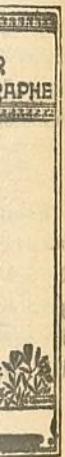


PARIS

PHE



URE

IER

... 1 50
... 1 50
... 1 50
mes
... 1 50
Cro-
... 3 »
la-
... 1 50
es. 1 50
t la
... 3 »
... 1 50
et
... 1 50
nts,
etc 3 »
bri-
... 3 »

reccion de
lecteurs-
tée de l'a-
ns un for-
rent avoir
ée dans la
pagne.

REVUE

DE CHIMIE INDUSTRIELLE

Ayuntamiento de Madrid

REVUE

DE

CHIMIE INDUSTRIELLE

ET

Revue de Physique et de Chimie et de leurs Applications Industrielles

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

SEIZIÈME ANNÉE — 1905

PARIS

LIBRAIRIE BERNARD TIGNOL

PUBLICATIONS DE LA LIBRAIRIE DE L'ÉCOLE CENTRALE DES ARTS ET MANUFACTURES

53 bis Quai des Grands-Augustins (VI^e)

Téléphone : 823-28

Ayuntamiento de Madrid

REVUE DE CHIMIE INDUSTRIELLE

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

PREMIERE PARTIE

Mémoires et articles originaux — Traductions — Revues bibliographiques

N° 484

TOME XVI

JANVIER 1905

Revue de l'industrie des vernis en 1903

L'étude de la colophane a fait naître de nombreux articles. Parmi eux, le plus important est celui de Fahrion (1), auquel on devait déjà des travaux antérieurs sur le même sujet. Les conclusions de ce savant sont les suivantes, pour la colophane américaine : elle est formée d'acide sylvique $C^{20}H^{30}O^2$, acide à deux doubles liaisons, donnant des acides oxysylviques ; on rencontre aussi une petite quantité d'un anhydride d'acide.

MM. Tschirch et Horitschoner (2) ont publié une étude sur la résine du pin maritime donnant la colophane américaine, en utilisant, comme précédemment, l'action des solutions faibles de carbonates alcalins. Ils signalent l'obtention d'acides, parmi lesquels l'acide palabiétinique, auquel ils donnent la même formule $C^{20}H^{30}O^2$ que Fahrion à son acide sylvique, d'un résène, d'une huile étherée, d'une substance amère et de quelques impuretés.

Originaires de la Colombie, une nouvelle résine, la résine *caragne* (3), a été décrite par MM. Tschirch

(1) *Moniteur scientifique*, 1903. *Etudes sur la colophane*, p. 344 à 371.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, 1903, t. XXX.

(3) *Journal de pharmacie et de chimie*, 1903, t. XVIII, p. 396.

et Saal. Cette résine a tous les caractères de l'élémi. Continuant l'étude de l'action des dissolvants sur les copals, nous avons publié un mémoire sur la solubilité des copals durs ; nous résumons ci-dessous les chiffres obtenus :

	Insolubles p. 100	
	Copal de Zanzibar	Copal de Madagascar
Alcool éthylique.....	85,9	73,8
— méthylique.....	84,2	79,6
— amylique.....	63,3	22,4
Ether sulfurique.....	75	65
Chloroforme.....	86,5	69
Tétrachlorure de carbone.	100,7	85
Essence de térébenthine ..	100	60,3
Acétone.....	77,3	64,3
Benzène.....	88,3	78,4
Aniline.....	34,5	17,8
Aldéhyde benzoïque.....	72,7	21,8
Acétate d'amyle.....	45,5	24,6

La détermination des points de fusion des copals ou asphaltes est parfois difficile à l'aide du bloc de Maquenne.

MM. Kraenner et Sarnow (2) proposent la méthode suivante pour « l'asphalte et les produits similaires ». Dans certains cas, on doit pouvoir l'appliquer aux

(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. XXIX, p. 551.

(2) *Annales de Chimie analytique*, 1903, p. 227.

copals. On fait fondre la substance au bain d'huile et on l'introduit dans un tube ouvert de 10 cm. de long et de 6 à 7 mm. de diamètre. On laisse solidifier environ 5 mm. de la prise d'essai et on ajoute, par-dessus, 5 gr. de mercure. On dispose le tube ainsi préparé dans un becherglass à bain approprié. On chauffe lentement et note comme température de fusion celle où le mercure traverse la substance. La hauteur de la couche de mercure fait varier la température; de 5 à 7 mm., les auteurs ont constaté une différence de 1/2 degré.

M. Vèzes (1), complétant les premiers travaux de Zune, a indiqué une méthode pour l'examen de l'essence de térébenthine. Il sépare chaque échantillon de 250 cc. en cinq portions de 50 cc. Dans la première se trouve les adultérants passant avant l'essence; dans la dernière, l'huile de résine et la colophane. La portion n° 3 peut être considérée comme de l'essence pure. On prend les indices de réfraction de ces trois portions n_1 , n_3 , n_5 ; on fait les différences :

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

Δ croît avec la proportion H d'huile de résine ajoutée à l'essence, proportion qui se déterminera ainsi :

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

δ varie avec les adjonctions de white spirit, benzine, etc., selon les relations suivantes :

$$\delta = 0,0007 + 0,0002 P \text{ pour l'huile de pétrole;}$$

$$\delta = 0,0007 + 0,0008 M \text{ pour le whit spirit;}$$

$$\delta = 0,0007 + 0,0025 E \text{ pour l'essence de pétrole;}$$

$$\delta = 0,0007 + 0,0009 B \text{ pour la benzine;}$$

$$\delta = 0,0007 + 0,0046 S \text{ pour le sulfure de carbone.}$$

D'après S. Fokine (2), le principal acide contenu dans l'huile de lin ne serait pas l'acide linoléique, mais l'acide linique, signalé par Reformatsky en 1889.

M. Sjollema (3) attribue une grande importance à la détermination de l'indice de réfraction des huiles. Il a dosé l'acide libre dans des échantillons de tourteaux américains : 6 contenaient de 4 à 10 0/0 d'acide oléique; 11 de 10 à 20 0/0; 3 de 20 à 30 0/0; 7 plus de 30 0/0. Les huiles extraites de ces tourteaux contenaient en moyenne 3 0/0 d'acide oléique. Les indices d'iode ont été mesurés par les méthodes de Hubl et de Wijs.

L'auteur a remarqué que les solutions fraîches d'iode donnaient des indices plus forts :

(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. XXIX, p. 896.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, 1903, t. XXX, p. 655.

(3) *Annales de chimie analytique*, 1903, p. 431.

Origine des graines	Indice de réfraction à 15° pour la lumière du sodium	Indice d'iode	
		Hubl	Wys
Hollande 1896 . .	90	185	198,1
— 1901 . .	90	176	192,5
La Plata 1902 . . .	87	167,2	179,1
Russie du Nord . .	91,6	174,8	196,5
Azof	87,8	165,6	183,4
—	89	177,2	190,9
Calcutta	88,6	168,6	184,3
Bombay	88	172	186

La détermination de l'indice d'iode dans les essences de térébenthine paraît donner des chiffres intéressants, d'après MM. Sanglé-Ferrière et Cuniasse (1). A l'essence en solution dans l'alcool à 80°, on ajoute 15 à 25 p. d'une liqueur d'iode ainsi composée :

Iode	25 p.
Bichlorure de mercure	30 p.
Alcool à 80°	1 litre.

On laisse 3 heures en contact. On titre avec l'hyposulfite décime; on fait un titre type sur l'alcool à 80°.

Iode absorbé en grammes par gramme d'essence :

Térébenthine ancienne	3 gr. 2105
— récente	3 gr. 1191

Ammudsen (2) a donné la formule d'un vernis à la caséine : 100 parties de caséine, 10 à 25 parties d'une solution de savon de 1 à 10 0/0. On ajoute au mélange 20 à 25 parties de chaux et 25 à 40 parties d'essence de térébenthine et d'eau. Un peu d'ammoniacque permet une conservation plus longue. Ce vernis sèche vite.

MM. Leppert et Rogovin (3) ont proposé la cuisson des huiles, seules ou en mélange avec des résines, à l'abri de l'air et en entraînant les vapeurs dégagées, soit par aspiration, soit par le passage d'un gaz inerte.

M. Crebert (4) préconise l'emploi de la naphthaline dans la fabrication des vernis. Voici un des exemples donnés par l'auteur du brevet :

100 parties d'huile de lin;
100 — de résines;
100 — d'essence de térébenthine;
35 — de naphthaline,

mélangés indifféremment.

(1) *Journal de pharmacie et de chimie*, 1903, t. XVII, p. 170.

(2) *Chemiker Zeitung*, 1902, p. 209.

(3) Brevet n° 334 233, décembre 1903. Cuisson des huiles siccatives.

(4) Brevet n° 334 107, décembre 1903. Procédé pour fabrication de laques et vernis.

Expérience à faire pour vérifier l'affirmation de l'auteur que la naphthaline facilite la dissolution ; examen du produit pour voir ce que donne un semblable vernis.

CH. COFFIGNIER.

Celluloïd et Galalithe

L'étude comparative de ces deux substances est intéressante autant à cause des analogies de leurs propriétés et des applications qui en résultent, qu'à cause de leur préparation et de leur composition chimique qui sont tout à fait différentes.

Ces deux corps organiques, préparés artificiellement, sont employés à la fabrication des objets de tableterie, imitant la corne, l'ambre, l'ivoire le corail, la malachite et l'ébène naturels.

Le celluloïd joue un grand rôle dans la photographie à laquelle il est devenu indispensable sous la forme de pellicules, d'un emploi pratique. Ce produit chimique, solution de nitrocellulose dans le camphre fut préparé, en premier par les frères Hyatt en 1869 en Amérique, à Newark.

Le galalithe, plus intéressant puisque plus nouveau, n'a fait son apparition sur le marché que depuis peu de temps. Le nom adopté par les fabricants, les « Vereinigte Gummiwaren-fabriken » à Harburg-Vienne, peut se traduire par pierre de lait. C'est en effet un corps dérivé du lait mais point, comme certaines revues l'ont dit, du lait pétrifié.

M'est-il permis d'ajouter que la forme du mot est quelque peu barbare et que pour être absolument juste il faudrait « galactolithe » (γάλα, γαλακτος lait et λίθος pierre) ?

Il serait, je crois, intéressant de citer quelques perfectionnements apportés dans la fabrication du celluloïd.

Deux écueils se dressaient : l'odeur de camphre et l'inflammabilité. De nombreux produits ont été proposés en remplacement du camphre très dispendieux : le camphre artificiel préparé par le chlorhydrate de pinène, par exemple ; mais le celluloïd obtenu avec ce produit devenait bientôt trouble et friable. Cependant le chimiste Callenberg a breveté un procédé de purification du camphre artificiel ; ce nouveau corps additionné de naphthaline donne, paraît-il, un celluloïd ininflammable et inexplosible. C'est douteux.

Ont été proposés aussi comme succédanés du camphre :

1° Les éthers carboniques et phosphoriques des divers phénols ;

2° Les thiodérivés des phosphates phénoliques ;

3° Les éthers éthyliques et méthyliques de l'acide sébacique obtenu par oxydation de l'huile de ricin ou de coco (40 kgs de ces éthers suffisent pour 100 kgs de nitrocellulose) ;

4° La naphthaline dont plusieurs propriétés physiques sont analogues à celles du camphre ; mais l'odeur en est désagréable et subsiste dans le celluloïd ;

5° Certains dérivés de substitution hydrocarbonés de la naphthaline, qui ne présentent pas l'inconvénient de l'odeur ;

6° Divers sulfones et dérivés sulfonés aromatiques : chlorure, amide et anilide de l'acide paratoluène sulfonique, mais le celluloïd obtenu avec ces derniers corps devenait opaque par suite de la cristallisation spontanée de ces produits ;

7° Les dérivés acétylés, et enfin divers éthers organiques de matières sucrées.

Des tentatives multiples ont été faites pour préparer du celluloïd ininflammable.

J. Schmerber et L. Morane entre autres, emploient, à côté de la nitrocellulose, de l'acétylcellulose absolument sans danger et donnent la recette suivante pour la préparation d'un celluloïd peu inflammable et de bonne qualité :

50 kgr. de camphre sont dissous dans 55 kgr. d'alcool méthylique ou éthylique et mélangés à 100 kgr. de nitrocellulose. — Laisser en contact un ou deux jours puis mélanger intimement avec 100 kgr. d'acétylcellulose dissous dans 50 kgr. d'alcool méthylique ou d'acétone, et continuer comme pour les préparations ordinaires.

M. H. Beau mélange du chlorure de calcium à une solution de celluloïd dans l'acétone, évapore le dissolvant et traite le résidu comme le celluloïd ordinaire, il prétend que le chlorure de calcium peut être incorporé jusqu'à 20 0/0 de la masse ; un tel produit doit cependant être très hygroscopique.

L'inflammabilité est encore combattue par l'emploi de l'alumine, de la silice, ou mieux de silicates de méthyle, d'éthyle ou d'amyle.

Quant au galalithe, la caséine du lait écrémé est la matière brute généralement employée pour l'obtenir : la caséine est précipitée du lait écrémé (qui en contient de 3 à 4 0/0) au moyen de la présure ; une

fois sèche, c'est une masse friable et d'un blanc jaunâtre, soluble dans les dissolutions alcalines d'où elle est reprécipitée à nouveau par les acides. Depuis longtemps les solutions de caséine dans l'ammoniaque ou le borax sont employées pour l'impression et l'apprêt des étoffes.

C'est O. Schonfeld qui, le premier, chercha à utiliser la caséine pour la préparation d'un corps d'aspect analogue au celluloid ; du lait chauffé à 60°, additionné de borax, chauffé à 90° ; puis la caséine précipitée par le chlorure de baryum ou autres sels minéraux appropriés : le précipité obtenu lavé et pressé, puis transformé en plaques, grâce à un broyage avec de la soude ou autre dissolvant de la caséine, et aussi pressé dans des moules chauffés. L'aspect est celui du celluloid ou de l'os.

Les caséines commerciales à prix réduit ont l'inconvénient de donner des solutions troubles ; Lundberg a montré que la caséine, en solutions alcalines faibles, se transforme en albuminates alcalins sans que le repos, le chauffage, ni les filtrations répétées ne puissent les éclaircir. En revanche Adolf Prien a observé qu'une solution tout à fait claire peut être obtenue, par l'action sur la caséine de solutions alcalines concentrées et la séparation des produits insolubles opaques :

La caséine commerciale mélangée à treize fois son poids d'eau renfermant 2,5 0/0 Na²O du poids de la caséine sèche, donne une solution trouble. On y additionne des quantités progressives de solution de soude caustique à 5 0/0. Quand la quantité de soude caustique atteint 14 0/0 du poids de la caséine sèche, la solution se laisse alors aisément séparer du précipité boueux et blanchâtre.

