositif fermant la sortie du tube et l'on obtient alors le corps solidifié par l'un des procédés déjà connus et en particulier par l'un des trois moyens suivants ou par leur combinaison entre eux ou avec d'autres :

1° Par la force de la pesanteur en mettant l'extrémité de sortie du tube à un niveau inférieur à l'extrémité d'entrée.

2° Par aspiration en faisant le vide dans le récipient de sortie et dans le tube et en aspirant par suite le corps solidifié.

3° En augmentant la pression dans le tube du côté de l'entrée, ou dans le récipient d'entrée de façon à



pousser vers la sortie la colonne intérieure du corps solidifié ou à solidifier.

Le corps sort alors à l'état solide et moulé selon la forme intérieure du tube. On coupe alors à la longueur voulue à l'aide d'un des moyens appropriés à la nature du corps. Au cas où le dispositif adopté pour la fermeture de sortie du tube serait la plaque coulissante préconisée plus haut, il suffit de l'aiguiser afin de trancher le corps en revenant à la position de fermeture.

Le corps coupé et le tube fermé à nouveau vers la sortie on attend qu'une longueur suffisante du corps soit solidifiée à nouveau et l'on recommence l'opération ci-dessus. Ainsi de suite jusqu'à l'épuisement complet du corps à solidifier et à mouler, l'opération a lieu d'une manière continue.

### Procédé de traitement de l'alfa vert pour l'extraction de la cellulose

Par MM. LOUIS PIERRE BOUBY et AUGUSTE DEISS [341.930]

L'invention consiste dans un procédé nouveau permettant le traitement de l'alfa ou du sparte à l'état, vert c'est-à-dire non encore desséché, en vue de l'extraction directe, par les lessives alcalines, de la cellulose, de façon à la rendre propre à la fabrication du papier ou à tous autres usages industriels et permettant en même temps, l'utilisation des autres matières constitutives de la plante (chlorophylle, matières grasses, pectiques, gommeuses, etc.) par leur transformation en savon. Contrairement aux méthodes actuelles qui ne traitent l'alfa ou le sparte qu'à l'état complet de dessiccation, ce procédé repose entièrement sur le traitement de ces plantes à l'état vert ou frais.

La plante, après avoir subi un triage permettant d'éliminer les corps étrangers, est soumise à un traitement mécanique qui, tout en procédant à un premier défibrage, facilite l'action de la solution alcaline.

La densité de cette solution varie suivant que l'on emploie soit la potasse ou la soude caustiques, soit leurs carbonates.

L'alfa ou sparte à la sortie des appareils défibreurs est placé dans des cuves à l'air libre et immergé dans environ cinq fois son poids de solution.

Suivant l'âge de la plante ou son état de fraîcheur le séjour dans le bain sera plus ou moins prolongé. Seule la pratique peut déterminer exactement le temps nécessaire au traitement alcalin.

Ce traitement l'alcalin peut être fait indifférem-

ment à froid ou à chaud; cependant, il a été constaté qu'une certaine élévation de température du bain, surtout en hiver, faciliterait l'extraction des matières grasses.

A sa sortie du bain et après avoir été débarrassé par des lavages à l'eau pure de toutes impuretés la cellulose subit diverses les opérations de blanchiment et de raffinage par les procédés usuels.

Les bains alcalins, ayant servi au traitement, sont décantés. Le dépôt renferme principalement, outre la matière grasse à l'état de saponification partielle, les matières pectiques précipitées, de la chlorophylle, etc.

C'est ce dépôt qui est utilisé à la fabrication, par les méthodes ordinaires, d'un savon d'un beau vert.

### Fabrication de la soude caustique des sels de soude et de l'acide chlorhydrique.

Par M. CHARLES GIRARD [338.901]

La présente invention a pour objet un procédé de préparation de la soude caustique des sels de soude et de l'acide chlorhydrique qui comporte diverses opérations qui vont être successivement examinées.

I.—Tout d'abord on obtient le sulfate de soude par le procédé classique. Le chlorure de sodium sel marin est décomposé de préférence dans un des fours mécaniques actuellement en usage (fours Jones et Wolst ou Mac-Tear, etc.) par l'acide sulfurique.

Les vapeurs d'acide chlorhydrique mélangées au gaz de la combustion, sont condensées dans l'eau, soit dans des tours, soit dans des touries refroidies.

On pourra également fabriquer le sulfate de soude en dirigeant directement les vapeurs d'acide sulfurique anhydre sur une bouillie de cristaux de sel marin et d'eau.

L'acide chlorhydrique sera employé à la fabrication des hypochlorites, chlorures, etc.

II.—Ceci fait, la soude est obtenue par l'un des procédés suivants :

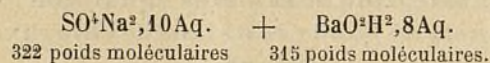
a) Le sulfate de soude sortant du four est titré pour déterminer exactement sa teneur en acide sulfurique, dissous dans l'eau, chaude puis traité par une solution également chaude d'hydrate de baryte dans l'eau. Il se forme un précipité de sulfate de baryte et il reste dans la liqueur une solution de soude caustique. L'hydrate de baryte doit être employé en très léger excès afin d'être certain de la décomposition complète du sulfate de soude.



On obtient ainsi, suivant les proportions d'eau employées, des lessives de soude plus ou moins concentrées. Ces solutions sont évaporées et fondues; elles peuvent, bien entendu, être livrées directement à la consommation à l'état de lessive et suivant concentration.

b) On peut encore obtenir une solution de soude concentrée. — et c'est là un procédé dont l'originalité mérite d'être soulignée — par le simple mélange et le contact peu prolongé de la baryte hydratée — notamment la baryte industrielle à 8 molécules d'eau — et du sulfate de soude cristallisé — notamment le sulfate de soude du commerce à 10 molécules d'eau — l'eau de cristallisation étant suffisante pour déterminer la réaction.

La réaction, en supposant les deux corps hydratés comme ci-dessus indiqué, est la suivante :



Il suffit de mettre en présence et de broyer pendant 2 heures environ les deux corps solides dans la proportion des poids moléculaires pour voir au bout de quelques instants le mélange s'humidifier d'abord et donner enfin une solution laiteuse qui laisse facilement déposer le sulfate de baryte et qui peut par conséquent être décantée sans difficultés.

La réaction est absolument intégrale; il ne reste pas trace de sulfate de soude non décomposé dans la solution de la soude.

Le sulfate de baryte est séparé des lessives de soude dans tous les cas, d'abord par décantation, puis par essorage ou au filtre-pressé.

Il sera lavé à l'eau avant de rentrer en fabrication pour être transformé à nouveau en sulfure de baryum etc., comme il sera expliqué plus loin.

La réaction de l'hydrate de baryte sur le sulfate de soude se fait très bien à froid, elle est activée par la chaleur.

III. — Pour carbonater les lessives de soude caustique obtenues par les procédés ci-dessus, on peut employer les appareils qui servent actuellement pour le même but dans les procédés, dit Solvay, ou ceux de MM. Boulouvard ou de MM. Pechiney et Cie.

Si l'on va jusqu'au bicarbonate, on ramènera ce dernier par la calcination à l'état de carbonate, mais on peut s'arrêter directement au carbonate neutre. Le gaz provenant de la calcination du bicarbonate de soude servira ultérieurement à une nouvelle opération ainsi que l'acide carbonique résultant de la transformation du sulfate de baryte en sulfure, au-

quel s'ajoutera celui produit par la combustion des matériaux de chauffage des fours.