Mais les produits obtenus ainsi, se ramollissaient dans l'eau ou étaient cassants à sec ; Spitteler et W. Kriche, unissant leurs efforts, observèrent que l'addition du formol aux solutions de caséine donnait, après séparation, des produits devenant cassants et qui gonflaient dans l'eau, mais que ces fâcheuses propriétés disparaissaient si le précipité obtenu par l'acétate de plomb était soumis ensuite à l'action du formol et surtout si la caséine séparée était soumise au durcissement par le formol après le séchage.

Les inventeurs ont décrit dans leur brevet la comparaison entre la corne de buffle et le produit qu'ils ont obtenu : ainsi, après trente-trois jours dans l'eau, la corne avait pris 15,5-18 0/0 d'eau et le nouveau corps durci par le formol 16-23 0/0.

Le formol est du reste très employé en photographie pour durcir la gélatine.

Le galalithe se colore par addition de pigments dès la solution de caséine : l'imitation de jais ou d'ébène s'obtient en ajoutant 2 0/0 de suie à la solution et en précipitant par l'acétate de plomb. Le précipité est lavé et égoutté sur des cadres à toiles filtrantes. Le séchage doit s'effectuer lentement. D'aspect gris-foncé, la masse, détrempée dans le formol et polie devient d'un noir brillant.

Le sulfate de nickel donne un très beau vert, et le sulfate de cuivre un bleu-vert. Ainsi par le même procédé et en employant toutes sortes de couleurs minérales on obtient des imitations de marbres.

Pour le moulage des objets : pièces d'échecs, manches de parapluies, porte-plumes, épingles à cheveux, il est bon de faire précéder l'immersion dans le formol, cependant on peut faire agir la presse après durcissement en ramollissant à l'eau chaude les plaques de galalithe.

Des enseignes peuvent être faites aussi avec ce produit. Des affiches en papier enduites d'une solution concentrée de caséine dans l'ammoniaque, séchées, puis enduites, ensuite, d'une solution de formol et d'acétate de plomb ou de chlorure de zinc, offrent une surface que l'on peut polir et laver.

Il est utile de citer deux brevets pris par les « Vereinigte Gummiwaren-Fabriken, Harburg-Wien ». Le premier expose le moyen de remplacer les alcalis caustiques par des carbonates alcalins ce qui permet d'obtenir un galalithe incolore. Par exemple, on ajoute à 250 litres de lait (séparé des matières insolubles) 3 kgr. 5 de carbonate de soude, c'est-à-dire environ 40 0/0 de la caséine contenue. Après un repos assez long, on précipite de la solution claire, par les acides, une caséine incolore et translucide, après que la masse boueuse et insoluble s'est déposée.

Le second brevet d'addition a pour but de donner aux caséines commerciales la plasticité nécessaire à la fabrication du galalithe : il suffit d'imprégner la caséine avant le pressage, d'une trace d'acide très étendu.

Dans une très intéressante conférence tenue à l'Union des chimistes autrichiens par le professeur Karl Hassack, ce dernier a présenté un exposé comparatif des propriétés du celluloid et du galalithe.

Les deux substances ont à peu près la même densité : celle du galalithe varie, suivant sa coloration, c'est-à-dire suivant les matières étrangères incorpo-

rées, entre 1,317 et 1,35 ; celle du celluloïd entre 1,34 et 1,4.

La dureté du galalithe est un peu inférieure à celle du calcaire, soit environ 2,5 et celle du celluloïd est inférieure à 2.

Une grande différence consiste en ce fait que le celluloïd se laisse aisément couper tandis que le galalithe se fend assez facilement ; tous deux se travaillent sans peine à la scie et au tour. Tous deux sont susceptibles d'un beau poli, le galalithe sur-tout.

Le galalithe, à plusieurs points de vue, est inférieur au celluloïd : il est beaucoup moins élastique, si bien que les objets de celluloïd, fortement courbés, reviennent immédiatement à leur forme primitive tandis que ceux en galalithe se cassent par une flexion même assez faible. De plus on n'a pu jusqu'ici produire le galalithe qu'en feuilles de 2 mm. d'épaisseur et au-dessus, et jamais, comme le celluloïd, en feuilles transparentes ayant la minceur du papier, ni en fils très fins. Il se façonne aussi moins bien à la presse. Toutefois, par une immersion assez longue dans l'eau bouillante il devient mou et flexible, mais ne peut jamais être aussi parfaitement moulé que le celluloïd.

Dans l'eau froide, le galalithe prend au bout de six jours, à la température du laboratoire, environ 30 0/0 de son poids d'eau ; en douze jours 33 0/0 ; en même temps, il gonfle et devient d'une consistance caséuse ; dans les mêmes conditions, le celluloïd augmente à peine de 1 0/0 de son poids par absorption d'eau.

Les corps gras et les dissolvants organiques, pas plus que les acides étendus n'altèrent le galalithe, mais il gonfle dans les solutions alcalines, qui restent sans action sur le celluloïd.

Les deux substances sont également isolantes pour l'électricité.

Les grands avantages du galalithe sur le celluloïd sont : d'être absolument inodore et très difficilement inflammable ; présenté à la flamme, le galalithe se charbonne en dégageant une odeur désagréable, comme le fait la corne, tandis que le celluloïd s'enflamme instantanément en dégageant d'épaisses vapeurs de camphre.

En un mot, son ininflammabilité et son haut pouvoir isolant pour l'électricité assurent au galalithe un grand avenir dans le domaine de l'Electrotechnique.

R. COULON.

LES CORPS GRAS EN 1903-1904

Les progrès réalisés en 1903-1904 par cette branche de chimie, tant au point de vue théorique et analytique qu'au point de vue industriel sont peu importants, et nous les représentons résumés sous les trois rubriques suivantes : *théorie, analyse, industrie*.

Théorie. — La préexistence de glycérides complexes dans les corps gras naturels et l'étude de leurs propriétés, a fait l'objet d'un travail de MM. *Kreis et Hafner* (*Ber. Ch. Ges.*, 1903, 2.766). Ces mêmes auteurs ont également étudié la synthèse de ces composés et ont réalisé celle de la palmitodistéarine (*Ber. Ch. Ges.*, 1903, 1142), en chauffant sous pression réduite, à 200°, un mélange d'acide stéarique et de glycérine et la distéarine obtenue étant chauffée encore avec de l'acide palmitique.

La « casse » est un phénomène particulier à l'huile de lin, et consistant dans la séparation d'une masse gélatineuse, lorsque l'huile mal clarifiée est chauffée à 300°. Bien que volumineux, la teneur réelle en ce dépôt, n'est que de 0,277 0/0, ainsi que l'a constaté *G. W. Thomson* et sa formation est attribuable à la présence de phosphate de calcium et de magnésium dans le lin.

Lewkowitsch (*Journ. Soc. Chem. Ind.*, 1903, n° 2), a constaté dans le dédoublement hydrolytique des corps gras, bien que l'élément réagissant soit l'eau, la nécessité de la présence de catalyseurs, comme par exemple ClH, pour permettre la mesure de la vitesse de la réaction. Ce même auteur a confirmé sa théorie de saponification successive, c'est-à-dire la transformation des triglycérides en diglycérides, puis en monoglycérides et enfin en acides gras et glycérines.

Dr Marcusson (*Ch. Rev.*, 1903, 10, 221) a publié le résultat de ses essais sur l'acide oléique, au point de vue de l'action exercée sur ce composé par divers oxydants, comme l'oxygène atmosphérique, l'acide nitrique, l'acide chromique, le permanganate de potassium, le permanganate de sodium, le persulfate d'ammonium et les produits qui résultent de cette réaction.

Kreis (*Chem. Zeit.*, 1903, 1031) a signalé l'existence dans l'huile de sésame d'un nouveau composé phénolique, dénommé par lui *sesamol*.

Le groupe des cholestérines a été étendu par l'existence d'isomères étudiés par *Gill et Tufts* d'une part et *Rumpler* (*D. chem. Ges. Ber.*, 1903, 975) d'autre part. Les premiers étudiant l'huile de maïs, con-

testent les travaux d'Hopkins, concluant à l'existence de la cholestérine dans l'huile et prétendant que la substance prise pour de la cholestérine est identique avec la sitostérine, de Burian, extraite de l'orge et du blé et probablement identique avec l'hydrocarotène de Reinitzen; le second a examiné la substance grasse de la betterave et y a découvert la bétastérine, isomère de la cholestérine, mais en différant par divers caractères.

La siccativité est un des caractères de certaines huiles, qui a été très particulièrement étudié. Ce phénomène est principalement dû à une oxydation et Herthorn (*Chem. Zeit.*, 1903, 836) a constaté les variations de ce phénomène, suivant la température et la présence de substances basiques ou acides; selon l'auteur, des phénomènes de polymérisation se produiraient simultanément. Avec les huiles acides, la polymérisation serait simultanée avec l'oxydation, tandis qu'avec les huiles basiques, la polymérisation seule serait en jeu.

Divers travaux se référant à l'étude chimique d'huiles spéciales sont à signaler :

Browne Jr. (*Journ. Am. Ch. Soc.*, 1903, sept.) a fait l'étude chimique de l'huile de riz et publié ses constantes. L'auteur a constaté que cette huile, faiblement acide à l'état frais, devient très rapidement et de plus en plus acide, sous l'influence probable d'une enzyme, nommée « Lipase », déterminant le dédoublement des glycérides.

Bruno de Greiff (*Chem. Rev.*, 1903, 10, 223) a publié les caractères de l'huile de saumon, étudiés par lui au laboratoire de Lewkowitsch.

Léon Servais (*Chem. Rev.*, 1903, 10, 231) recherchant les causes de l'odeur de l'huile de poisson, conclut qu'elle est attribuable à des substances d'un caractère aldéhydrique, qui sont engendrées par l'action de l'oxygène atmosphérique sur les glycérides des acides incomplets connus.

Audrejew (*Westn. Schir. Weschtsch.*, 1903, 186) a étudié la chimie de la substance grasse extraite du Sorghum Cernuum et a constaté que les 96 0/0 sont constitués par de l'acide érucique, accompagnée d'un peu d'acide oléique, ricinoléique et linoléique. Enfin à mentionner l'étude chimique du beurre de Kanya (*Ags. Scif. Zeit.*, 1903, 84), de la graisse de Tangkalla, du Cyclodaphne Sebifera, par Sack (*Ch. Centralbl.*, 1903, 980), de la graisse de Michelia Champaca et de la cire de Chine par Klimont (*Monatshefte f. Chem.*, 1903, 408) et de l'huile d'œuf par Laves (*Chem. Centralbl.*, 1903, 1019).

Analyse. — Signalons d'abord les travaux se référant aux méthodes générales.

Freundlich (*Oest. Chem. Zeit.*, 1903, 437) a proposé un procédé simple pour la détermination des densités des huiles, fondé sur la différence des niveaux dans les deux branches d'un tube recourbé et immergé dans un vase rempli d'eau. Ouvert aux extrémités on y introduit de l'huile. On opère dans des conditions déterminées, s'affranchissant des phénomènes de capillarité et obtient des résultats satisfaisants, selon l'auteur.

Un autre caractère des corps, qui rentre de plus en plus dans l'emploi courant des laboratoires, c'est l'indice de réfraction et Utz (*Chem. Rev.*, 1903, 76), a étudié les variations de cette constante avec la chaleur, et son augmentation avec la température et la durée du chauffage.

L'indice d'iode, au point de vue du mode opératoire, a fait l'objet d'une étude de M. le docteur Moritz Kitt (*Chem. Rev.*, 1903, 97), qui préconise l'emploi des méthodes modernes de Wijs ou Hanus, plus rapides et plus précises que celle de Hubl.

Kanitz (*Deut. Chem. Ges. Ber.*, 1903, 400) signale les inconvénients du titrage des acides gras de poids moléculaire élevé, par une solution alcaline aqueuse qui peut déterminer, par l'eau en présence, l'hydrolyse du savon, formé et préconise l'emploi d'opérer en solution alcoolique à 4 0/0. L'alcool amylique, dans la faible proportion de sa solubilité dans une solution alcoolique à 15 0/0 suffit pour empêcher l'hydrolyse.

Un procédé d'analyse des corps gras, très original, proposé par Babcock-Blasdale, est étudié par Herbert Abraham (*Journ. Am. Chem. Soc.*, 1903, sept.), et l'auteur propose, en vue d'obtenir des résultats concordants pour les essais des corps gras et de leurs falsifications, de déterminer la viscosité des solutions de savon, obtenues dans des conditions identiques, précisées minutieusement dans ce travail. En certains cas, ce procédé paraît susceptible de rendre des services.

Enfin, au point de vue général de l'analyse, il y a lieu de rappeler la remarquable conférence faite par M. le docteur Hans Kreiss, sur les réactions chromatiques des huiles (*R. C. I.*, 1903, 161).

En passant du général au particulier, rappelons les travaux suivants se référant aux diverses espèces.

L'étude des huiles d'olive du Maroc, faite par MM. Ahrens et Hett (*Ztschr. Oeff. Ch.*, 1903, 16), a amené les auteurs à constater que leur indice d'iode était particulièrement élevé, atteignant 95,54 pour

l'olive noire et 87,87 pour l'olive verte, en procédant d'après la méthode de Hubl; d'autre part l'indice d'acide étant également assez élevé, atteignant 11,56 pour les huiles fraîchement purifiées, ce qui serait attribuable au mode de traitement préalable des olives. Il y a donc lieu de tenir compte de ce caractère dans les essais de ces espèces.

Un phénomène constaté par *Tollmann* (*Ztschr. Unt. Nahr. u. Gen.*, 1903, 384), avec certaines huiles d'olive, et ne devant pas être perdu de vue dans les essais de ces produits, est la faculté de donner avec le réactif de Becchi une coloration brune, ce qui ne se produit pas, si on procède à une épuration préalable, tandis que la réaction subsiste avec les huiles de coton, même épurées. Afin donc d'éviter toute confusion, l'auteur lave l'huile à essayer, avec un volume égal d'alcool, en chauffant un peu, décantant après séparation et lavant avec 2 0/0 d'acide azotique, puis avec de l'eau. L'huile d'olive ainsi traitée ne réagit plus, tandis que l'huile de coton réagit.

Si on passe aux huiles de coton, on constate, comme l'indique *Elton Fulmer* (*Journ. Am. Chem. Soc.*) que, chauffées à une certaine température, elles ne présentent plus au même degré la réaction de Halphen, et que cette dernière se produit avec la graisse d'animaux nourris avec des tourteaux de graines de coton, au point de faire supposer la présence de quelques p. 100 d'huile de coton. Ces résultats confirment ceux obtenus par *Utz* (*Chem. Rev.*, 1902, 125).

La recherche de l'huile de sésame a préoccupé divers auteurs :

De Jong (*Pharm. Praxis*, 1903, 48) remplace le réactif de Bottendorf, par le suivant : 25 gr. chlorure de zinc + 100 gr. éther + 20 cc. acide chlorhydrique. Il ajoute à 5 cc. de l'huile, 5 cc. d'acide chlorhydrique et 5 cc. de la solution et chauffe à 40°. Cette réaction est contestée par *Utz*, qui n'admet que celle de Soltsien.

Cette dernière réaction doit, selon *Reintsch* (*Chem. Zeit.*, 1903, 769) être effectué en prenant 1 volume de réactif Soltsien, pour 2 volumes de corps gras ; ce qui rendrait la réaction de Soltsien aussi sensible que celle de Baudrin au furfural et à l'acide chlorhydrique.

Plus tard *Soltsien* (*Ph. Zeit.*, 1903, 525) a modifié sa réaction de la manière suivante : il dissout l'huile ou le corps gras fondu dans 2 volumes de benzol, y ajoute la solution de chlorure de zinc (suivant le volume, environ la moitié de l'huile), agite énergiquement pour rendre le mélange homogène, mais pas plus longtemps, et plonge le tube dans de l'eau à 40°.

Après séparation du chlorure de zinc, on chauffe au bain-marie à 80°, de manière que la solution de chlorure de zinc s'échauffant, la benzine n'entre pas en ébullition et poursuit le chauffage tant que la coloration rouge augmente. On obtiendrait ainsi, en évitant une agitation prolongée, une sensibilité plus grande.

Fendler (*Zt. f. Unt. Nahr. u. Gen.*, 1903, 441) a attiré l'attention, ainsi que Soltsien, Schnell et Utz, sur le mélange accidentel, mais fréquent, d'huile d'arachide et d'huile de sésame, ce qui proviendrait de l'emploi des mêmes presses pour les deux fabrications, et l'auteur estime que lorsque la teneur de l'arachide en sésame dépasse 1 0/0, le produit doit tomber sous le coup des falsifications.

Schell préconise l'emploi de la réaction de Soltsien et considère comme fraudées toutes celles qui donnent une coloration rouge.

Utz (*Ch. Zeit.*, 1903, 1176) a également constaté la présence accidentelle, et non intentionnelle, ou les prix, de l'huile de sésame dans des huiles de pavot du commerce, et cela jusqu'à une teneur de 40 0/0 ; l'auteur n'a pu trouver dans le commerce des huiles de pavot pures. La cause serait également attribuable à l'emploi des mêmes presses pour le sésame et le pavot. L'auteur recommande aux consommateurs d'exiger des fabricants des huiles d'arachide et de pavot pures, afin de faire disparaître du marché les espèces souillées.

Pour la recherche du sésame *Ciupercesco* (*Bull. Assoc. Farm.*, 1903, 5) recommande une nouvelle réaction : mélanger 4 0/0 d'huile à essayer avec 8 cc. d'un mélange froid de 9 cc. d'eau + 5 cc. d'acide sulfurique (densité = 1,84) + 3 cc. d'acide azotique (densité = 1,37) et agiter 30 secondes.

En cas de présence de sésame, le mélange se colore en vert, coloration persistant 1 minute. L'huile d'olive ne donne pas de coloration verte et ne se décolore pas. Il faut mentionner l'identité de cette réaction avec celle de *Kreis* (*Ch. Zeit.*, 1903, 1034), ce dernier ayant constaté la propriété de certaines huiles de sésame de se colorer en rouge orangé avec de l'acide azotique, et d'autres en vert. Les premières donnent également lieu à une coloration en vert, en faisant bouillir avec de l'acide sulfurique étendu ou agitant à froid, avec de l'acide chlorhydrique (densité = 1,19).

Kreis publie également une nouvelle réaction chromatique d'huile de sésame : agiter dans un tube à essais 5 cc. d'huile à essayer avec 5 cc. d'acide sulfurique (à 75 0/0) et 0,3 cc. d'eau oxygénée (à 2 à

3 0/0). Au bout de peu le sésame donne une coloration vert-olive foncée et lorsqu'on étend d'eau, l'acide devient jaune claire avec une fluorescence verte. Cette réaction permettrait de déceler 5 0/0 d'huile de sésame. La réaction subsiste avec des huiles chauffées, mais ne peut être comparée comme intensité avec les réactions de Soltsien et Baudouin.

Une huile fréquemment adultérée est l'huile d'amandes et *Chivoles* (*Ph. Ruords*, 1903, 225) a examiné les modes de recherches de l'huile de noyaux de pêche, en appliquant la réaction de Kreis : si on fait couler de l'huile à essayer sur un volume égal d'acide nitrique (densité = 1,4), puis une solution éthérée de phloroglucine à 0,1 0/0 et agite énergiquement, on constate en cas de présence de l'huile de noyaux de pêche, qu'il se développe une coloration intense rouge framboise, avec une pointe de violet, tandis que l'huile d'amande ne détermine qu'une coloration rose faible. Selon l'auteur, il serait possible de déceler ainsi la présence de 10 0/0 de noyaux de pêche.

Enfin, l'huile de lin a été étudiée au point de vue des falsifications, par *Sjollema* (*Zeitschr. Unt. Nahr. u. Gen.*, 1903, 631), qui recommande de déterminer en première ligne l'indice de réfraction et en cas d'anomalie l'indice d'acide et l'insaponifiable.

Industrie. — Un résumé des principaux brevets pris dans la rubrique *Corps gras*, donnera un aperçu des nouveautés réalisées dans le domaine industriel.

Le procédé d'extraction des huiles d'olive, appliqué avec succès par la Société Générale des huiles d'olive du Sud Tunisien, est publié par *Breillard* (*J. d. C. G.*, 1904, 291). Il consiste dans le concassage des olives, suivi d'un passage aux broyeurs à deux meules, qui complètent la réduction de la matière en pâte d'une finesse excessive. Cette pâte est délayée dans un volume égal d'une lessive de carbonate de potasse et de soude, en opérant dans une citerne revêtue de carreaux vernissés de 10 m. c. de capacité, complète le volume et chauffe à 30 à 40°, puis établit un courant électrique. La lessive facilite la séparation de la matière grasse et dissout la matière colorante, ainsi que les matières étrangères. On laisse reposer quelques heures et décante la matière grasse. Par ce procédé on extrait toute l'huile d'olive et de plus on obtient en moyenne partie une qualité comestible.

Ce même auteur (*Aug. Seif. Zeit.*, 1903, 496), propose d'opérer l'extraction d'huile d'olive, en soumettant les olives écrasées, mélangées avec une solution de soude, et chauffées à 30° à 40° à un cou-

rant électrique, puis épurer l'huile électriquement, en soumettant à ce traitement un mélange d'huile et une solution d'alun ou de sel marin.

Schwab (*Augs. Seif. Zeit.*, 1903, 496) préconise le remplacement de la pression par la force centrifuge (turbines) dans la fabrication des huiles d'olive.

Certaines huiles d'olive, comme celles de Tunisie, se figeant par le froid, *Bestainchaud* propose de les soumettre à un refroidissement et de décanter à froid la partie liquide, seule vendable comme huile d'olive, la partie solide étant destinée à être utilisée en savonnerie.

Un brevet (Br. all., 135.081), pris par *Julius Neudoerfer* et *Dr Isidor Klimont*, vise la fabrication d'un beurre artificiel (margarine) et de graisses alimentaires, ayant la saveur du beurre naturel, exempts d'azote et se conservant bien, par l'addition à l'oléomargarine ou autres graisses, de produits volatils, obtenus par distillation à la vapeur d'eau, du lait ou de ses dérivés. L'influence de cette addition est augmentée par l'addition d'aldéhydes butyrique, isobutyrique et capronique, ainsi que de substances synthétiques analogues.

Carl Fresenius (Br. all., 143.946) revendique un procédé d'épuration des corps gras, plus spécialement applicable aux huiles de noix de coco, fondé sur le traitement par les alcalis ou terres alcalines, en présence d'un agent de protection, comme le charbon, etc., en opérant sous une faible pression, 1 atm. environ, et chauffant légèrement, pour faciliter la résolution de l'émulsion produite (*Ch. Rev.*, 1903, 240).

Dr. Wilhelm Majert a breveté (Br. all., 144.180) un procédé d'épuration de l'huile de ricin, par combinaison des acides gras libres avec un alcali employé sous forme de solution alcoolique et séparation ultérieure des savons formés par agitation avec des solutions étendues d'alcool méthylique, d'alcool éthylique ou d'acétone, suivie de lavages à l'eau.

Le désuintage de la laine fait l'usage de divers brevets :

Born (Br. all., 143.567) propose de faire cette opération par un battage énergique dans une atmosphère chargée de poussières sèches de substances absorbant les corps gras (kieselguhr, craie, argile, etc.). Le procédé paraît d'une efficacité douteuse.

Erben (Br. all., 1435.67) exprime la laine dans l'appareil même où se fait l'épuisement, avant de la soumettre à l'action de la vapeur.

Markens (Br. all., 141.595) épure les solutions benzéniques de suint, pour les débarrasser des subs-

tances étrangères entraînées par la benzine et qui souilleraient le suint après l'élimination du dissolvant, par agitation avec une solution de sel marin, additionnée d'acide sulfurique.

Breda (Br. All., 144.868), fractionne le suint par traitement par de l'acétone, en faisant remarquer que les parties les moins consistantes se dissolvent en premier et par addition d'eau se précipitent en premier.

Charles Wacker a breveté (Br. all., 135.566) un appareil pour l'extraction des graisses de poissons, viandes, etc., consistant en deux tuyaux coniques, accouplés par un tube cylindrique, le tout disposé dans un bain-marie. Ces tuyaux sont perforés de petits orifices et sont traversés dans le sens de la longueur par une vis sans fin à axe creux, perforé également de petits orifices. La substance est introduite dans un entonnoir, d'où par une vis elle est entraînée dans le système ci-dessus. L'axe creux des vis sans fin sert à l'admission de la vapeur.

Les substances grasses séparées par la pression et la vapeur, viennent surnager à la surface à l'état fondu. L'appareil est continu.

Le *Dr Oskar Liebreich* a pris un brevet (Br. all., 136.917) pour un procédé de préparation de bougies, onguents, lubrifiants, etc., fondé sur l'emploi d'acidyl dérivés de bases aromatiques, par leur incorporation dans les acides gras, corps gras, etc.

Enfin le problème du dédoublement des corps gras par les ferments fait l'objet de deux brevets (145.413, 147.757) et a pu être obtenu en dehors des graisses de ricin, au moyen de caséine, sérum-albumine, myrosine, émulsine, stéapsine, abrine, linaria, etc.

Tel est l'aperçu de l'évolution de la chimie des corps gras en 1904, et, ainsi que nous l'avons mentionné au début, les progrès réalisés pendant cette année ne sont que d'ordre secondaire.

N. CHERCHEFFSKY,
Ingenieur-Chimiste.

REVUE DES PÉRIODIQUES FRANÇAIS & ÉTRANGERS

Tannage américain du poulain

(Sch. A. *Leath. Rep.*, d'après H. A. C., 1904, 41, 643).

On peut produire une bonne qualité de cuir avec les peaux de poulain en les tannant au gambier ou au palmetto. Voici une méthode de tannage de ces peaux :

Les peaux exigent un traitement complet de travail de rivière, le chaulage et la purge doivent être soigneuse-

ment effectuées de manière à produire un cuir mou et souple.

Les peaux sèches doivent être parfaitement revenues à la trempe avant de les mettre en chaux, on peut accélérer la trempe par l'emploi de sulfure de sodium.

Les peaux salées vertes doivent être trempées dans de l'eau claire froide, pendant 2 à 3 jours ; l'eau étant changée tous les jours, écharner le troisième jour et les laisser dans l'eau froide pendant toute la nuit. Les peaux sèches doivent être trempées pendant un jour de plus, avant de commencer le chaulage. Les peaux doivent toujours être propres et exemptes de sel, etc., avant de subir le chaulage.

On chault à l'aide de chaux arséniquée. La première chaux doit être faible et vieille, on fait passer tous les jours les peaux dans une chaux plus forte. Au bout de cinq jours les peaux peuvent être mises dans des chaux fraîches.

Pour faire ces chaux fraîches, employer 50 livres de chaux et 3 livres d'arsenic par 1.000 livres de peaux brutes. Un ou deux jours suffisent généralement pour terminer le chaulage. Ebourrer alors et placer de nouveau les peaux dans les chaux pendant un jour. On fait ensuite subir un nouvel écharnage si on le juge utile. Vient alors la purge.

La purge s'effectue avec de la fiente de pigeon, elle doit se faire à fond pour que toute la chaux ait bien disparu des peaux.

Lorsque l'on emploie l'extrait de palmetto pour le tannage, il faut commencer avec un jus froid de palmetto d'une force de 8° bk. (10 à 11° Baumé) et y faire tourner les peaux pendant une heure. Les placer alors dans un tambour et les tanner avec un jus de palmetto de 30° Ba à la température de 24° cent. Pour 100 livres de peaux à tanner il faut 65 livres d'extrait. Un séjour de 6 à 8 heures dans le tambour suffit pour le premier tannage. Presser alors, raser et retanner dans un tambour avec un jus de 30° Bc. Le retannage demande habituellement 1 heure quoiqu'un traitement plus prolongé ne soit pas dangereux.

Après ce temps on enlève le cuir du tambour et on le lave à l'eau tiède, après quoi on le presse puis le nourrit.

On peut nourrir immédiatement ou on peut faire passer le cuir dans l'huile immédiatement après le tannage, sécher, puis nourrir.

Lorsque l'on nourrit immédiatement après le tannage, procéder de la manière suivante :

La nourriture doit être passée à la vapeur jusqu'à ce que l'on ait obtenu une température de 60° cent. Elle est composée de savon et de dégras, 5 livres (2 k. 265) de savon et 1 gallon (3 lit. 785) et 1 pinte (0 lit. 473) de dégras bouilli, suffisent pour 450 livres (204 k.) de cuir pressé. Les peaux doivent passer de 30 à 40 minutes dans cette nourriture, jusqu'à ce qu'elles aient absorbé toute la graisse. Si le cuir est en bonne condition en ce qui concerne l'humidité, la nourriture est rapidement et uniformément absorbée. Après la nourriture, retirer le cuir du tam-

bour, rincer à l'eau chaude, presser, laisser égoutter pendant plusieurs heures et faire sécher.

Lorsqu'on sèche le cuir avant de lui donner la nourriture, il faut le retirer du jus de tan, le laver, bien l'ouvrir sur fleur et lui donner une couche d'huile, puis sécher, humecter et nourrir.