IV. — Il convient maintenant d'indiquer les moyens à l'aide desquels le sulfate de baryte est transformé en hydrate.

Le sulfate de baryte est chauffé avec le charbon dans des appareils continus, au rouge et transformé en sulfure de baryum. Puis ce sulfure est traité par l'un des procédés suivants :

a) Le sulfure de baryum est dissous dans l'eau chaude et la solution saturée est électrolysée dans un électrolyseur muni d'un diaphragme. On obtient de l'hydrate, de baryte du soufre et de l'hydrogène.

L'anode peut être en platine, en fer nickel, etc.

b) La baryte hydratée peut s'obtenir dans de bien meilleures conditions, au four électrique, en fondant un mélange de sulfure de baryum, de charbon et d'un oxyde métallique, ce qui permet d'obtenir un mélange de carbure de baryum, qui, décomposé par l'eau, donne de l'acétylène et de l'hydrate de baryte, et d'un sulfure métallique qui reste insoluble. Ce sulfure calciné laisse dégager l'anhydride sulfureux qui sera facilement transformé en acide sulfurique lequel servira ainsi à traiter le sel marin en vue de l'obtention du sulfate de soude et de l'acide chlorhydrique.

Si l'on part du carbonate de baryte, on devra passer par le four électrique pour avoir la baryte anhydre ou décomposer au rouge vif le carbonate de baryte en présence de la chaux et du charbon dans un courant de vapeur d'eau.

Ces diverses opérations constituent donc un cycle parfait.

### Procédé de fabrication du chlorostyrolène

Par M. Maurice DINESMANN [338.904]

Il a été démontré par Combes (Bulletins de la Société chimique de Paris, 41.382) que la benzine traitée par du chlorure d'aluminium anhydre et du chlorure d'aluminium anhydre donne le chlorhydrate de l'aldéhyde phényldichloroacétique de la formule  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}_2\text{COH}$ . HCl sous forme d'une huile.

L'étude approfondie de cette huile m'a amené à découvrir qu'elle est composée de deux corps isomères, l'un huileux et l'autre cristallisé et que chacun de ces corps traité par du zinc en poudre en présence d'acide fournit le même 1<sup>er</sup> — chlorostyrolène  $\text{C}_6\text{H}_5\text{HC}=\text{GHCl}$ .

On obtient des homologues du chlorostyrolène en remplaçant la benzine par ses homologues.



Ainsi, en traitant par exemple le toluène par du chloral anhydre et du chlorure d'aluminium anhydre, on obtient un produit qui traité par du zinc en poudre en présence d'acide, fournit le méthylchlorostyrolène.

Le chlorostyrolène et ses homologues sont destinés pour la parfumerie ou pour servir de matières premières pour la fabrication des parfums.

Ayant ainsi exposé l'objet de mon invention, je vais donner ci dessous dans un exemple une description détaillée de mon procédé.

On mélange 2.000 grammes de benzine avec 400 grammes de chloral anhydre et on ajoute pendant 2 à 3 heures, par petites portions, 80 grammes de chlorure d'aluminium anhydre en agitant le liquide et en réglant l'introduction du chlorure d'aluminium de façon à ne pas laisser le liquide s'échauffer au-dessus de 30 à 35 degrés. Le lendemain on lave le produit de la réaction avec de l'eau, on le sèche avec du chlorure de calcium, et on distille la benzine. Le résidu, environ 600 grammes, qui est composé principalement du chlorhydrate de l'aldéhyde phényldichloroacétique brut, est introduit, sans purification préalable, dans un mélange refroidi de 2.500 grammes d'eau et de 500 grammes d'acide sulfurique à 66° B° ; et on ajoute en petites portions pendant une à deux heures, en agitant énergiquement, 500 grammes de zinc en poudre en refroidissant le liquide de façon à ne pas dépasser 30 à 35°. Après un repos quelques heures on entraîne par la vapeur d'eau le chlorostyrolène formé et on le rectifie.

Au lieu de traiter le chlorhydrate de l'aldéhyde phényldichloroacétique brut, il est avantageux de le purifier préalablement par la distillation sous pression réduite. Presque tout passe à 155°—175° sous 20<sup>mm</sup> de pression.

Cette fraction, exposée pendant plusieurs jours à une température voisine de 0°, laisse déposer une quantité importante de gros cristaux. La fraction 155°—175° peut être amenée à cristalliser rapidement à la température ordinaire quand on y projette un cristal tout fait.

On sépare les cristaux de l'huile incristallisable au moyen d'une presse. Ce produit nouveau est ensuite recristallisé dans l'éther de pétrole léger. Il forme des gros cristaux incolores transparents et il fond à 37°.

Pour préparer le chlorostyrolène pur on traite soit le produit cristallisé ainsi obtenu, soit l'huile incristallisable, soit le mélange de ces deux corps qui distille à 155°—175° à 20<sup>mm</sup> de pression, par du zinc

en poudre et de l'acide sulfurique étendu, comme il vient d'être indiqué ci-dessus.

### Production d'acide *w*-cyanométhylanthranilique

BADISCHE ANILIN- ET SODA-FABRIK [338.902]

La méthode de Miller et Plöchl pour préparer les cyanures d'acides ne s'applique pas à l'acide anthranilique, parce que, dans ce cas, l'acide cyanhydrique échappe à la réaction (voir le brevet 300.287, du 21 avril 1900).

De l'examen que nous en avons fait depuis, il résulte que le produit de cette réaction se forme par la condensation équimoléculaire de l'acide anthranilique avec la formaldéhyde, sans appartenir pour cela à la catégorie des bases de Schiff proprement dites, puisqu'il est insoluble dans les alcalis aqueux. La condensation se produit non seulement dans l'éther, mais aussi en présence d'autres dissolvants organiques et particulièrement lorsqu'on triture l'acide anthranilique avec de la formaldéhyde aqueuse de concentration quelconque. Enfin ce produit s'obtient encore en traitant le produit de Heller (Ann. de Liebig 324.419) par une seconde molécule de formaldéhyde.

Mis en contact avec l'acide cyanhydrique, ce produit se transforme en acide *w*-cyanométhylanthranilique, et, avec les cyanures, en sels correspondants. Ainsi, lorsqu'on l'introduit en poudre fine dans un cyanure aqueux de préférence à chaud, il se dissout en formant nettement le sel correspondant de l'acide *w*-cyanométhylanthranilique. On peut précipiter ce dernier par un acide, ou bien le transformer, par saponification, en acide phénylglycocolle-o-carboxylé. On peut aussi faire digérer le composé formaldéhydrique au bain-marie, avec de l'acide cyanhydrique aqueux.

Ce même acide *w*-cyanométhylanthranilique est obtenu enfin en transformant le produit formaldéhydrique avec des sulfites ou bisulfites en acide *w*-sulfo-méthylanthranilique et en attaquant ce dernier par un cyanure.

#### EXEMPLE 1

##### *Condensation d'acide anthranilique et de formaldéhyde*

a) En suspension aqueuse :

Faire une pâte de :

160 kilogrammes d'acide anthranilique humide à 85,6 0/0 ;

79 kilogrammes de formaldéhyde du commerce à



39 0/0, puis, pour terminer la réaction, chauffer doucement pendant quelque temps. Le produit se prend en masse et ne se dissout plus dans la soude et les alcalis.

b) Dans l'éther :

Dissoudre au bain-marie :

137 kilogrammes d'acide anthranilique sec dans 1.000 litres d'éther et ajouter

79 kilogrammes de formaldéhyde du commerce à 39 0/0.

Peu après, une partie du produit de la réaction se sépare en cristaux, le reste s'obtient à l'état de pureté par simple évaporation de l'éther.