L'huile appliquée au cuir fraîchement tanné nourrit les fibres, rend la fleur molle et souple et empêche le craquelage.

On peut faire l'application de l'huile, soit à la main, soit à l'aide du tambour. Une fois le cuir sec, le peser et l'humecter à l'eau chaude, puis le laisser séjourner en pile pendant 24 heures, il est alors prêt à prendre la nourriture. On peut aussi raser les peaux à cet échelon du traitement, si elles ne l'ont pas déjà été.

Voici la recette d'une bonne nourriture :

Dans un 1/2 baril d'eau, dissoudre par ébullition et agitation 25 livres (11 k. 325) de savon, ajouter 50 livres (22 k. 650) de suintine anglaise et 1 gallon 1/2 (5 lit. 677) de toute autre bonne huile à nourriture. Bien mélanger à fond l'huile et le savon et ajouter assez d'eau pour avoir 50 gallons (189 lit. 1/4) de nourriture. Appliquer cette nourriture au cuir à la température de 37°77 cent., laisser égoutter le cuir pendant quelques heures, puis le faire sécher.

Ouvrir alors le cuir et le finir comme on le désire. On colore généralement la chair et on noircit la fleur après que le cuir a été nourri et séché. On préfère habituellement un finissage mat pour ce genre de cuir.

Colles pour cuir. Très adhérentes et résistant bien à la chaleur (C. H. A. C., 1904, 41, 642).

a) On dissout 100 parties de chlorure de calcium dans 400 p. d'eau. Dans cette solution on fond 500 p. de bonne colle de Cologne pendant 12 heures et on chauffe dans un bain de vapeur jusqu'à dissolution complète.

b) On dissout 250 p. de sucre dans un ballon de verre au bain-marie dans 750 p. d'eau ; on ajoute 65 p. de chaux éteinte et on chauffe le mélange pendant trois jours à 70-75° C., en remuant souvent. On laisse alors refroidir et on décante au clair après le dépôt. Dans 400 p. de la solution claire, on fait gonfler 600 p. de bonne colle de Cologne réduite au préalable en petits morceaux, pendant trois heures, et on chauffe alors dans un récipient couvert au moins pendant 10 heures en remuant de temps en temps dans un bain de vapeur ou dans un récipient plus grand que le premier et rempli d'eau bouillante. On remplit à plusieurs reprises avec de l'eau le récipient extérieur, pour remplacer l'eau évaporée, on neutralise complètement la colle fortement alcaline au moyen d'acide oxalique (il en faut à peu près 30 p.) et enfin on ajoute 1 p. d'acide carbonique liquide. Si la colle est encore trop épaisse, on peut l'étendre avec 10-20 p. d'acide acétique.

c) Voici maintenant une recette de colle à la gutta-percha résistant à l'eau : On dissout 20 parties de gutta-percha dans 50 p. de sulfure de carbone avec 10 p. d'huile de téré-

benthine et on ajoute ensuite 20 p. d'asphalte de Syrie en poudre. Après un repos de plusieurs jours, la masse est bien homogène : si elle est trop claire, on la fait évaporer jusqu'à ce qu'elle présente une fois refroidie la consistance du miel. A la place où l'on applique cette colle, le cuir doit être bien dégraissé à la benzine.

Perfectionnements dans la fabrication de l'outremer, par M. C. F. Cross (*Journ. Electr.*, 1904, 196, 5).

Ce procédé consiste à substituer entièrement ou en partie au charbon et à la farine fossile, ou autre minéral du même genre, un mélange intime de carbone et de silice presque débarrassé des autres éléments constitutifs, et fait en carbonisant des matières végétales particulières.

La matière brute choisie pour la carbonisation doit être une matière dont le charbon de bois contient une grande proportion de silice, c'est-à-dire au moins 90 0/0 de la totalité des éléments constitutifs minéraux. Le charbon de bois obtenu en carbonisant les balles ou écorces de riz dans des conditions telles qu'il retienne 20 à 30 0/0 de son poids de charbon organique, convient particulièrement. Ce produit de rebut donne un charbon de bois contenant une proportion extraordinairement élevée de silice, combinée avec les résidus organiques carbonisés, et libre de tout élément constitutif susceptible de rendre un certain nombre de charbons et de minéraux siliceux impropres pour la fabrication d'outremer, ou de diminuer leur valeur à ce point de vue.

Ce charbon spécial est mélangé d'alcalinoterreux et de soufre, comme dans les mélanges ordinaires destinés à la fabrication de l'outremer, les proportions étant calculées suivant celles du charbon et de la farine fossile auxquels ce charbon est substitué.

Par exemple un beau bleu peut être obtenu en chauffant au rouge de la manière ordinaire, un mélange consistant en :

Charbon	41	Parties en poids.
Kaolin	77	— —
Soufre	78	— —
Soude caustique (Le Blanc)	60	— —
Balles ou écorces de riz carbonisées	18	— —
Sulfure de sodium	3	— —

Ou bien un mélange de :

Charbon	41	Parties en poids.
Kaolin	77	— —
Soufre	80	— —
Soude caustique	60	— —
Balles ou écorces de riz carbonisées	25	— —

Densité et composition de jus d'égale force tannante de diverses matières tannantes et extraits, par J. PAESSLER (*Journ. Chem. Soc.*, d'après H. C., 1904, n° 35, p. 547).

Cette étude a pour but de rechercher la signification du

barkomètre (densité) actuellement si fréquemment employé.

Le tableau ci-dessous montre les rapports et les densités

correspondantes pour la plupart des jus tannants usuels, arrangés selon la force en tanin des jus de densité similaire.

Tableau montrant les relations entre les densités et la composition de certains jus tannants.

Matières employées pour les jus	Jus de même densité, soit : 2° B. = 1.014 Poids spécifique = 140 Bk.					Jus de même force tannante (soit 2 0/0)					
	Tanins	Non-Tanins	Total soluble	Rapport des non-Tanins avec les Tanins		Tanins	Non-Tanins	Matière totale soluble	Densités		
				Rapport non-Tanins ou total	Rapport Tanins soluble				Degrés Baumé	Poids spécifique	Degrés Barkomètre
Extrait de Myrobolans.	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	2.20	1.0152	15.2	
Sumac.	1.8	1.2	3.0	66	60	2.0	1.3	3.3	2.10	1.0145	14.5
Ecorce de pin.	1.9	1.4	3.3	74	58	2.0	1.5	3.5	1.90	1.0131	13.1
Divi-divi.	2.1	1.7	3.8	82	55	2.0	1.6	3.6	1.80	1.0124	12.4
Ecorce de chêne.	2.2	1.1	3.3	50	67	2.0	1.0	3.0	1.80	1.0124	12.4
Extrait de bois de chêne.	2.2	1.2	3.4	55	65	2.0	1.1	3.1	1.75	1.0121	12.1
Myrobolans.	2.3	1.4	3.7	61	62	2.0	1.2	3.2	1.70	1.0117	11.7
Valonée.	2.3	1.0	3.3	44	70	2.0	0.9	2.9	1.60	1.0110	11.0
Trillo.	2.5	0.9	3.4	36	74	2.0	0.7	2.7	1.60	1.0110	11.0
Extrait de bois de châtaignier.	2.5	0.8	3.3	32	76	2.0	0.6	2.6	1.60	1.0110	11.0
Noix de galles.	2.5	1.2	3.7	48	68	2.3	1.0	3.0	1.55	1.0107	10.7
Cube gambier.	2.6	0.8	3.3	32	76	2.0	0.6	2.6	1.55	1.0107	10.7
Mimosa.	2.6	1.0	3.6	39	72	2.0	0.8	2.8	1.40	1.0096	9.6
Extrait de quebracho (a).	2.9	0.6	3.5	21	83	2.0	0.4	2.4	1.30	1.0089	8.9
» soluble à l'eau froide, Mark « B » (b).	3.1	0.6	3.7	20	84	2.0	0.4	2.4	1.25	1.0096	9.6
Ecorce de manglier.	3.4	0.7	3.9	22	82	2.0	0.4	2.4	1.20	1.0082	8.2
Extrait de quebracho ordinaire.	3.4	0.5	3.9	15	87	2.0	0.3	2.3	1.05	1.0073	7.3
Extrait de bois de quebracho.	3.8	0.3	4.1	8	93	2.0	0.2	2.2	1.00	1.0069	6.9

Pour des densités similaires, les jus contenant la moins grande quantité de non-tanins possèdent le plus fort montant de matière soluble totale et de tanin et une haute

densité n'est pas nécessairement associée à une haute force tannique (cf. extrait de myrobolam et de bois de quebracho).

Proportions 0/0 de gaz employées		Durée — Pression 1 pouce = 25 mm.		Hauteur de la flamme au-dessus des barreaux en pouces	Durée — Pression 2 pouces = 50 mm.		Hauteur de la flamme au-dessus des barreaux en pouces
Gaz de houille	Gaz à l'eau	Temps en minutes	Consommation en pieds cubes		Temps en minutes	Consommation en pieds cubes	
100	00	13.5	2.30	1.5	9.75	2.45	2
90	10	13.5	2.30	1	10.25	2.45	1.75
80	20	14.25	2.30	1	10.5	2.45	1.5
75	25	14.5	2.30	1	10.75	2.45	1.5
50	50	15.5	2.40	0.75	11.25	2.50	1.5
25	75	15.75	2.40	0.75	11.5	2.50	1.25
00	100	16	2.40	0.5	12.5	2.50	1
100	00	11	2.35	2	8.5	2.65	2.5
90	10	11.5	2.35	1	8.75	2.70	2
80	20	11.5	2.35	1	9	2.70	2
75	25	11.75	2.40	1	9	2.70	2
50	50	12.25	2.45	0.9	9.25	2.72	1.75
25	75	12.5	2.45	0.9	9.5	2.72	1.5
00	100	13.5	1.46	0.75	10	2.75	1.25

NOTA. — Température de l'eau avant les expériences = 50° Fahr. (10° centigrades). Lecture du temps et de la consommation faite au moment de l'ébullition vive. Emploi de brûleurs d'ébullition Fletcher.

Le barkomètre donne une fausse apparence de force aux jus riches en non-tanins, c'est surtout le cas des extraits ou par surchauffage ou autrement, les non-tanins sont développés aux dépens des tanins.

Ainsi l'on trouve que trois jus fournissent les données suivantes : 20,9 degrés 50,1 degrés et 97,4 degrés Bark. et contiennent respectivement 0,1, 1,3 et 4,1 0/0 de tanin.

Blanchiment électrolytique de la pâte à papier (*The Pulp and Paper Magazine of Canada*, 1904, 213).

Le chlorure de chaux, qui est presque le seul agent employé en papeterie, présente de nombreux inconvénients ; outre que son délayage est une opération difficile, on ne peut l'éliminer complètement, malgré les anti-chlores, acides, soude, etc., et il reste dans la pâte des résidus, qui encrassent rapidement les organes des machines, qui sont ainsi rapidement détériorés.

Enfin l'écoulement des eaux résiduelles dans les rivières, étant prohibé, elles constituent un sous-produit encombrant, il faut également rappeler l'action délétère du chlore sur les ouvriers.

Le blanchiment électrolytique est affranchi de ces divers inconvénients, et n'exige comme matière première que du sel marin, qu'il est facile de se procurer. Le prix de revient varie avec le coût de l'énergie électrique ; toutefois comme base d'appréciation, on peut évaluer dans le procédé électrolytique le kil. de chlore actif de 0 fr. 30 à 0 fr. 35, tandis que dans le procédé au chlorure de chaux, son prix atteint 0 fr. 65, en admettant que le 1/3 du chlorure employé est utilisé, ce qui est un maximum. Malgré ces avantages, le procédé électrolytique est peu employé à cause du prix élevé de l'appareil électrolyseur, dû surtout aux électrodes en platine.

Résultats industriels obtenus avec la saponification par fermentation (*Seifenfabrikant*, 1904, 614).

Un procédé industriel ne peut recevoir sa complète consécration que par les résultats de la pratique, car bien des fois ces derniers n'ont qu'imparfaitement répondu aux données du laboratoire. Les publications faites sur le procédé de saponification par ferments, n'ont présenté à ce jour qu'un caractère demi-industriel, aussi la communication faite par l'auteur sur les résultats obtenus dans une savonnerie, après un travail régulier pendant 3 mois, présente-t-elle un réel intérêt. Le traitement de 61.664 livres d'huile de lin a comporté une couche intermédiaire de graisse de 6 0/0 environ, qui a toutefois pu être régénérée quantitativement, de manière qu'aucun déchet n'a existé. Les bénéfices bruts réalisés dans cette opération ont été évalués à

4.631 marks. Comme glycérine, on a retiré 7,8 0/0. L'auteur conclut en préconisant énergiquement le procédé par fermentation en savonnerie.

Thorium, Carolinium, Berzelium, par CHARLES BASKERVILLE (*Journ. Am. Chem. Soc.*, 1904, 922).

L'auteur arrive, à la suite de diverses considérations, à la conclusion que le thorium n'est pas un corps radio-actif primaire, mais est un composé de trois éléments (thorium, carolinium, berzelium). Malgré cette hypothèse plausible, l'auteur ne veut point affirmer, avec certitude, avant l'analyse spectrale complète.

Blanchiment des cuirs, par KOHNSTEIN (*Gerber*, 1904, 189).

Un blanchiment naturel peut être obtenu avec les cuirs chamoisés par l'action du soleil, avec les cuirs tannés aux extraits, par congélation des cuirs humides, ce qui détermine un assouplissement. Comme procédés chimiques, l'auteur signale : les acides (oxalique, sulfurique et sulfureux), l'acétate de plomb et l'acide sulfurique, le soufrage, l'oxydation avec les peroxydes de sodium et baryum. De plus, on peut blanchir les cuirs mécaniquement, par exemple avec lessives grasses et savonneuses, secondées par un foulage avec du talc, china-clay ou de la baryte.

Détermination de l'alcool méthylique dans le formol marchand, par STRITAR (*Ztschr. f. Anal. Chem.*, 1904, 401).

Pour déterminer l'alcool méthylique dans le formol marchand, on dilue 5 cc. de formol avec 100 cc. d'eau, puis ajoute un excès d'ammoniaque (10 cc. à 12 cc. suffisent en général) et distille, en recueillant 50 cc. dans une fiole de 100 cc. et, après acédification avec de l'acide acétique, complète à 100 cc. avec de l'eau. On dose alors l'alcool méthylique dans 5 cc. de cette solution, qui ne contient que des traces de formol, d'après la méthode à l'iode.

Electro-métallurgie de l'acier

(*Ind. Electromet.*, 1904, 48).

Le tableau ci-dessous réunit l'ensemble des procédés proposés à ce jour, pour la fabrication électro-métallurgique de l'acier. A ces dernières il faut ajouter le procédé récent de M. Gin pour l'affinage électrique de la fonte.

Procédé	Années	Type de four	Electrode	Point de départ	Consommation chevaux-heure par tonne
Gérard.	1896	sans électrodes	—	fonte et riblons	—
Gin-Leleux	1897	à électrodes	charbon	fonte et riblons	—
Stassano	1898	à électrodes	charbon	minerai	4.000
Kjellin	1900	sans électrodes	—	fonte et fer	1.320
Gérard.	1901	à électrodes	charbon	minerai	—
Heroult	1901	à électrodes	charbon	fonte et riblons	1.200
Keller	1901	à électrodes	charbon	fonte et minerai	3.800
Harmet.	1901	à électrodes	charbon	minerai	3.600
Schneider	1901	sans électrodes	—	—	—
Ruthenburg	1901	à électrodes	charbon	minerai	4.000
Conley.	1902	à électrodes	charbon	fonte et riblons	4.043

DEUXIÈME PARTIE

Brevets d'Invention de l'Industrie chimique (1)

Utilisation nouvelle dans les industries du caoutchouc et fabrications des couleurs, de la céramique et des carreaux en ciment, des sulfates de chaux et des carbonates de chaux artificiels provenant comme résidus de fabrication, des industries chimiques qui les produisent.

Pap M. ALFRED MONIN [342.797].

Cette invention a pour objet l'utilisation et l'application nouvelles dans les industries du caoutchouc, de la fabrication des couleurs et dans l'industrie de la céramique, y compris la fabrication des carreaux en ciment, des sulfates de chaux et des carbonates de chaux artificiels obtenus à l'état de précipité comme sous-produits ou résidus dans la stéarinerie, la savonnerie, la fabrication du phosphore, des phosphates de soude, de la soude caustique et toutes autres industries chimiques qui produisent ces sulfates ou carbonates de chaux précipités.

L'utilisation nouvelle de ces sulfates et carbonates de chaux dans les industries spéciales du caoutchouc, la fabrication des couleurs, de la céramique, y compris celle des carreaux en ciment, les met, après leur épuration, en raison de l'état moléculaire extrêmement fin et régulier de ces résidus, au même rang comme valeur marchande, que les tales, les kaolins et les ocres employés dans lesdites industries comme charges, comme colorants ou comme mélanges.

Le procédé permettant de rendre utilisables ces sulfates et carbonates de chaux précipités provenant comme résidus de fabrication chimiques quelconques, consiste à les soumettre tout d'abord, en les préservant du contact des gaz et des poussières émanant du combustible, à une température variant suivant l'origine et la composition de ces résidus, de

400 à 1.500 degrés. Cette chaleur les débarrasse de toutes leurs principales impuretés variables suivant l'industrie chimique dont elles proviennent et leur donne selon le degré de chaleur et aussi suivant la nature des impuretés qu'ils renferment, des teintes blanc éclatant, blanc rosé, blanc crème, rose ou rouge, fournissant ainsi toute la gamme des tons réalisés par les tales, les kaolins et les ocres, produits naturels.

Ces sulfates et carbonates de chaux sont ensuite concassés et broyés, puis tamisés finement, après quoi ils constituent des produits susceptibles d'être utilisés au même titre que les tales, kaolins et ocres naturels de teintes diverses employés dans les industries désignées ci-dessus.

Procédé de fabrication de nouvelles cyanines

ACTIEN-GESELLSCHAFT FÜR ANILIN-FABRIKATION
[342.656].

On connaît jusqu'à ce jour deux méthodes pour la fabrication des colorants connus sous le nom général « cyanines », et qui jouissent de la propriété de donner aux émulsions photographiques une sensibilité optique plus grande à certaines couleurs du spectre, spécialement à l'orange et au jaune. Ces colorants sont obtenus par la réaction entre les alcoyl-iodures de quinoléine et de quinaldine; d'autre part, on a combiné des quinaldines ou des toluquinaldines avec la m- ou p-toluquinoléine ou leurs dérivés.

Or, on a fait l'observation remarquable qu'on peut obtenir des colorants de même genre si l'on fait réagir les dérivés alcoyl-haloïdes des β -naphtoquinaldines sur les dérivés alcoyl-haloïdes de quinoléine ou de m- ou p-toluquinoléine, tandis que les α -naphtoquinaldines ne subissent pas la même réaction. En outre, les naphtoquinaldines ne réagissent pas avec les naphtoquinoléines, mais des colorants du groupe des « cyanines » prennent naissance lorsqu'on met en réaction les α - ou β -naphtoquino-

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

léines avec les alcoyl-haloïdes de quinaldine ou de m- ou p-toluquinaldine.

Les nouvelles cyanines ainsi obtenues communiquent aux émulsions photographiques une sensibilité plus grande au rouge et à l'orange que les cyanines connues jusqu'à présent, de sorte que, par exemple, le colorant préparé par la combinaison de β -naphtoquinaldine-alcoyl-iodée et de quinoléine-alcoyl-iodée, donne une sensibilité jusqu'à la ligne B du spectre, tandis que les colorants déjà connus ne le font que jusqu'à C ou bien à D $\frac{1}{2}$ C.

L'exemple suivant fera clairement comprendre l'invention.

On fait dissoudre 7 parties de β -naphtoquinaldine-éthyl-iodée et 11,8 parties de quinoléine-éthyl-iodée dans 160 parties d'alcool, on fait bouillir et on y ajoute 2 parties de potasse caustique après l'avoir dissoute dans de l'alcool. Après une ébullition d'environ un quart d'heure, la formation du colorant est complète. Le produit de la réaction est recueilli d'après la méthode usuelle; il forme des cristaux d'un lustre vert.

En faisant usage de ce colorant d'après la manière usuelle pour la fabrication de plaques photographiques ou d'émulsions photographiques quelconques, on obtient des articles d'une grande valeur technique. Leur sensibilité au rouge et à l'orange est beaucoup plus grande que celle communiquée par les colorants correspondants déjà connus; néanmoins, la sensibilité à la partie bleue du spectre n'est pas amoindrie. C'est ainsi que l'on peut faire, en se servant d'un écran d'un jaune intense, des épreuves instantanées très courtes, ce qui est très important pour la production des images en trois couleurs.

Procédé de fabrication des alcools, éthers acide acétique, etc.

COMPAGNIE URBAINE D'ÉCLAIRAGE PAR LE GAZ
ACÉTYLÈNE [338,865]

Nous avons pensé que, pour la production chimique des alcools, des éthers, acide acétique, etc., il était logique de partir d'un corps se rapprochant le plus possible du résultat à obtenir.

En conséquence notre procédé consiste à partir de l'éthylène, gaz que nous obtenons directement :

1° En soumettant un corps préalablement mélangé à du carbone à la chaleur soit du four électrique, soit de toute autre source calorifique susceptible de développer une température suffisante pour le fondre et obtenir ainsi du carbure approprié;

2° En décomposant le carbure par l'eau ou par tout autre liquide approprié.

L'éthylène ainsi obtenu peut être transformé en alcool, acide acétique, etc., par les méthodes suivantes :

1° Par la transformation de l'acide sulfurique en acide sulfovinique par absorption mécanique d'éthylène;

2° En mettant en présence, à la pression normale, l'éthylène et l'eau convenablement divisés à l'aide d'un pulvérisateur, ou autrement;

3° Par le mélange sous pression de la vapeur d'eau et du gaz éthylène et laissant condenser cette vapeur dans une atmosphère dudit gaz.

Pour réaliser économiquement ce programme nous prenons une unité quelconque d'un oxyde métallique dont la formule chimique soit telle qu'il contienne de l'hydrogène à une puissance telle que, par suite de la décomposition de l'eau, H⁺ soit obtenu.

De ces corps nous citerons ceux-ci après, sans vouloir en limiter le nombre et par suite nous restreindre à leur emploi exclusif : glucine, lithine, manganèse, etc.

A un oxyde répondant aux conditions ci-dessus on ajoute soit de la chaux, soit de la baryte, soit de la strontiane dans des proportions variant entre 1/2 et 3/5. Le mélange ci-dessus sera pour la commodité de ce qui va suivre désigné sous le nom de M et est ce que nous appellerons le mélange initial.

Le mélange M est aggloméré avec du carbone sous forme de coke ou d'anthracite et ayant comme liant un hydrocarbure économique tel que brai, huiles lourdes, etc.

Cet aggloméré est introduit en morceaux de grosseur convenable dans le four électrique ou dans tout autre appareil de chauffage suffisant pour obtenir la fusion et par suite la formation d'un carbure dont le nom principal dépendra de l'oxyde employé.

Dès que le carbure est refroidi, il est introduit dans un générateur tel que celui qu'on emploie pour la fabrication de l'acétylène, et agissant par contact. Une production de gaz éthylène est obtenue, qui est emmagasiné dans un gazomètre.

Les résidus de cette fabrication d'éthylène qu'on retournera au fond du générateur se trouve constituer précisément la masse initiale M qu'il suffit de mélanger à du carbone ainsi qu'il a été dit précédemment pour reproduire l'aggloméré qu'on aura à soumettre au traitement de fusion.

Nous ne donnerons dans la présente demande de

brevet une description détaillée que de la première méthode citée plus haut pour l'obtention de l'acide sulfovinique.

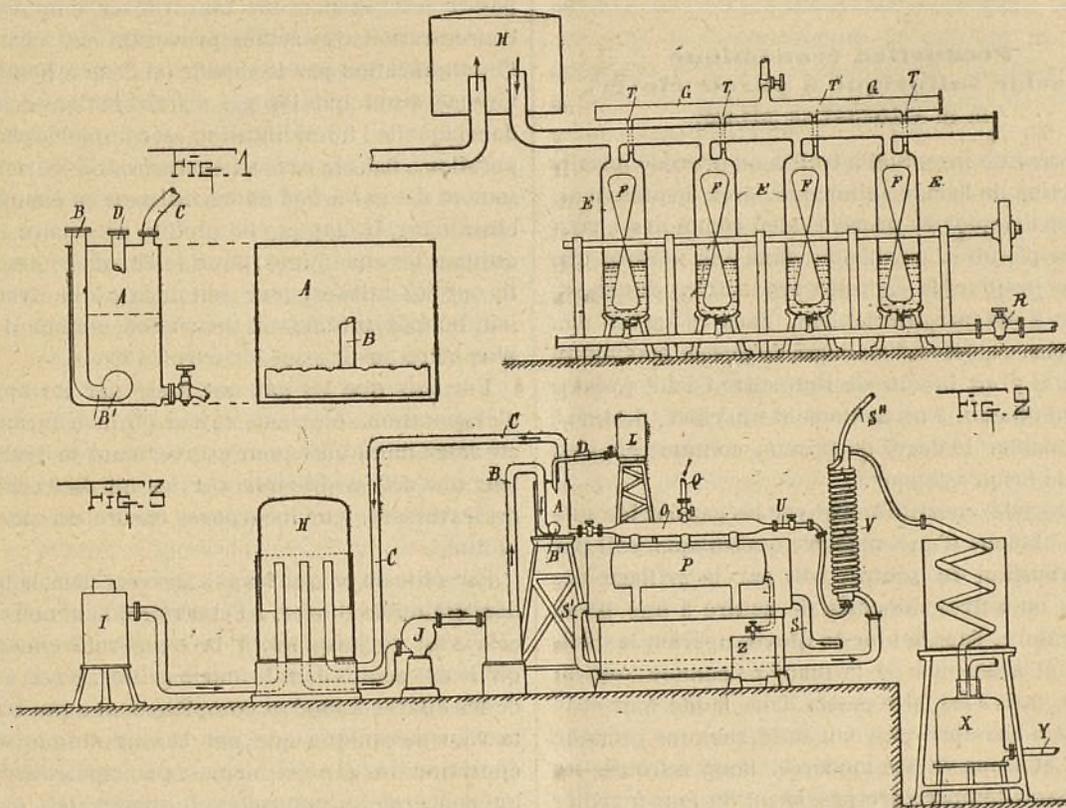
a) Fig. 1. Du gazomètre contenant l'éthylène le gaz est aspiré par un ventilateur qui le chasse sous pression et l'envoie par la conduite BB' dans un récipient en plomb A contenant de l'acide sulfurique. Le dégagement est conduit de telle façon dans ledit récipient que l'éthylène sous pression est obligé d'y barboter d'une façon énergique.

L'éthylène non encore dissous dans l'acide est refoulé naturellement par C au gazomètre pour y

être aspiré de nouveau. D marque l'introduction de l'acide sulfurique.

b) Fig. 2. L'éthylène sortant du gazomètre H passe dans des mélanges E dans lesquels des hélices en plomb antimonieux F sont actionnées par une force motrice extérieure. Par les tuyaux T on introduit l'acide sulfurique venant de G dans les mélangeurs F jusqu'à un niveau déterminé (1/3 environ de la hauteur). Après un brassage suffisant on envoie par le robinet R l'acide sulfovinique dans l'appareil à distiller.

A titre documentaire et sans que leurs formes ni



leurs dimensions puissent avoir une influence quelconque, nous donnons le croquis des appareils servant aux méthodes ci-dessus indiquées en a et en b.

L'acide sulfovinique ainsi obtenu est alors hydraté puis recueilli dans des récipients en plomb et soumis à une distillation plus ou moins fractionnée suivant la nature du liquide à obtenir et dans tous les cas jusqu'à déshydratation suffisante de l'acide sulfurique employé.

On utilise pour cette distillation la chaleur perdue des fours employés à la confection du carbure, ou celle provenant de la vapeur produite par une chaudière.

Les vapeurs de la distillation avant d'être condensées passent dans une colonne de purification contenant des matières appropriées telles que tournure de cuivre, etc. ; elles sont ensuite amenées dans un serpentin entouré d'eau où elles se condensent.

Fig. 3 représente schématiquement une vue d'ensemble d'une installation :

I est un générateur d'éthylène, H est un gazomètre, J est un compresseur qui envoie l'éthylène par la conduite B B' (voir fig. 1) dans le récipient en plomb A.

C est la conduite de retour au gazomètre de l'éthylène non absorbé, L est un réservoir d'acide sulfo-

rique et D la conduite qui amène cet acide dans le récipient A.

O, collecteur de l'acide sulfovinique, P, réservoir recevant un mélange d'eau et d'acide sulfovinique, Q, arrivée d'eau pour l'hydratation de l'acide, S arrivée de vapeur, S' S'' sortie de vapeur.

U, tube conduisant les vapeurs de la distillation dans la colonne de purification V remplie de tournure de cuivre; X, récipient recevant les produits distillés d'où ils sont recueillis par le robinet Y; Z, récipient recevant l'acide sulfurique déshydraté qui est renvoyé ensuite dans le récipient L.