Le produit de condensation forme des cristaux teintés de jaune qui fondent entre 145 et 150° en se décomposant graduellement. Il est insoluble dans l'eau froide, dans les lessives alcalines et les acides dilués, difficilement soluble dans le benzène bouillant et l'alcool froid, aisément dans l'acétone. Ce composé présente la particularité de luire dans l'obscurité lorsqu'on le frotte avec une baguette de verre.

#### EXEMPLE 2

##### *Transformation du produit de condensation en acide w-cyanométhylanthranilique*

1° Préparer une solution d'acide cyanhydrique en dissolvant :

65 kilogrammes de cyanure de potassium (100 0/0) dans

300 litres d'eau et en ajoutant la quantité théorique d'acide chlorhydrique.

Incorporer à froid et en agitant le produit de condensation finement pulvérisé obtenu en partant de

137 kilogrammes d'acide anthranilique. Chauffer doucement au bain-marie, pour amorcer la réaction. La masse s'épaissit bientôt, le cyanure est formé.

2° Réduire en poudre fine le produit a ou b provenant de

137 kilogrammes d'acide anthranilique, puis l'introduire à la température ambiante et en agitant, dans

65 kilogrammes de cyanure de potassium (100 0/0) dissous dans 300 litres d'eau.

Chauffer au bain-marie jusqu'à dissolution limpide, accompagnée d'une faible fluorescence bleu-verdâtre ; le sel de potassium de l'acide cyanométhylanthranilique est contenu dans la solution. Pour transformer ce dernier en phénylglycocolle-o-carbo-

xylate neutre, il suffit de saponifier la solution au moyen de 115 kilogrammes de soude caustique à 40° Bé.

On peut aussi opérer dans de l'alcool plus ou moins étendu et remplacer, sans inconvénient, le cyanure de potassium par une quantité équivalente d'un autre cyanure métallique.

En se servant d'éther, il est permis d'utiliser tel quel le produit b (de l'exemple 1) que l'on additionne de la quantité nécessaire d'acide cyanhydrique, puis chauffe ensuite.

Enfin, on peut chauffer doucement le mélange d'acide anthranilique, de formaldéhyde et d'acide cyanhydrique dans de l'éther.

#### EXEMPLE 3

##### *Transformation du produit de condensation en acides w-sulfométhylanthranilique et w-cyanométhylanthranilique.*

Dissoudre

255 kilogrammes de sulfite de sodium neutre dans 500 litres d'eau et incorporer, en chauffant et agitant, le produit a ou b (exemple 1) provenant de 137 kilogrammes d'acide anthranilique.

La solution limpide, qui ne tarde pas à se produire, contient l'*w*-sulfométhylanthranilate neutre.

Pour transformer ce dernier en *w*-cyanométhylanthranilate, on chauffe sa solution pendant quelque temps avec 65 kilogrammes de cyanure de potassium (100 0/0) ou avec la quantité équivalente d'un autre cyanure.

Lorsqu'on remplace le sulfite neutre par la quantité équivalente de bisulfite, un *w*-sulfométhylanthranilate acide se dépose en cristaux bien définis. On peut le décomposer directement par un cyanure.

#### **Perfectionnements apportés au procédé de préparation des pyrites de fer en vue de la désulfuration,**

PAR M. UTLEY WEDGE [342, 436]

L'invention porte sur un procédé de préparation, sous forme de pains ou de briquettes des particules relativement fines de pyrites de fer désignées généralement sous le nom de « menus de pyrites » ou « fines de pyrites », afin de permettre de les traiter dans un fourneau à calciner ou four de grillage en vue de l'élimination du soufre, comme cela a lieu actuellement pour les blocs de pyrite de plus grandes dimensions, connus généralement sous le nom de « masseaux ».



On atteint ce but en employant le sulfate de fer pour lier les particules de pyrite, car on a reconnu que, lorsqu'on fait usage d'un semblable liant, les pains ou briquettes acquièrent une telle dureté et opposent à la désintégration une telle résistance, qu'elles peuvent être manipulées et traitées aisément de la même manière que le minerai en masseaux. La matière liante employée contient du fer et du soufre qui sont les éléments constitutifs essentiels de la composition des pyrites, de sorte qu'elle ne nuit aucunement à la libre élimination du soufre des pyrites et n'altère pas le gaz acide sulfureux de façon à retarder ou à empêcher sa transformation ultérieure en acide sulfurique ; elle n'empêche pas non plus l'utilisation subséquente de la scorie.

Pour la réalisation du présent procédé, on prend les menus de pyrites, soit à l'état brut, soit après que le minerai a été lessivé en vue de l'extraction du cuivre dans le cas de pyrite cuivreuse, et l'on y ajoute de l'oxyde de fer, en employant de préférence dans ce but la scorie provenant de la calcination de pyrite traitée en vue de l'extraction du soufre ; cette scorie est employée à l'état plus ou moins finement divisé, soit sous la forme qu'elle présente à sa sortie du four, soit après grillage à l'air libre ; il est toutefois préférable de lui faire subir un lessivage en vue de l'extraction du cuivre dans le cas où la pyrite était cuivreuse et n'aurait pas été lessivée avant désulfuration, parce que la scorie lessivée ou ce qu'on appelle communément « minerai violet » conserve de l'humidité du lessivage et est à l'état finement divisé.

A ce mélange on ajoute du sulfate de fer et une quantité suffisante d'acide sulfurique, de préférence dilué, pour transformer pratiquement tout l'oxyde de fer de la masse en sulfate de fer ; le tout est ensuite comprimé ou moulé en pains ou briquettes. Le sulfate de fer, grâce à sa plasticité, retient toutes les particules de pyrite et d'oxyde sous la forme désirée, tandis que l'action chimique de l'acide sulfurique sur l'oxyde de fer produit un sulfate de fer qui a pour effet d'amener le durcissement du pain plus sûrement et plus rapidement que ne le ferait le mélange de pyrites et de sulfate de fer seul ; il s'ensuit que les pains ou briquettes possèdent une dureté et une homogénéité telles qu'elles ne peuvent se désintégrer sous l'effet de la manipulation ou de la chaleur et de la pression auxquelles elles sont soumises dans le four à désulfurer ou à griller. Il est important, comme il a été dit déjà, que l'oxyde de fer soit presque totalement converti en sulfate,

car sa présence dans la briquette, lorsqu'il n'a pas subi cette transformation, nuit à la fois chimiquement et physiquement à la libre élimination du soufre dans le procédé de désulfuration. On peut appliquer avec avantage la chaleur pour faciliter la transformation de l'oxyde de fer et de l'acide sulfurique en sulfate de fer.

Les pains ou briquettes de pyrites contenant de la chaux comme matière liante sont défectueux parce que la chaux absorbe une certaine proportion de soufre et forme avec lui du sulfate de calcium, l'emploi d'un ciment contenant de la chaux doit être rejeté pour la même raison ; d'autre part, l'emploi de plâtre de Paris ou d'un autre corps complètement inerte nuit à la désulfuration convenable des pyrites. De même, l'addition aux pyrites d'une substance quelconque, telle que le phosphore par exemple ou tout autre corps ayant un effet analogue sur le cuivre ou sur le fer de la scorie, nuirait évidemment à l'utilisation ultérieure de cette dernière, et doit par conséquent être évitée. Si l'on fait usage d'un liant à base d'hydrocarbure ou de carbone, le carbone introduit un élément d'altération dans le gaz acide sulfureux, ce qui est désavantageux pour la transformation ultérieure de ce gaz en acide sulfurique.