Production économique d'acide sulfurique à pureté élevée

H. H. NIEDENFUHR [343.456]

La présente invention a trait à un procédé pour la production de l'acide sulfurique, avec lequel on arrive par l'emploi du procédé bien connu des chambres de plomb à augmenter dans une mesure non atteinte jusqu'ici la capacité productrice des chambres et à obtenir directement, dans le travail des chambres, un acide d'un degré de pureté maximum, sans qu'il y ait besoin de soumettre l'acide préalablement obtenu, à un traitement ultérieur, destiné à en augmenter le degré de pureté, comme cela s'est pratiqué jusqu'à ce jour.

Le procédé consiste à envoyer les gaz d'acide sulfureux obtenus d'une manière quelconque, soit par la combustion du soufre, soit par le grillage des pyrites ou autres minerais de soufre à une basse température, dans la tour de Glover opérant la dénitrification et alimentée de la manière connue avec du nitrose, puis à les faire passer dans ladite tour et le système à chambre qui y fait suite, sous une pression élevée, et à une vitesse modérée. Pour refroidir les gaz à haute température provenant du four à griller le minerai ou autres générateurs de gaz, on utilise les acides des chambres s'écoulant d'abord du dispositif de dénitrification en vue de leur concentration, et débarrassés de leurs principes azotés, ce qui se fait soit en faisant circuler les gaz dans un appareil approprié, par exemple dans une sorte de tour Glover, à l'encontre des acides ruisselant de haut en bas, soit en utilisant les gaz d'acide sulfureux au réchauffement de chaudières en plomb intercalées dans les conduits de gaz et recevant les acides à concentrer provenant des chambres. Ce dernier mode opératoire se recommande là où il s'agit d'obtenir des acides absolument purs. Néan-

moins le refroidissement peut être opéré de toute autre manière.

L'épuration des gaz est essentiellement favorisée par l'adjonction d'humidité. Dans les gaz humidifiés les impuretés sont enveloppées par le brouillard occasionné par le refroidissement, et peuvent en cet état, facilement être éliminées par les appareils épurateurs. En conséquence il faut que l'humidité soit incorporée aux gaz avant que ceux-ci arrivent aux appareils épurateurs, et ce, avant qu'ils aient atteint la température de 150° celsius.

Au cas où le refroidissement est effectué en faisant passer les gaz par une tour Glover employée à la concentration des acides provenant des chambres, l'humidification par la vapeur ou l'eau a lieu de préférence avant que les gaz n'arrivent dans cette tour dans laquelle l'humidification est complétée par l'évaporation. Dans le cas, au contraire, où le refroidissement des gaz a lieu en les utilisant au chauffage de chaudières, il faut que l'humidité nécessaire aux gaz quittant les chaudières pour le chauffage desquelles ils ont été utilisés, leur soit incorporée avant que leur température ne soit descendue, comme il est dit plus haut, au-dessous d'environ 150°.

Une fois que les gaz ont passé par les appareils d'évaporation, on peut, au cas où ils n'auraient pas été assez humidifiés pour exercer dans le dénitrificateur une action diluante sur les nitroses acides qui les traversent, leur incorporer encore un peu d'humidité.

Par suite de ce que les gaz arrivent dans la tour de dénitrification de Glover, à l'état refroidis et non comme cela s'est vu jusqu'ici, à la température maximum qu'ils ont acquis dans le four à griller, on est à même de les épurer à fond et complètement aussi bien par la voie mécanique que par la voie chimique. Une épuration des gaz eux-mêmes, principalement en ce qui concerne les impuretés chimiques, tels que l'arsenic et le fer dans le travail des chambres, était impossible avec le procédé de production de l'acide sulfurique appliqué selon le principe des chambres de plomb, parce que l'on effectuait la dénitrification des nitroses acides par la chaleur et qu'on obtenait par là une concentration des acides dénitrés. A cet effet il fallait que les gaz d'acide sulfureux soient admis à une très haute température en présence de laquelle toute élimination des impuretés chimiques était impossible. Alors comme d'après la présente invention, les gaz d'acides sulfureux sont envoyés à une température relativement très basse dans la tour de dénitrification, et que la dénitrification ne se fait plus

par la chaleur, mais bien par l'action combinée d'acides sulfureux et par l'action d'une dilution modérée des acides à dénitrer, alors que la concentration de l'acide sulfureux dénitré se fait de la manière ordinaire, comme il est dit plus haut, dans un endroit spécial de l'installation, on peut dès lors traiter les gaz d'acide sulfureux avant leur entrée dans le dénitrificateur, parce qu'alors leur refroidissement est admissible, de façon à en éliminer les impuretés chimiques, notamment l'arsenic et le fer. Ce traitement est opéré par un procédé d'épuration quelconque soit, par exemple, par le procédé d'épuration utilisé à la fabrication de l'anhydride sulfurique. L'épuration s'effectue de préférence en soumettant encore les gaz d'acide sulfureux à une épuration mécanique dans un filtre à gaz ou laveur, après leur refroidissement.

Par suite de la basse température à laquelle les gaz d'acide sulfureux sont admis dans le dénitrificateur, et par suite aussi de leur pureté, il en résulte une économie essentielle de nitre, attendu qu'il se perd très peu d'acide nitrique dans le procédé.

Une autre économie importante en acide nitrique, matière première la plus coûteuse dans la fabrication de l'acide sulfurique d'après le principe des chambres de plomb, est réalisée par l'adjonction d'un générateur de pression placé en avant de la première chambre et ce, soit en avant du dénitrificateur, soit entre celui-ci et la première chambre. On peut aussi, au besoin, disposer le générateur de pression aussi bien en avant qu'en arrière du dénitrificateur et en avant de la chambre. De cette manière on conjure par la disposition de ces appareils l'effet nuisible, sur le système à chambre et sa consommation en nitre, de la rapidité de mouvement démesurée des gaz, car on a plutôt toute facilité de faire passer les gaz aussi lentement que possible à travers chaque appareil du système. En plus de ce que le contact des réactifs, c'est-à-dire l'utilisation complète de chacun d'eux se trouve par là favorisé, la capacité d'absorption de la tour de Gay-Lussac se trouve avant tout fortement augmentée par le ralentissement extrême du mouvement de circulation.

Dans les systèmes à chambres employés jusqu'ici et ayant la source du tirage placée derrière la tour de Gay-Lussac ou entre une Gay-Lussac double toutes les résistances qui s'opposaient au mouvement des gaz entraient en action avec une rapidité précisément trop spontanée, d'abord dans tout l'appareil Gay-Lussac, puis dans la dernière tour de Gay-Lussac.

Alors que, par exemple, dans les procédés employés jusqu'à ce jour à la fabrication de l'acide sulfurique, on considérait un rendement de 8 kilogrammes d'acide sulfurique par mètre cube de chambre comme rendement maximum, on est loin d'être arrivé d'après ce nouveau procédé à la limite de rendement, avec 11 kilogrammes d'acide sulfurique par mètre cube de chambre. En même temps, il en est résulté, au lieu de la consommation de nitre de $1^{1/10}$ à $1^{2/10}$ d'acide nitrique à 36 degrés p. 100 de monohydrate sulfurique, considérée jusqu'ici comme la plus favorable, une consommation d'acide nitrique de 6/10 à 8/10 p. 100 seulement. Comme par suite de l'augmentation de pression et par la puissance de réaction plus élevée du mélange de gaz dans les chambres la température de celles-ci s'élève considérablement, il s'ensuit qu'il est nécessaire de faire disparaître d'une manière appropriée ce surcroît de température. On y arrive, par exemple, par la disposition en elle-même comme de tubes réfrigérants à l'intérieur des chambres, et en introduisant dans les chambres l'eau nécessaire à la formation de l'hydrate, non plus sous forme de vapeur mais bien sous la forme finement pulvérisée par exemple au moyen d'injecteurs.

Par suite du refroidissement et de l'humidification que subissent les gaz dans le présent procédé, avant qu'ils ne pénètrent dans le dénitrificateur, il se produit déjà avant leur admission dans les épurateurs, une épuration chimique partielle, vu que les combinaisons d'arsenic qui se volatilisent bien plus difficilement que l'acide sulfurique, se condensent déjà en partie dans les parcours des gaz.

Une petite partie du fer se trouve aussi éliminée par refroidissement dans les parcours des gaz. Ensuite les gaz d'acide sulfurique s'en vont comme il est dit plus haut, aux appareils épurateurs où les impuretés enveloppées par l'humidité sont éliminées.

L'élimination des impuretés a donc lieu dans le présent procédé, à un moment où elle s'opère le plus facilement. Dans les méthodes d'épuration employées jusqu'ici, où l'acide sulfurique finalement fabriqué est soumis à l'épuration, on était obligé, comme on le sait, de réduire l'acide arsénique contenu dans les acides, en acide arsénieux. Cela n'est pas nécessaire dans le présent procédé parce qu'ici il ne peut pas se former d'acide arsénique, attendu que l'arsenic est déjà éliminé avant d'arriver en contact avec l'acide nitrique déterminant l'oxydation.

On est ainsi à même d'obtenir dans le travail ordi-

naire des chambres, et tout en réalisant une économie importante d'acide nitrique, un acide sulfurique chimiquement pur dont le degré de pureté est tel qu'on ne retrouve du fer dans quelques analyses qu'à la cinquième décimale et qu'on n'obtient une faible trace d'arsenic qu'en employant un échantillon de 150 grammes d'acide à 50 degrés.

Souvent même l'acide n'accuse pas cette trace d'arsenic.

Ozoneur

PAR WESSELS DE FRISE [342.658]

Tous les appareils destinés au traitement électrique des gaz et surtout à la production de l'ozone, au moyen du courant à haute tension, ont le grave défaut commun de donner une quantité de produit moindre que celle formée dans l'appareil en réalité. C'est à ce phénomène de la dissociation ou redécomposition de l'ozone, qu'on doit le faible rendement d'ozone comparé au rendement théorique. En parlant de la décomposition de l'ozone, il y a lieu de laisser complètement de côté la décomposition spontanée qui, comme A. Warburg l'a démontré, dépend surtout de la température et du contact de l'ozone avec des corps étrangers et de considérer seulement la redécomposition partielle de l'ozone due aux effluves mêmes. Ce phénomène est constaté par tous ceux qui ont cherché à enrichir l'air ou l'oxygène en ozone, en les faisant passer successivement à travers de nombreux ozoneurs; on constate en effet que l'enrichissement en ozone est loin d'être proportionnel au volume d'effluves.

De nombreuses expériences ont permis de constater dans le fonctionnement des ozoneurs avec ou sans diélectrique, que ni le rendement en ozone pour le même ozoneur, ni le débit électrique ne sont proportionnels au volume d'effluves.

Il est connu que dans les ozoneurs sans diélectrique une électrode au moins est composée d'une plaque hérissée de pointes ou de lames tranchantes. Or, le débit électrique, ainsi que le rendement en ozone sont loin d'être proportionnels au nombre d'éléments formant la même électrode, et quand ces éléments sont très rapprochés, la formation d'ozone cesse presque entièrement.

Ce phénomène désavantageux pour la formation d'ozone peut être attribué à deux causes :

1° La dissociation de l'ozone formé sous l'influence des effluves mêmes.

2° L'efficacité et la nature différente de l'émission

des effluves par des pointes ou lames tranchantes, soit qu'elle s'effectue pour ainsi dire librement, voisinant avec un champ électrique au potentiel 0, soit qu'elle soit influencée par un champ électrique à haut potentiel.

L'ozoneur, qui fait l'objet de la présente invention, permet soit d'obvier à ces inconvénients, soit de les atténuer en grande partie en recueillant par fraction le gaz soumis à l'action de la décharge lente, soit après son passage à travers les effluves émis par la surface la plus petite, c'est-à-dire par le tranchant d'une lame métallique ou pointe, soit après son passage à travers quelques faisceaux seulement, dans le but d'augmenter la concentration d'ozone pour les cas où cela est nécessaire; de l'autre côté, les éléments, formant la même électrode, sont disposés de telle manière que la condensation électrique est ou supprimée ou réduite considérablement.

Les dessins annexés représentent, à titre d'exemple, trois variantes du nouveau type d'ozoneur, dont deux sans diélectrique et une à diélectrique.

La fig. 1 est une vue en élévation longitudinale de l'ozoneur sans diélectrique en forme de colonne verticale;

Les fig. 4 et 5 sont relatives à une variante sans diélectrique;

Les fig. 6 et 7 sont relatives à un appareil à diélectrique.

L'appareil en colonne des figures 1, 2 et 3 est constitué par un bâti en marbre ou autre matière isolante (*b*) dans lequel sont fixés deux montants (*m*) et (*m'*) qui portent respectivement les différents éléments (*a*) et (*a'*) formant électrodés; l'électrode (*a'*) consiste en un cercle formé par une lame métallique; l'électrode (*a*) consiste en un large tube circulaire fortement aplati; la forme légèrement bombée de chaque élément (*a*) permet de resserrer le faisceau d'effluves et d'augmenter ainsi son efficacité; à l'endroit où ces éléments sont fixés sur le montant (*m*), ils sont divisés en deux par une cloison intérieure (*c*); les raccords (*t*) et (*t'*), placés des deux côtés de ces cloisons, servent à l'arrivée et à la sortie d'air ou d'un liquide froid; chaque raccord (*t'*) peut être relié au raccord (*t*) de l'élément voisin, de façon à faire circuler le fluide réfrigérant d'un élément à l'autre ou bien tous les raccords (*t*) peuvent être reliés à un tube d'arrivée commun et tous les raccords (*t'*) à une sortie commune.

Un large tube d'aspiration (*r*), troué de distance en distance sur son pourtour par des séries de faibles

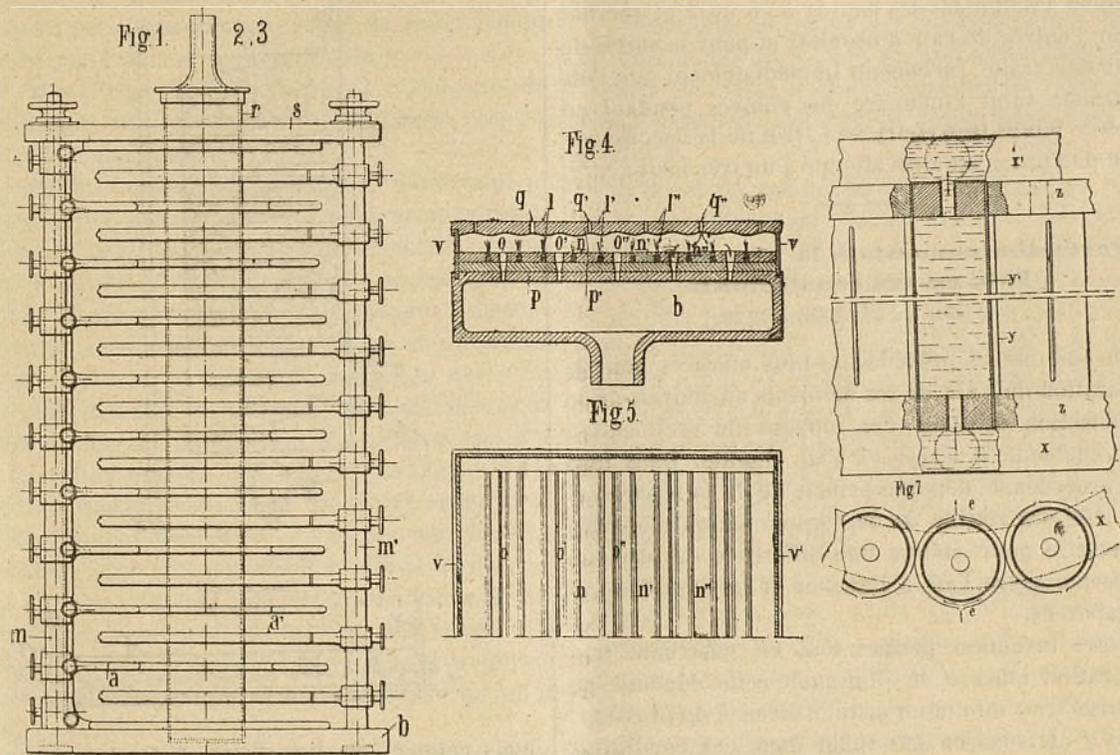
ouvertures appropriées complète l'ozoneur et forme une de ses parties essentielles.

Le montage et le fonctionnement de l'appareil s'effectuent de la manière suivante :

On fixe les éléments (a) et (a') sur les montants respectifs (m) et (m') de telle sorte que chaque élément d'une série se trouve entre deux de l'autre et à une distance rigoureusement égale ; on introduit le cylindre (r) formant réservoir d'aspiration qu'on

visse dans le bâti et l'on recouvre l'appareil ainsi monté avec le couvercle en verre (s) qui porte trois ouvertures circulaires : une au milieu pour laisser passer le tube (r) et deux de chaque côté pour les montants (m) et (m') de l'appareil.

En reliant un des montants de l'appareil à un pôle de transformateur à haute tension et l'autre soit à la terre, soit à l'autre pôle, on provoque l'émission d'effluves entre les électrodes en forme de lames de



couteaux et les électrodes contraires, légèrement bombées ; cette dernière forme a pour but de resserrer le faisceau d'effluves et d'augmenter son efficacité.

Le tube (r) étant fixé dans le bâti de manière que les séries de trous qu'il porte soient placées en regard des effluves, on conçoit qu'en produisant une aspiration dans le tube (r) tout l'air aspiré soit partagé entre tous les effluves d'une manière uniforme.

Une autre forme d'exécution, basée sur le même principe, est représentée, à titre d'exemple, sur la fig. 4 et sur la fig. 5. Dans cet ozoneur, les lames tranchantes (l) (l') (l''), etc., sont fixées sur une plaque commune (p) munie de fentes longitudinales (o) (o') (o'') ; les lames sont isolées électriquement l'une de l'autre par des plaques en verre (n) (n') (n''), etc., la plaque supérieure (p') formant l'autre électrode est

également munie de fentes longitudinales (q) (q') (q''), etc. L'espace compris entre les fentes, comme on le voit sur le dessin, est légèrement bombé dans le but de resserrer le faisceau d'effluves pour augmenter son efficacité. La distance entre les deux électrodes est fixée par deux lames épaisses en verre (v) (v'). Les fentes sont pratiquées dans les plaques de telle façon qu'en les appliquant l'une sur l'autre et en faisant aspiration dans le réservoir de réglage (b), l'air circule en zigzag en passant une fois seulement à travers un faisceau d'effluves.

Les principes d'aspiration d'air par fraction dans le but de diminuer la décomposition de l'ozone par l'effluve même peuvent être appliqués également pour les appareils à diélectrique. Les figures 6 et 7 représentent un appareil de ce système. Dans cet appareil, (x) représente un tube de section circu-

laire, formant un cercle qui est réuni avec un tube semblable (x') par des tubes en verre (y). Ces tubes aboutissent dans le haut et dans le bas dans une plaque de marbre et ces deux plaques (z) servent d'isolants. Chaque tube en verre (y) est muni d'un tube métallique (y') concentrique fixé entre les deux isolants et formant électrode. Les tubes métalliques se touchent extérieurement de manière à rendre l'appareil étanche. Ils sont munis de fentes longitudinales (e) (e) orientées vers le centre de l'appareil comme l'indiquent les figures 5, 6 et 7 et servent pour l'entrée de l'air à ozoniser et pour la sortie de l'air déjà traité. On conçoit immédiatement que l'air à traiter subit l'influence des effluves pendant un laps de temps très court, et l'arrêt de la décomposition de l'ozone est ainsi atténué à un très haut degré.

Perfectionnements à la séparation de l'air en ses constituants

PAR GEORGES CLAUDE [338.964]

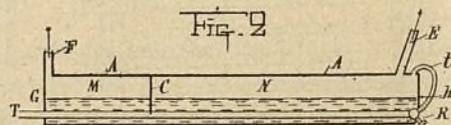
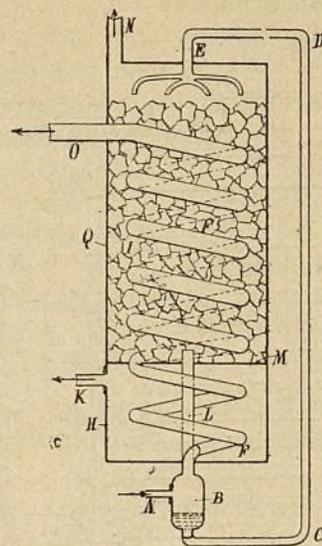
On sait que les procédés les plus efficaces pour la séparation de l'air en ses éléments au moyen de la liquéfaction utilisent des moyens de rectification convenablement adaptés à l'air liquide. Dans tous ces procédés, la dépense principale de la séparation est celle qui résulte de la consommation d'énergie nécessaire pour établir une différence de pression suffisante entre l'air à liquéfier et les liquides qui s'évaporent.

Notre invention permet tout en effectuant une séparation efficace de diminuer cette dépense en réduisant au minimum cette différence de pression. Nous y arrivons en effectuant dans des conditions spéciales la liquéfaction méthodique de l'air à séparer. Cette liquéfaction commence dans le liquide le moins froid résultant de la séparation, c'est-à-dire dans l'oxygène liquide sensiblement pur, pour se continuer dans des liquides de plus en plus froids et s'opérer finalement dans de l'air liquide pauvre en oxygène, même de l'azote liquide presque pur.

Cette liquéfaction s'effectue de cette manière en réunissant intimement en une seule opération, dans la même partie de l'appareil, la vaporisation du liquide et le lavage des gaz par le liquide, qui font d'habitude l'objet de deux opérations séparées, et nous effectuons cette double opération d'une manière méthodique.

Dans les procédés actuels, on opère la rectification en déversant l'air liquide produit dans le liquéfacteur à la partie supérieure d'une colonne; la vaporisation et la liquéfaction simultanées ne s'effectuent

qu'à la partie inférieure du rectificateur, c'est-à-dire dans des liquides préalablement rendus très riches en oxygène par la rectification; il est donc nécessaire d'amener l'air à traiter à la pression relativement élevée nécessitée par la température de ces liquides très oxygénés. Dans notre procédé, l'air liquide produit dans le liquéfacteur est encore déversé à l'extrémité d'un appareil rectificateur,



mais celui-ci, au lieu d'être distinct, constitue en même temps l'appareil évaporatoire et renferme à cet effet le système de liquéfaction. Ceci permet de diminuer la différence de pression puisque la température de l'extrémité froide du liquéfacteur peut être ainsi abaissée au besoin jusqu'à celle de l'azote liquide pur. Ce procédé est tout à fait général et s'applique aussi bien quand la liquéfaction de l'air est partielle que lorsqu'elle est complète.

Ce procédé est particulièrement avantageux quand on le combine avec notre procédé de liquéfaction partielle et progressive de l'air qui permet déjà de séparer celui-ci en un liquide riche en oxygène, contenant à peu près tout l'oxygène de l'air traité, et en azote à peu près pur. Pour obtenir cette séparation, nous liquéfions partiellement l'air, de façon que les parties liquéfiées reviennent en arrière, c'est-à-dire

circulent en sens contraire des gaz et qu'il s'opère pendant la condensation un lavage des gaz par les parties liquéfiées.

L'appareil représenté à titre d'exemple par la figure I schématique ci-jointe se compose essentiellement d'une colonne Q divisée par une cloison M en deux compartiments I et H communiquant par l'intermédiaire d'un trop-plein L descendant jusqu'au bas de H. Dans I s'effectuent simultanément la vaporisation et la rectification, et le liquide arrivant au bas de I à l'état d'oxygène au degré de pureté voulu pénètre par L dans le compartiment H, où il s'évapore. Il se dirige par K à travers les échangeurs de température non représentés dans la figure, vers les appareils d'utilisation.

Le système liquéfacteur se compose d'un récipient B dans lequel l'air à séparer, préalablement refroidi, arrive par la tubulaire A, et d'un serpentin ou système tubulaire ascendant F, dans lequel l'air se liquéfie progressivement en abandonnant à mesure de son ascension des parties liquides de moins en moins riches en oxygène. Ce serpentin doit être d'un diamètre et d'une inclinaison convenables pour permettre à cette liquéfaction progressive partielle de s'effectuer tout en empêchant le reflux vers le haut des portions liquéfiées, qui doivent au contraire s'écouler à la partie inférieure dans le récipient B en provoquant par leur retour en arrière un effet d'épuisement des gaz ascendants qui complète très efficacement celui de la liquéfaction partielle progressive en sorte que le résidu gazeux est finalement constitué par de l'azote aussi pur qu'on le désire.

Dans cette circulation inverse des liquides et des gaz à l'intérieur du système tubulaire F on peut d'ailleurs s'il en est besoin favoriser leur contact réciproque par divers artifices.

Cette liquéfaction à l'intérieur de F est provoquée par la circulation à l'extérieur de F du liquide déversé à la partie supérieure du compartiment I par C D E, à mesure de sa production dans F et de son écoulement dans B. Il est d'ailleurs essentiel, pour que le résultat que nous visons soit atteint, que le liquide déversé s'écoule à travers toute la hauteur du compartiment I d'une façon régulière, sans qu'en aucun point il y ait mélange de fractions de liquide de teneurs différentes. Il est facile de voir que quand cette condition est remplie, les gaz qui s'élèvent et les liquides qui descendent se trouvent à chaque point dans les conditions normales de la rectification malgré la coexistence de la vaporisation. Le contact

du liquide descendant avec l'appareil tubulaire dans lequel il provoque la liquéfaction et avec les gaz vaporisés au contact du liquéfacteur qu'il rectifie simultanément, doit être aussi bon que possible. Nous réalisons ces conditions par exemple, en remplissant le compartiment I de fragments de matières poreuses ou non, coke, débris de liège, etc., ou en disposant au niveau de chaque spire des disques perforés munis de trop-pleins analogues à ceux employés dans les colonnes de distilleries, etc.

L'azote plus ou moins pur qui constitue le résultat final de la rectification des gaz ascendants par le liquide déversé, s'échappe par N vers les échangeurs soit séparément, soit avec le résidu gazeux du serpentin F.

Le degré de pureté du gaz qui s'échappe par N dépend évidemment de la richesse du liquide déversé par E. Si on veut épuiser complètement ce gaz comme le liquide condensé en B serait trop riche à cet effet, on prolongera le compartiment I et le serpentin liquéfacteur, et on fera arriver à la partie supérieure de ce prolongement un liquide riche en azote formé soit dans la partie supérieure du liquéfacteur et collecté à part, soit par un autre moyen. Dans ces conditions, la partie supérieure du liquéfacteur sera baignée par le liquide le plus froid qu'il soit possible de réaliser.

Pour amorcer l'appareil, on commence par le charger avec de l'air liquide et on fait arriver par A de l'air comprimé à la pression suffisante : dans ce cas, la rectification s'effectue sensiblement sous la pression atmosphérique. Mais on peut aussi obtenir la différence de pressions nécessaire en faisant arriver par A de l'air sans pression et maintenant un vide partiel dans les compartiments évaporatoires L et H.

Pour compenser les pertes inévitables entre l'évaporation et la condensation, on peut ajouter de l'air liquide produit par une source quelconque et envoyé dans la colonne en un point convenable. Dans le cas où on opère avec de l'air comprimé, on peut aussi comprimer celui-ci un peu plus et lui faire subir une détente, de préférence avec travail extérieur, avant son entrée dans l'appareil, ce qui produira un abaissement de température suffisant pour compenser les pertes. On peut également profiter de la pression du résidu gazeux sortant du liquéfacteur en utilisant sa détente à la production d'une certaine quantité de froid.

Pour faire comprendre comment notre système

s'applique au cas de la liquéfaction totale, considérons l'appareil schématique de la fig. 2.

A est une chambre tubulaire ou appareil évaporatoire d'assez grande longueur divisée par une cloison C en deux compartiments évaporatoires M et N. Le fond de A est recouvert d'une couche d'air liquide dans laquelle est immergé le système tubulaire destiné à la liquéfaction de l'air froid à séparer. Cet air, en raison de son excès de pression, se liquéfie progressivement dans T et arrive finalement en R totalement liquéfié. De là il est déversé par *t* dans la chambre évaporatoire où il vient circuler en sens inverse du courant gazeux et s'évaporer ainsi méthodiquement au contact de T. A mesure que ce liquide s'avance vers la gauche, il s'enrichit en oxygène, et quand il est arrivé au degré de richesse voulu, il pénètre dans la cloison C qui ne plonge pas jusqu'au fond de A dans le compartiment M où il fournit par son évaporation de l'oxygène au titre voulu qui est extrait par F et réchauffé avant son utilisation par son passage dans les échangeurs.

La caractéristique essentielle de notre procédé réside ici dans la manière dont nous captons les gaz évaporés dans N afin d'obtenir l'effet désiré. Au lieu en effet de les capter à l'endroit même de leur formation, pour les conduire au dehors sous forme de gaz d'autant moins riches en oxygène qu'ils ont été captés plus près de R, nous captons l'ensemble de ces gaz vers l'extrémité H par la tubulure E. Nous le forçons à circuler par conséquent depuis l'endroit de la formation jusqu'au point d'adduction de l'air liquide en *t*, en contact permanent avec la surface du liquide en ébullition, les gouttelettes de liquide projetées et les parois humides. Par suite nous les soumettons à une rectification simultanée à la vaporisation et dont nous avons indiqué précédemment tous les avantages.