La présente invention remédie non seulement aux désavantages pratiques mentionnés ci-dessus, mais elle supprime aussi les graves obstacles et les inconvénients qui résultent des tentatives faites antérieurement pour utiliser les menus ou fragments de pyrite, tentatives qui consistaient par exemple : a) à les moudre finement avec addition d'eau dans un malaxeur jusqu'à obtention d'un mélange homogène semblable à du mortier fin, ce qui a pour résultat une agglomération ultérieure de la masse, lorsqu'on l'expose à l'action de l'air ou de la chaleur, par suite de la formation dans son intérieur d'une quantité limitée de sulfate de fer, due à l'oxydation de la pyrite finement moulue, ou bien : b) à mélanger les menus ou fragments de pyrite moulus avec du fer ou de l'éponge de fer et à provoquer l'oxydation des particules de fer au moyen d'une solution saline chaude, par exemple du sulfate de fer sous forme de couperose ou vitriol vert, et aussi par une application alternative de chaleur et d'humidité ; cette oxydation a pour résultat de produire à un certain degré la liaison de la masse tout entière, après quoi elle est concassée ou divisée en morceaux.

Le présent procédé qui a pour but la production d'un mélange convenable de menus de pyrite et de sulfate de fer susceptibles d'être comprimé sous une



forme voulue quelconque, permet de rendre utilisables et d'appliquer à la désulfuration, à la manière habituelle, les immenses quantités de minerai lessivé « menus ou fines de pyrites » que jusqu'ici, vu la grande difficulté et le coût de leur traitement, l'on faisait griller dans des fours mécaniques, ou que l'on mélangeait aux masseaux dans les fours à griller ordinaires, ou même que l'on considérait comme déchets. Dans certains cas on ne peut même pas utiliser ces menus de pyrites divisées dans les fours mécaniques, et même, si on peut les y griller, il se produit un dégagement considérable de poussières, ce qui est très désavantageux parce que les événements ou les cheminées en sont obstruées lors même qu'on emploie des chambres spéciales pour le dépôt et l'accumulation de ces poussières. Lorsque ajoutées ou mélangées aux masseaux les pyrites finement divisées sont chargées dans un four à griller ordinaire, elles nuisent à son bon fonctionnement, car elles obstruent les conduits de tirage.

Par l'expression « sulfate de fer » on doit entendre tous les sulfates de fer, ferreux ou ferriques, hydratés ou non.

Le sulfate de fer auquel on donne la préférence, pour la réalisation du présent procédé, est le sulfate impur qui renferme une certaine proportion d'acide sulfurique libre, et qui est un produit secondaire de la concentration de l'acide sulfurique ou qui se dépose dans les chambres, tubes, tours et réservoirs, lors du traitement de l'acide sulfurique, car on a reconnu qu'il convenait mieux pour le but visé qu'un sulfate de fer du commerce parce qu'il renferme généralement certaines impuretés, telles que le sulfate de plomb, qui en augmente la plasticité. Ce procédé permet en outre d'utiliser avantageusement ce sulfate de fer qui, jusqu'à un certain point, constitue un produit de rebut et qui, en combinaison avec les menus, permet la production d'acide sulfurique et d'oxyde de fer qui sont tous deux des produits utiles.

Les sulfates de fer qui sont formés par la combinaison de l'acide sulfurique et de l'oxyde de fer sont principalement les suivants :

Sulfate ferrique. . . . .	$\text{Fe}^2(\text{SO}^4)^3$
Sesquisulfate de fer . . . .	$\text{Fe}^2\text{O}^3(\text{SO}^3)^3$
Bisulfate de fer. . . . .	$\text{Fe}^2\text{O}^3(\text{SO}^3)^2$
Sulfate sesquibasique de fer.	$2\text{Fe}^2\text{O}^3(\text{SO}^3)^3$
Mono-sulfate de fer. . . . .	$\text{Fe}^2\text{O}^3(\text{SO}^3)$
Di-sulfate de fer. . . . .	$2\text{Fe}^2\text{O}^3(\text{SO}^3)$
Tri-sulfate de fer . . . . .	$3\text{Fe}^2\text{O}^3(\text{SO}^3)$
Hexa-sulfate de fer. . . . .	$6\text{Fe}^2\text{O}^3(\text{SO}^3)$

En pratique, ces sulfates seraient généralement hydratés.

Bien qu'on puisse employer un sulfate de fer quelconque pour la réalisation du présent procédé, on a reconnu que les meilleurs résultats pratiques étaient obtenus par l'emploi des sulfates de fer, tels par exemple que le sulfate ferrique, qui, en raison de leur teneur plus élevée en soufre et en oxygène, rendent la désulfuration de la briquette plus facile qu'avec un sulfate de fer inférieur tel que l'hexasulfate de fer. La raison en est que les sulfates de fer inférieurs ont une tendance à se combiner avec le soufre des pyrites et à retarder l'oxydation du fer qu'elles renferment, d'où il résulte que la scorie garde une proportion de soufre plus élevée qu'il ne convient.

Bien qu'il soit préférable de combiner le sulfate de fer résultant de la combinaison de l'oxyde de fer et de l'acide sulfurique, avec le sulfate de fer ajouté indépendamment au mélange, il est évident qu'on peut généralement employer ce dernier seul, ou bien qu'on peut mélanger ou combiner les pyrites seulement avec le sulfate de fer provenant de l'action de l'acide sulfurique sur l'oxyde de fer, soit dans la masse, soit comme opération distincte ; dans l'un ou l'autre cas le mélange sera de préférence chauffé pour faciliter la transformation complète de l'oxyde de fer et de l'acide sulfurique en sulfate de fer, ou il sera laissé au repos pendant un laps de temps convenable pour « mûrir » ou former la quantité voulue de sulfate de fer, soit avant, soit après sa formation en pains ou briquettes, mais avant son emploi ; la présence d'oxyde de fer dans la masse étant nuisible ainsi qu'il a été dit plus haut.

La scorie de pyrite, même après lessivage, peut contenir une faible proportion d'oxyde de cuivre qui, soumis à l'action de l'acide sulfurique, sera converti en sulfate de cuivre. Ceci n'est pas défavorable mais aide au contraire à la formation des pains ou briquettes.

On peut substituer au sulfate de fer des sulfates d'autres métaux, par exemple de cuivre, de zinc, etc., etc., mais cela n'est pas avantageux pour plusieurs raisons, entre autres à cause de leur prix qui s'oppose à leur application dans le présent procédé, et de la désulfuration difficile des briquettes dans la composition desquelles ils entrent.

La quantité employée de chacun des éléments peut varier suivant la ténacité qu'on désire donner au mélange, c'est-à-dire suivant le degré de dureté et d'homogénéité que doivent avoir les briquettes ache-



vées, lesquelles devront en tout cas être séchées avant d'être utilisées.

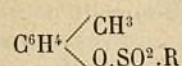
Le séchage ou le chauffage des briquettes a aussi pour effet d'augmenter leur dureté. Les briquettes fabriquées d'après le présent procédé peuvent donc être transportées sans qu'on ait à craindre qu'elles se brisent ou se désagrègent.

### Production d'éthers sulfoniques d'oxybenzaldéhydes et d'acides oxybenzoïques.

BADISCHE-ANILIN- ET SODA-FABRIK [338.908]

On sait que dans certains hydrocarbures, acides sulfoniques et éthers crésyliques, de la série benzénique, l'oxydation d'un groupe  $\text{CH}^3$  par le bioxyde de manganèse et l'acide sulfurique peut conduire aux aldéhydes, aldéhydes sulfoniques et éthers aldéhydiques correspondants (voir les brevets français 320.621 et allemands 107.221 et 107.222).

D'une manière analogue, nous avons réussi à oxyder en aldéhydes les éthers composés d'acides sulfoniques et de crésols qui répondent à la formule générale :



Ces produits d'oxydation peuvent être considérés comme des éthers composés d'oxybenzaldéhydes et d'acides sulfoniques aromatiques et sont capables de servir de matières premières à des produits industriels importants. Saponifiés, ils fournissent les oxybenzaldéhydes mêmes, peu accessibles jusque-là.

Pour préparer ces éthers composés destinés à l'oxydation, nous avons fait réagir à chaud les sulfochlorures du benzène ou du toluène, ortho et para, sur les crésols dissous dans de la soude caustique étendue (méthode de Schotten et Baumann). Ce sont des substances d'un point de fusion peu élevé, qui cristallisent dans l'alcool en cristaux bien définis et ne se saponifient qu'avec difficulté.

Voici les points de fusion :

	de l'o-crésol.	du p-crésol.	du m-crésol.
	—	—	—
	degrés	degrés	degrés
Ether benzènesulfo- nique . . . . .	35-36	43	45
Ether p-toluènesulfo- nique . . . . .	52	67-68	48
Ether o-toluènesulfo- nique . . . . .	50-51	70-71	60

Quelques-uns de ces composés sont décrits dans le *Centralblatt*, 1900, p. 543, et le *Bulletin de la Société chimique*, t. 27 (3), p. 741-746.

Les éthers des oxybenzaldéhydes qui en résultent par oxydation ont des points de fusion peu élevés (voir plus bas), forment des cristaux bien définis, sont insolubles dans l'eau, mais solubles dans la plupart des dissolvants organiques. Comme toutes les aldéhydes, ils se combinent avec le bisulfite et fournissent avec la diméthylaniline et le chlorure de zinc des leucodérivés de colorants. Sous l'action d'agents saponifiants, l'acide sulfurique concentré par exemple, ils se dédoublent à froid ou à une douce chaleur en formant les oxybenzaldéhydes.

	de l'aldéhyde sali- cylique	de l'aldéhyde p-oxyben- zoïque	de l'aldéhyde m-oxyben- zoïque
	—	—	—
	degrés	degrés	degrés
Ether benzènesulfo- nique . . . . .	54-55	82	+
Ether p-toluènesul- fonique . . . . .	62	73-74	66-68
Ether o-toluènesul- fonique . . . . .	79-80	61-62	65-66

+ Jusqu'à présent nous n'avons pu obtenir ce produit qu'à l'état liquide.

Dans cette réaction, il se forme, à côté des aldéhydes, les acides carboxylés correspondants, que l'on peut extraire du mélange par de la soude caustique diluée ou du carbonate. Ce sont, pour mieux préciser, les éthers sulfoniques d'acides oxybenzoïques. La soude caustique bouillante les scinde en acides sulfoniques et oxybenzoïques. Ils se dissolvent difficilement dans l'eau, aisément dans l'alcool et l'éther. Leurs points de fusion sont :

	de l'acide		
	sali- cylique	p-oxyben- zoïque	m-oxyben- zoïque
	—	—	—
	degrés	degrés	degrés
Ether benzènesulfo- nique . . . . .	130	170	144-146
Ether p-toluènesul- fonique . . . . .	154-156	168-170	162
Ether o-toluènesul- fonique . . . . .	148-150	168-170	144-146

#### EXEMPLE :

Oxydation de l'éther benzènesulfonique de l'o-crésol. — On chauffe graduellement au bain-marie et en ayant soin d'agiter,



500 parties d'éther o-crésol benzènesulfonique,  
800 parties d'acide sulfurique contenant de 70 à 80 0/0 de  $H^2SO^4$  et

300 parties de peroxyde de manganèse en poudre fine.

Dès le début de l'opération, la température s'élève un peu au-dessus de  $100^{\circ}$ . On chauffe 4 ou 5 heures sur un bain-marie maintenu à l'ébullition, on étend de 900 parties d'eau et laisse reposer à chaud. La couche supérieure, huileuse, est décantée; c'est le produit principal. On l'émulsionne dans un excès d'alcali dilué, on filtre et précipite l'éther benzènesulfonique de l'acide salicylique par un acide. Le résidu est traité par 250 parties de bisulfite à  $40^{\circ}B^{\circ}$ , de manière à transformer l'aldéhyde qu'il contient, en son composé bisulfite, que l'on dissout ensuite dans l'eau et sépare de l'éther crésolique par filtration ou décantation. Les acides ou les alcalis précipitent de la solution bisulfite filtrée, l'éther benzènesulfonique de l'aldéhyde salicylique sous forme d'huile, elle se prend bientôt en cristaux que l'on essore et lave. Le produit peut être purifié par cristallisation dans l'alcool. L'éther crésolique non attaqué peut servir à une nouvelle opération.

On procède d'une manière semblable pour oxyder les autres éthers crésoliques ou leurs mélanges.

La concentration et la quantité d'acide sulfurique ainsi que de peroxyde et la température de la réaction peuvent varier dans de certaines limites. L'élévation du degré de dilution de l'acide peut être compensée par une augmentation de réactif ou une élévation de température et inversement. Dans chaque cas particulier, les conditions les plus favorables devront être déterminées.

## BREVETS ÉTRANGERS

LISTE DES BREVETS D'INVENTION LES PLUS RÉCEMMENT DÉLIVRÉS.

### ALLEMAGNE

**Corps gras. Huiles. Vernis. Parfumerie. Savons.**

136 917. — 9 nov. 1900. — Liebreich. — Préparation de benzines, onguent lubrifiant.

137 560. — 30 déc. 1900. — Lumière. — Savons antiseptiques.

138 120. — 31 mars 1901. — Delarue. — Préparation d'acides sébaciques solides.

138 211. — 30 mars 1902. — Chemische Fabrik V. Schering. — Préparation de parfums de fleurs synthétiques par le camphenilidène-acétone.

138 270. — 5 fév. 1902. — Teduco. — Procédé pour rendre solubles les copals.

136 334. — 25 août 1901. — Kelsey. — Appareil pour le séchage ininterrompu de produits collants.

138 939. — 20 mai 1897. — Haarmann et Reimer. — Parfum de violette contenant de l'ionone.

140 399. — 20 nov. 1901. — Verwertung Staetischcer Abfaelle. — Extracteur de la graisse des eaux perdues.

140 244. — 29 août 1901. — Krull. — Machine à découper les savons.

### Matières colorantes. Couleurs. Encres.

137 108. — 19 nov. 1901. — Badische Anilin Soda Fabrik. — Colorant noir substantif pour coton.

138 902. — 12 août 1900. — Farbenfabriken v. Bayer. — Préparation de colorants azoïques substantifs par les dérivés de pyrazolone de la série naphthaline.

138 858. — 27 fév. 1902. — Badische Anilin Soda Fabrik. — Colorants soufrés bruns.

139 213. — 28 fév. 1901. — Farbwerke v. Meister Lucius. — Préparation de colorants monoazoïques par le 3-amido-5-nitro-4-crésol.

139 286. — 10 déc. 1901. — Farbwerke v. Meister Lucius. — Préparation de colorants disazoïques, secondaires, substantifs par l'éther dialcylé de p-diamidohydroquinone.

139 327. — 21 juil. 1901. — Badische Anilin Soda Fabrik. — Préparation de colorants o-oxyazoïques par l'acide 1.2.4 trichloro-3-aniline-5 sulfonique.

139 099. — 19 juil. 1901. — Kalle. — Colorant substantif bleu pour coton.

139 430. — 13 mars 1902. — Cassella. — Préparation, par la m-totuylènediamine de colorants soufrés jaunes teignant directement.

138 903. — 24 nov. 1901. — Chemische Fabrik von Heyden. — Préparation d'indigo par la phenylglycine.

139 127. — 11 mai 1902. — I. ahl. — Colorant polyazoïque noir pour cotons.

139 732. — 24 janv. 1902. — Kirchseisen. — Préparation d'un colorant azoïque brun, également sur fibre.

139 679. — 4 déc. 1901. — Kalle. — Colorants substantifs bleus-gris pour coton.

139 581. — 22 août 1901. — Farbenfabriken v. Bayer. — Colorants de la série de l'anthracène.

139 633. — 13 sept. 1901. — Badische Anilin Soda Fabrik. — Colorants de la série de l'anthracène.

139 634. — 3 déc. 1901. — Badische Anilin Soda Fabrik. — Colorant jaune de la série de l'anthracène.

139 807. — 18 janv. 1901. — Lanck. — Colorants soufrés bruns foncés.

139 989. — 22 juin 1901. — Epstein. — Colorants soufrés.

139 431. — 2 oct. 1901. — American By Products Co. — Extracteur du colorant des graines de coton.

139 838. — 11 mai 1901. — Rahtzen. — Indigo mono-el dichloré.



- 139 909. — 22 janv. 1902. — Badische Anilin Soda Fabrik. — Préparation de laques colorantes rouges jaunes.

## ANGLETERRE

### Matières colorantes. Couleurs. Encres.

- 23 944. — 25 nov. 1901. — Badische Anilin Soda Fabrik. — Production de colorants par l'acide amidonaphtylméthanesulfonique.  
21 773. — 30 oct. 1901. — Cassella. — Colorants d'acridine.  
21 879. — 30 oct. 1901. — Kalle. — Colorants soufrés, solubles dans l'eau, teignant le coton en noir vert-bleuâtre.  
24 354. — 29 nov. 1901. — Badische Anilin Soda Fabrik. — Colorant jaune de la série de l'anthracène.  
24 400. — 30 nov. 1901. — Farbwerke v. Meister Lucius. — Colorants d'acridinium.  
25 009. — 7 déc. 1901. — Farbwerke v. Meister Lucius. — Colorants basiques de la série de l'acridine.  
25 089. — 9 déc. 1901. — Farbwerke v. Meister Lucius. — Production de dérivés d'auramines.

### Electrochimie. Electrometallurgie.

- 19 068. — 24 sept. 1901. — Heuneberg. — Dépôt de métal sur une cathode relative et sa transformation en amalgame.  
22 233. — 4 nov. 1901. — Davis. — Trempe des plaques blindées par le courant électrique.  
22 301. — 5 nov. 1901. — Schwerin. — Appareil électrique à sécher la tourbe.  
24 026. — 26 nov. 1901. — Mumford. — Production électrolytique de métaux précieux.  
21 942. — 31 oct. 1901. — Nauhardt. — Récupération de l'étain des tôles étamées et étamage électrolytique.  
24 234. — 28 nov. 1901. — Keller. — Réduction en four électrique des métaux et alliages.  
24 235. — 28 nov. 1901. — Keller. — Préparations d'alliages en four électrique.  
24 328. — 29 nov. 1901. — Layburn. — Dépôt électrolytique sur articles en terre.  
25 182. — 10 déc. 1901. — Taylor. — Four électrique.

### Corps gras. Huiles. Vernis. Parfumerie. Savons.

- 721 021. — 17 fév. 1903. — Corey. — Dispositif pour attacher les savons.  
721 130. — 24 fév. 1903. — Cathermann. — Composition pour enlever la peinture et les vernis sur bois.  
721 155. — 24 fév. 1903. — Claus. — Machine à émailler.  
721 426. — 24 fév. 1903. — Collins. — Système pour filtrer l'huile et les graisses.  
721 606. — 24 fév. 1903. — Reneiche. — Récipient à huiles.

### Textiles. Teinture. Apprêt. Impression.

- 719 186. — 27 janv. 1903. — Champ. — Support pliant pour le séchage des étoffes.

- 719 284. — 27 janv. 1903. — Webb et Carpet Yarn Printing Co. — Appareil pour imprimer et colorer les fils.  
719 398. — 27 janv. 1903. — Webb. — Procédé d'impression ou coloration des fils ou matières similaires.  
719 555. — 3 fév. 1903. — Beckers. — Mordant acide organique.  
719 912. — 3 fév. 1903. — Vreeland. — Machine à encoller.  
720 146. — 10 fév. 1903. — Hoffmann. — Machine à encoller.  
721 436. — 24 fév. 1903. — Floquet, Bonnet et Shaw. — Appareil à blanchir les tissus.  
721 492. — 24 fév. 1903. — Arbenz. — Appareil pour l'impression des tissus.  
721 630. — 24 fév. 1903. — Willard et Vacuum Dyeing Co. — Machine à teindre.

### Electrochimie. Electrometallurgie.

- 719 484. — 3 fév. 1903. — Maxim. — Appareil pour le traitement électrothermique des métaux.  
719 507. — 3 fév. 1903. — Potter et Westinghouse. — Four électrique.  
719 791. — 3 fév. 1903. — Grisson. — Cuve électrolytique.  
719 870. — 3 fév. 1903. — Reed. — Appareil électrolytique.  
720 024. — 10 fév. 1903. — Hammond. — Four électrique.  
720 186. — 10 fév. 1903. — Schwern. — Appareil pour libérer des matières d'un fluide par électroendosmose.  
720 235. — 10 fév. 1903. — Fraseh. — Récupération et extraction électrolytique des métaux.  
721 741. — 17 fév. 1903. — Rodmann. — Diaphragme électrolytique.  
721 068. — 17 fév. 1903. — Mac Carty et Coppel. — Appareil à décomposer l'eau par électrolyse.  
721 402. — 24 fév. 1903. — Walters. — Appareil pour l'électrodeposition.

**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.

## REVUE

### DES PÉRIODIQUES FRANÇAIS & ÉTRANGERS

#### Limites d'explosion du gaz acétylène et des vapeurs combustibles (*J. Ac.*, 1904, n° 159).

M. Gréhan a fait des recherches très intéressantes sur les mélanges explosifs d'air et d'acétylène et les a comparés à ceux correspondants d'air et de gaz de houille. Les opérations ont été faites avec des tubes à essai de 50 centi-



mètres cubes pour l'acétylène et de 90 centimètres cubes pour le gaz de houille. Le feu était communiqué aux

mélanges par l'incandescence électrique. Le tableau ci-après résume les résultats qu'il a obtenus :

Volume de gaz.	Volume d'air.	Pourcentage en gaz.	OBSERVATIONS	
			Gaz acétylène.	Gaz de houille.
1	1	50,0 0/0	Brûle avec flamme fuligineuse. . . . .	Ne brûle pas.
1	2	33,3 »	id.	id.
1	3	25,0 »	Détonation avec dépôt de charbon. . .	Détonation faible.
1	4	20,0 »	Détonation plus forte sans dépôt. . . .	Détonation plus forte.
1	5	16,7 »	Forte détonation. . . . .	Forte détonation.
1	6	14,3 »	id.	id.
1	7	12,5 »	Très forte détonation. . . . .	Détonation moins forte.
1	8	11,1 »	id.	id.
1	9	10,0 »	id.	Détonation plus faible encore.
1	10	9,9 »	Forte détonation . . . . .	id.
1	11	8,3 »	id.	Très faible détonation.
1	12	7,7 »	id.	Ne s'enflamme plus.
1	13	7,1 »	Détonation un peu moins forte. . . . .	id.
1	14	6,7 »	id.	id.
1	15	6,3 »	Faible détonation . . . . .	id.
1	19	5,0 »	Très faible détonation . . . . .	id.
1	20	4,8 »	Inflammation sans détonation . . . . .	id.

Ce tableau montre que les détonations obtenues avec l'acétylène sont plus violentes qu'avec le gaz de houille. Néanmoins, l'acétylène est moins dangereux que le gaz de houille. En effet, soit V le volume d'une salle en litres dans laquelle par oubli ou par malveillance on aurait laissé un bec ouvert, ce bec débitant n litres à l'heure dans le cas de l'acétylène et n2 litres dans le cas du gaz de houille ; si n et n2 correspondent à une même intensité lumineuse, on a :

$$(1) \quad \frac{n2}{n1} = k$$

D'après le tableau précédent, pour qu'il y ait danger d'explosion, il faut qu'il se déverse dans la salle 0,09 V litres de gaz de houille ou 0,05 V litres d'acétylène. Les temps correspondants pour que ces volumes de gaz soient déversés sont de :

$$0,09 \frac{V}{n2} \text{ heures dans le cas du gaz de houille,}$$

$$0,05 \frac{V}{n1} \text{ heures dans le cas d'acétylène.}$$

Le rapport de ces deux nombres est :

$$(2) \quad H = \frac{5}{9} \times \frac{n2}{n1} = \frac{5}{9} k$$

Or, d'après les expériences de M. Violée on a :

$$(3) \quad K = 20$$

ce qui donne :

$$(4) \quad H = \frac{100}{9} = 11 \text{ environ}$$

ce qui veut dire que l'acétylène est onze fois moins dangereux que le gaz de houille.

De même si l'on considère les explosions dans leur effet maximum, le rapport des nombres d'heures au bout desquelles elles auraient lieu dans les deux cas fait voir que

l'acétylène est dans ces conditions treize fois moins dangereux que le gaz de houille.

De son côté, M. Eitner, de Carlsruhe a fait des recherches sur les limites d'explosion du gaz acétylène et des vapeurs combustibles. Il a d'abord déterminé les limites d'explosion avec utilisation d'air dans lequel l'oxygène est remplacé progressivement par de l'acide carbonique, jusqu'à ce que l'explosion cesse.

Il a trouvé les résultats suivants :

#### LIMITES MINIMA D'EXPLOSION

Expériences.	Acétylène.	Oxygène.	Acide carbonique.	Azote.
1	3,4	25,3	0,0	76,3
2	3,8	11,5	8,7	76,0
3	3,8	9,6	10,6	76,0
4	3,8	8,5	11,3	74,7

#### LIMITES MAXIMA D'EXPLOSION

1	52,2	10,0	0,0	37,8
2	9,7	10,8	8,4	71,4
3	6,6	9,3	10,3	73,8
4	5,5	8,5	11,3	74,7

#### L'EXPLOSION CESSE

Il a ensuite déterminé les limites d'explosion avec utilisation d'air auquel on ajoute progressivement de l'acide carbonique jusqu'à ce que l'explosion cesse. Il a trouvé :

#### LIMITES MINIMA D'EXPLOSION

Expériences.	Acétylène.	Oxygène.	Azote.	Acide carbonique.
1	3,5	20,3	76,2	0,0
2	3,9	14,1	53,2	28,8
3	4,4	12,2	46,1	37,3
4	4,8	11,4	42,9	40,9
5	4,9	11,0	41,3	42,8

#### LIMITES MAXIMA D'EXPLOSION

1	52,2	10,0	37,8	0,0
2	28,9	10,5	39,3	21,3
3	8,1	11,8	44,3	35,8
4	6,8	11,2	41,9	40,1
5	6,0	10,9	44,8	42,3



## L'EXPLOSION CESSE

Toutes ces mesures ont été effectuées à l'état humide.

**Séparation électrolytique du nickel et du zinc**, note de MM. HOLLARD et BERTIAUX (présentée à l'Académie des sciences par M. Gautier).

Le nickel et le zinc, à l'état de sulfates sont additionnés successivement de 5 gr. de sulfate de magnésie, de 25 cent. cubes d'ammoniaque à 22° B., d'acide sulfurique étendu jusqu'à ce que le bain devienne acide, de 12 gr. 5 de nitrate d'ammoniaque, enfin de 25 cent. cubes d'une solution saturée de  $\text{SO}^2$ . On fait bouillir jusqu'à ce que l'odeur de  $\text{SO}^0$  ait disparu; on étend d'eau et on ajoute 25 cent. cubes d'ammoniaque à 22° B. Le liquide étendu à 300 cent. cubes est traversé par un courant de 1 ampère, à la température de 25° environ. Nos électrodes ont été décrites (*Bull., soc. chim.* t. XXIX, 1903, p. 1074). Le nickel se dépose en quelques heures au plus.

## Résultats expérimentaux

	Quantités pesées.	Ni déposé.
{ Ni. . . . .	0,2552 gr.	0,2547 gr.
{ Zn. . . . .	0,2500	
{ Ni. . . . .	0,2552	0,2530
{ Zn. . . . .	1,00	
{ Ni. . . . .	0,2552	0,2536
{ Zn. . . . .	0,0000	
{ Ni. . . . .	0,2552	0,2544
{ Zn. . . . .	0,2500	
{ Ni. . . . .	0,2552	0,2547
{ Zn. . . . .	1	

**Margarine exclusivement préparée avec de la graisse de coco**, par D. G. FENDLER (*Apotheker Zeit.*, 1904, n° 46).

Une margarine vendue comme d'origine exclusivement végétale (beurre végétal), sous le nom de « césarine » a été présentée à l'analyse les caractères suivants :

Eau . . . . .	12,60 0/0
Substance sèche. . . . .	87,40
« Non gras », sec. . . . .	3,12
Substance azotée (facteur 6,25). . . . .	0,28
Substances minérales . . . . .	2,37
Sel marin. . . . .	2,22
Acide phosphorique total . . . . .	0,043
La graisse filtrée :	
Point de fusion . . . . .	25° C
Point de solidification . . . . .	16°
Indice Reichert-Meissl . . . . .	8,4
Indice de saponification . . . . .	258,8

L'huile de sésame n'a pas été trouvée; pas plus que des agents antiseptiques; par contre on a constaté la présence de jaunes d'œuf.

Il est à présumer que ce beurre a été obtenu par battage avec une solution salée de jaunes d'œuf. Par fusion, la masse moussait bien, mais ne brunissait pas.

**Huile de Ben**, (*The Oil, and Col. Journ.*, 1904, 299).

Dans le dernier rapport de l'Impérial Institute on trouve les données suivantes sur l'huile de Ben : c'est une huile grasse, extraite des graisses de *Moringa Perygosperra* et *Moringa Apera*. Ces arbres appartenant aux légumineuses, sont originaires des Indes, Arabie et Syrie et ont été importés des Indes orientales à la Jamaïque. L'huile est inodore, claire, presque incolore et résiste longtemps à la rancidité. Elle contient les glycérides des acides margarique, oléique et behénique. En 1807, la culture de ces arbres et l'extraction de l'huile ont été recommandées au parlement de la Jamaïque. Kenoble déclare dans un rapport, en 1854, que cette huile convient parfaitement à l'horlogerie et démontre par des chiffres que cette huile peut convenir également pour les besoins domestiques. William Hamilton fait ressortir l'application de cette huile à la préparation des onguents, par suite de sa résistance à l'oxydation. Cette qualité, jointe à l'absence de couleur, d'odeur et de saveur, rend son emploi possible dans les procédés d'enfleurage pour l'extraction des parfums. Le prix de fabrication de l'huile s'élève à 80 livres (1 livre = 25 fr. 20 environ) la tonne. Lewkowsch a déterminé ses diverses constantes : poids spécifique à 15° C = 0,91267, l'indice d'iode = 72,2, l'indice d'iode des acides gras liquides = 97,53, la réfraction = 50°. A l'Institut Imperial de Nord-Nigeria a été déterminé la teneur en huile des graines du *Moringa Perygosperra* 38 0/0, qui par filtration à 17° à 18° C a été séparée en une partie liquide et une partie solide. La partie liquide présente les constantes suivantes : densité à 15° = 0,914, indice d'acide = 15,3; indice de saponification = 189,2; indice d'éther = 173,9; indice d'iode = 70,7. La partie solide présentait un indice de saponification de 94,4 et un indice d'iode de 68,3. En faisant un nouvel essai, on a séparé 60 0/0 d'un huile liquide, claire, faiblement jaunâtre et 40 0/0 d'une masse solide presque blanche, dont les constantes ont également été déterminées.

**Composition irrégulière des bougies composées**, par E. GRAEFE (*Agusb. Seifens. Zeit.*, 1904, 512).

L'auteur confirme les observations de Kreys, concluant à l'irrégulière composition des bougies constituées de stéarine et paraffine, et que la différence de teneur en stéarine au sommet et à la base est de 2 0/0 environ, en diminuant de haut en bas.

Ce phénomène serait attribuable à la différence des points de solidification.

**Régénération électrolytique de l'étain des déchets de fer blanc**, par H. W. HEMINGWAY (*Electr.*, 1904, 48).

L'étain est d'abord dissous dans une solution acide de sulfate ferrique ou dans une solution de nitrate de sodium, additionnée d'acide sulfurique et puis précipité électrolytiquement en employant une cathode en cuivre et une anode



en fer. La solution de sulfate ferreux ainsi obtenue est oxydée à nouveau au moyen d'un mélange de nitrate sodique et d'acide sulfurique à la température de 60°. Les composés azotés libérés sont transformés en acide azotique.

**Galvanisation électrolytique**, par GABRAN,  
(*Ind. Electr. Chim.*, 1904, 47)

L'auteur utilise une solution de 1.200 parties de sulfate de zinc, 60 parties d'acide sulfurique à 24°B. et 6.000 parties d'eau et décrit l'appareil employé pour la galvanisation de grandes pièces. Le courant employé est de 80 ampères sur 1 dqm. et une force électromotrice de 50 volts. L'opération dure 7 secondes.

**Recherche de l'alun dans le vin**, par F. LAPRESTI  
(*Staz. Sperim. Agrar. Ital.*, XXXIII, 373).

Evaporer 50 cc. de vin au 1/3 du volume, décolorer au noir animal, filtrer, laver, neutraliser vigoureusement le filtrat avec un alcali caustique dilué (indicateur tournesol) et rétablir le volume primitif avec de l'eau.

Traiter 3 cc. de cette solution par un cent. cube d'alcool à 90 ou 95 0/0 et 5 à 6 gouttes d'une solution de bois de campêche fraîchement préparée avec 5 grammes de bois et 100 cc. d'alcool ordinaire.

Si l'on se trouve en présence d'alun, il se produit une couleur bleue ou violette ; s'il n'y en a pas, le liquide est jaune-orange.

Il est important d'obtenir la neutralité absolue du vin préparé ; s'il est acide, la teinte bleue peut ne pas apparaître, et s'il est alcalin, la couleur bleue ne prouve pas la présence de l'alun.

Les phosphates naturellement en présence dans le vin, et dont la proportion varie entre 0,04 gr. et 0,9 gr. par litre, sont précipités par l'alun, de sorte que si l'on obtient un résultat positif par ce procédé, il y a indication d'une addition d'alun.

**Composition de la paraffine commerciale**,  
par CH. F. MABERY (*The Petr. Rev.*, 1904, 205).

L'auteur a fractionné sous une pression réduite de 40 mm., 1.500 gr. de la meilleure paraffine commerciale, recueillant les fractions de 10° en 10°, puis de 5° en 5° et enfin de 2° en 2° par sept fractionnements successifs. La première passant au-dessous de 250°, la dernière au-dessus de 350°, ne comportaient que 30 gr. de distillat. Le moindre accès d'air, altère le produit, ce qui est perceptible par l'odeur. A l'abri de l'air la distillation se fait sans la moindre altération.

Les hydrocarbures prédominants ont été les suivants :

Tricosane  $C^{23}H^{48}$ , bouillant 256°-258° (40 mm. pression), fondant à 48° ;

Tetracosane  $C^{24}H^{50}$ , bouillant 272°-274° (40 mm. pression), fondant à 50°-51° ;

Pentacosane  $C^{25}H^{52}$ , bouillant 282°-284° (40 mm. pression), fondant à 54° ;

Hexacosane  $C^{26}H^{54}$ , bouillant 294°-296° (40 mm. pression), fondant à 55°-56° ;

Octocosane  $C^{28}H^{58}$ , bouillant 316°-318° (40 mm. pression), fondant à 60° ;

Nonocosane  $C^{29}H^{60}$ , bouillant 346°-348° (40 mm. pression), fondant à 62°-63°.

**Contribution à l'étude du radium**,  
par W. MARCKWALD (*Ber. Deut. Chem. Ges.*, 37, 89, 1904).

L'auteur est parvenu à séparer par une réaction chimique le radium du baryum ; il traite la solution aqueuse concentrée de chlorure de baryum et de radium par de l'amalgame de sodium à 1 0/0. Par des traitements successifs, on constate que l'amalgame échange du sodium contre du baryum et du radium, mais surtout contre du baryum, de sorte que la solution des chlorures perd par le traitement à l'amalgame de plus en plus de baryum.

**Du rôle de la litharge dans la vulcanisation**,  
par E. SCHULZE (*Gummi-Zeit.*, 1904, 749).

Le rôle utile de la litharge dans les mélanges de caoutchoucs (accélération de la vulcanisation, augmentation de la solidité et de l'élasticité, la suppression de la possibilité de désulfuration, diminution de l'influence de certains défauts de vulcanisation) trouve son explication dans les causes suivantes : 1° la litharge est moins volumineuse par rapport aux autres charges ; 2° la litharge et le sulfure qui en résulte par la vulcanisation sont meilleurs conducteurs de la chaleur, ce qui favorise la vulcanisation ; 3° la litharge s'empare de l'excès de soufre et évite ainsi un excès de vulcanisation ; 4° la litharge forme avec les résines du caoutchouc des savons à haut point de fusion et entrave ainsi l'action dissolvante de ces résines sur le caoutchouc. C'est pourquoi on obtient avec des caoutchoucs inférieurs, riches en résines, des résultats favorables. Dans un ordre d'idées analogue il faut considérer l'addition de la chaux comme de la magnésie très utile, toutefois la litharge leur est supérieure.

**Huile d'olive et ses succédanés**  
(*Augsb. Seifensied. Zeit.*, 1904, 432).

Aucune des huiles employées pour la consommation ne présente autant de fraudes que l'huile d'olive et il existe environ une douzaine d'huiles employées comme succédanés de l'olive. Le prix ne paraît pas présenter dans le cas présent une garantie suffisante de pureté.

Les succédanés ou les huiles employées pour coupages, sont surtout les huiles de coton, d'arachide, de sésame, de maïs, de moutarde, de navette, de colza, de tournesol, de pavot et de lard.

Pour la recherche de la falsification, une analyse complète est nécessaire ; en cas de fraude grossière, on les constate déjà par quelques essais qualitatifs, comme la densité, l'indice de réfraction.

Le directeur gérant : Bernard TIGNOL.

LAVAL. — IMPRIMERIE L. BARNÉOUD & c<sup>ie</sup>.