D'ailleurs on peut si on le désire augmenter considérablement les surfaces de contact favorables à l'effet de rectification en remplissant le compartiment N de substances capables de se mouiller ou de s'imprégner d'air liquide sans toutefois opposer un obstacle trop grand au passage des gaz.

Pour éviter toute difficulté dans le passage du liquide résiduel du compartiment N dans le compartiment M par dessous la cloison et en dehors de tout dispositif spécial, il suffit de régler convenablement les contre-pressions dans les échangeurs où circulent respectivement les gaz issus de E et de F.

Au point de vue pratique et en vue de réduire l'encombrement de l'appareil et les surfaces de rentrées

de la chaleur extérieure on peut au lieu d'employer une longue chambre, la replier plusieurs fois sur elle-même ou l'enrouler ou encore employer une série de compartiments juxtaposés faisant suite les uns aux autres.

Le procédé est naturellement applicable à la séparation d'autres mélanges gazeux.

Régénération du caoutchouc vulcanisé et de l'ébonite

PAR DE KARAVODINE [338.945]

Le procédé a pour but la transformation du caoutchouc vulcanisé et de l'ébonite qui sont hors d'usage en n'importe quel objet en caoutchouc et en ébonite sans que les propriétés de ces corps soient changées.

Pour obtenir ce résultat, il est procédé de la manière suivante :

Pour l'ébonite, les morceaux en sont concassés en petits grains ou mieux encore réduits en poudre, ce qui donne un produit plus homogène. Cette poudre d'ébonite est ensuite mélangée avec du soufre pulvérisé en quantité de un à dix pour cent. La quantité de soufre n'a pas beaucoup d'importance et elle peut être augmentée sans nuire à la qualité du produit surtout si l'ébonite employée n'est pas déjà surchargée de soufre.

Ce mélange est porté dans un moule métallique préférablement chauffé préalablement à une température de cent cinquante à deux cents degrés centigrades et en même temps il est comprimé, à l'aide d'une presse, à une pression très élevée, environ cinq cents kilos par centimètre carré. Plus cette pression est élevée, meilleur est le résultat obtenu ; mais certaines qualités d'ébonite donnent déjà un excellent résultat à cent kilos de pression et même à moins.

La pression est maintenue pendant une à deux minutes et peut l'être plus longtemps sans inconvénient.

En maintenant, sous pression, la température à l'aide de tout moyen approprié, entre cent cinquante et deux cents degrés, on augmente la solidité du produit.

Selon la qualité de l'ébonite employée et celle du produit à obtenir, les conditions de température, de pression et de durée de l'opération peuvent être modifiées.

Pendant cette opération, le soufre ramollit les surfaces de parcelles d'ébonite à tel point, que la grande pression les soude parfaitement, les unes aux autres.

Quand on juge que l'opération est finie, on refroidit le moule et on fait cesser la pression. La matière étant sortie du moule a l'aspect d'un bloc d'ébonite parfaitement homogène et solide. Pour obtenir un objet quelconque formé de cette ébonite, on introduit le bloc dans un moule ayant la forme dudit objet et on le soumet à une température de cent cinquante à deux cents degrés centigrades à une pression suffisante pour qu'il épouse exactement la forme du moule. Quand la pression est terminée, on refroidit le moule et on démoule l'objet qui présente la forme désirée et on possède toutes les qualités de l'ébonite ordinaire et ayant même une homogénéité plus grande que celle de cette dernière matière.

On pourrait aussi supprimer la première pression donnée à la matière, en la comprimant directement dans le moule de l'objet qu'on veut obtenir; mais le résultat est meilleur, si on opère comme il a été dit précédemment.

On peut ne pas ajouter de soufre à l'ébonite réduite en poudre, mais le produit serait moins résistant.

A ce mélange d'ébonite en poudre et de soufre, on peut ajouter du mica en parcelles ou de l'amiante en fibres, ce qui donne un produit excessivement solide.

Pour que les fibres d'amiante ou les parcelles de mica soient mieux soudées avec la masse d'ébonite et pour qu'elles ne soient pas attaquables par les acides, il vaut mieux les imbiber, avant de les mélanger à l'ébonite, d'une résine quelconque en fusion, ou avec du goudron de houille ou du goudron végétal, ou d'huile siccative; dans ce dernier cas, il faut laisser sécher l'huile avant l'incorporation de l'amiante ou du mica dans la matière.

On peut encore pétrir le mica ou l'amiante avec une dissolution de caoutchouc non vulcanisé en y ajoutant du soufre en poudre en quantité nécessaire pour la vulcanisation complète du caoutchouc additionné.

Cette préparation des fibres de mica ou d'amiante est ensuite ajoutée à n'importe quelle quantité d'ébonite en poudre additionnée de un à dix pour cent de soufre et le tout est malaxé dans un appareil approprié. Le mélange est ensuite séché pour que le dissolvant du caoutchouc soit évaporé et on comprime le tout dans un moule chaud, ainsi qu'il a été déjà dit précédemment pour l'ébonite.

Pour l'obtention de certaines qualités de matière, on peut maintenir cette dernière à une température de cent quatre-vingts degrés environ, le temps néces-

saire pour que le caoutchouc dont l'amiante a été imbibé ait le temps d'être complètement vulcanisé.

On peut encore comprimer à chaud la matière pendant quelques minutes et ensuite mettre le bloc obtenu dans un four à vulcaniser. On peut aussi vulcaniser le mélange d'amiante ou de mica et de caoutchouc, réduire ensuite le produit obtenu en parcelles que l'on ajoute à l'ébonite en poudre, cette dernière étant additionnée de un à dix pour cent de soufre, et en traitant enfin le tout comme il a été dit plus haut pour l'ébonite. Cette ébonite ainsi mélangée à des fibres d'amiante ou de mica se prête parfaitement au moulage à chaud des objets, selon le procédé déjà indiqué précédemment.

Pour reconstituer le caoutchouc vulcanisé flexible, on opère de la même manière que pour l'ébonite.

On réduit donc le caoutchouc vulcanisé en parcelles aussi petites que possible par tous moyens convenables. On ajoute un à cinq pour cent de soufre et on comprime la matière comme pour l'ébonite, à cinq cents kilos environ, en la maintenant à une température de cent cinquante à deux cents degrés centigrades.

Pour que, pendant la compression, le caoutchouc ne fuie pas dans le jeu nécessaire au déplacement du piston dans la partie du moule convenablement disposée à cet effet, on recouvre la partie supérieure du caoutchouc d'une couche de charbon pulvérisé, d'une épaisseur de deux centimètres environ. On maintient la pression et la température pendant deux à vingt minutes et plus, suivant la qualité du caoutchouc employé et celle du produit que l'on veut obtenir. Pour la confection d'un objet, on comprime la matière ainsi obtenue dans un moule de forme convenable comme pour l'ébonite et ainsi qu'il a été expliqué précédemment.

Il est compréhensible que cette façon d'opérer peut être employée pour recouvrir les fils métalliques d'une couche de caoutchouc vulcanisé, en utilisant des appareils analogues à ceux servant déjà à la fabrication des câbles recouverts de gutta-percha, et en comprimant le caoutchouc vulcanisé autour des fils métalliques. Mais pour ce cas, la température et la pression doivent être beaucoup plus élevées que lorsqu'il s'agit de gutta-percha et doit atteindre cent cinquante à deux cents degrés centigrades.

On peut transformer le caoutchouc flexible vulcanisé en ébonite, en le réduisant en parcelles menues, en y ajoutant les matières nécessaires à la fabrica-

tion ordinaire de l'ébonite et en maintenant le mélange à la température de cent quatre-vingts degrés environ pendant le temps nécessaire à la vulcanisation. Cette opération peut être faite avec ou sans pression de la matière. Quand le caoutchouc vulcanisé est transformé en ébonite, on opère avec cette ébonite, comme il a été indiqué ci-dessus pour la fabrication d'objets.

Tous les mélanges de caoutchouc en parcelles ou d'ébonite en poudre avec les matières précédemment citées peuvent être imbibés d'une dissolution de caoutchouc non vulcanisé et additionnés de soufre en quantité nécessaire à la vulcanisation du caoutchouc dissous ajouté et sont ensuite desséchés. De cette manière, on obtient, sur la surface de chaque parcelle du caoutchouc vulcanisé, ou de l'ébonite, une couche mince de caoutchouc non vulcanisé et du soufre, qui colle parfaitement entre elles les parcelles de matière pendant l'opération de la compression à chaud, effectuée comme il est décrit plus haut. Dans ce cas il est utile de maintenir la température de cent quatre-vingts degrés centigrades et la pression assez longtemps pour que la vulcanisation de la colle de caoutchouc s'opère complètement. On peut aussi, après la compression à chaud non prolongée, retirer le bloc ou l'objet du moule et finir la vulcanisation dans un four à vulcaniser ; mais il est préférable d'opérer sous pression.

Production de fluoranes halogénés

BADISCHE ANILIN ET SODA-FABRIK [342.518]

En chauffant le méta-chlorophénol avec de l'anhydride phtalique et un agent de condensation, on obtient, suivant la présente invention, du bichloro-fluorane, appelé plus communément chlorure de fluorescéine. Au lieu de s'effectuer en para, comme on devait s'y attendre de prime abord, la condensation s'est donc faite en ortho par rapport à l'hydroxyle en même temps que se formait le groupement pyronique.

Ce procédé plus simple et moins coûteux que l'ancien — qui consistait à chauffer la fluorescéine avec du pentachlorure de phosphore — peut s'étendre à de nombreux dérivés du bichloro-fluorane. Il suffit de remplacer l'anhydride phtalique par l'un de ses dérivés halogénés bien connus et le phénol méta-chloré ou bromé par un homologue ou produit halogénosubstitué ayant une position ortho libre par rapport à l'hydroxyle, comme l'ortho-chloroparacrésol et le bichlorophénol 3 : 4, et d'autres encore. Ces deux corps, en particulier, ne se trouvent pas men-

tionnés dans la bibliographie chimique, mais ils s'obtiennent sans peine en diazotant, puis faisant bouillir soit l'ortho-chloroparatoluidine, soit la bichloraniline 3 : 4, respectivement.

Ce procédé permet, comme l'on voit, de produire un grand nombre de dérivés substitués nouveaux du bichloro-fluorane et ouvre la voie à la fabrication de fluorescéines et rhodamines également nouvelles.

Exemple 1. — Production de l'ortho-chloroparacrésol : 2-chlor-4-oxy-1-méthylbenzol.

On diazote 190 kilogr. 5 de sulfate d'ortho-chloroparatoluidine délayés dans 1.200 kilogrammes d'acide sulfurique étendu, à 25 p. 100, en ajoutant 70 kilogrammes de nitrite de sodium dissous dans très peu d'eau. On fait bouillir, on recueille le chlorocrésol qui distille sous forme d'huile avec les vapeurs d'eau, on décante, sèche et soumet à la distillation fractionnée. Le 2-chlor-4-oxy-1-méthylbenzol cristallise en aiguilles incolores, fusibles à 55° et distillant à 228°, sous une pression de 760 millimètres. Il est passablement soluble dans l'eau et y cristallise en longues aiguilles, très facilement solubles dans l'éther et l'alcool.

Le bichlorophénol 3 : 4 se fait par un procédé semblable et forme des aiguilles incolores, fusibles à 64-65°. Son point d'ébullition est situé entre 145 et 146°.

Exemple 2. — Production du bichlorodiméthylfluorane.

On fait un mélange intime de chlorocrésol (voir à l'exemple 1), d'anhydride phtalique et de chlorure de zinc, à parties égales, et on chauffe huit heures au bain d'huile, vers 185-190°. Refroidie, la masse est vitreuse et de couleur brun foncé. On la réduit en menus morceaux que l'on met à digérer quelques heures avec de la soude caustique au bain-marie. On filtre ensuite le bichlorodiméthylfluorane, qui s'est séparé sous forme de poudre légèrement brune et ténue.

Epuisé par l'alcool bouillant, puis cristallisé dans la ligroïne ou le toluène, le produit devient incolore, est chimiquement pur et fond à 285°.

Il est soluble dans le chloroforme et le nitrobenzène chaud, se dissout mal dans l'alcool, l'éther, le benzène, etc., est soluble en olive dans l'acide sulfurique concentré.

On procède de même quant aux autres phénols halogénés.

Dans le tableau ci-dessous ont été réunies les propriétés d'autres fluoranes halogénosubstitués qui en dérivent :

Nom du produit	Point de fusion	Aspect	Degré de solubilité		Coloration dans l'acide sulfurique
			Fort	Faible	
Bichlorofluorane (anhydride phtalique + 3-chlorophénol).	252°	Poudre cristalline incolore.	Dans le chloroforme, le nitrobenzène chaud.	Dans l'alcool, l'éther, le benzène, etc.	Jaune
Tétrachlorofluorane (anhydride phtalique + 3 : 4-bichlorophénol).	255°	»	»	»	Jaune.
Bibromométhylfluorane (anhydride phtalique + 2-brom-4-oxy-1-méthylbenzène) (1).	284-285°	»	»	»	Olive.

(1) Point de fusion, 55-56°; point d'ébullition, 245-246°; cristaux incolores, peu solubles dans l'eau.

Fabrication de savon de résine dur

M. ERNST FISCHER [343.617]

La présente invention concerne un procédé pour la fabrication de savon de résine dur destiné à être employé dans la fabrication du papier, ainsi qu'un dispositif permettant la mise en pratique du procédé.

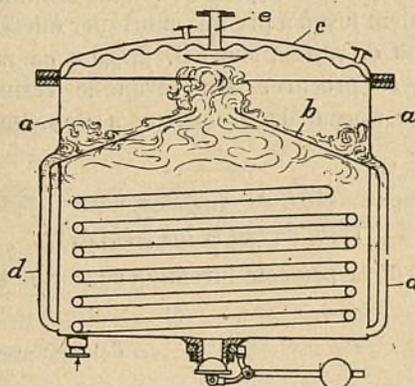
L'invention a pour but de donner la forme solide au savon de résine qui, jusqu'à présent, n'était obtenu qu'à l'état mou, et ce, sans modifier les composants nécessaires à l'obtention d'un bon savon de résine.

Le procédé consiste à mélanger avec une adjonction aussi faible que possible d'eau (environ 15 à 18 p. 100), les quantités voulues de résine et de soude, à réintégrer constamment dans le mélange, pendant la période de cuisson, la quantité d'eau nécessaire, par la précipitation de vapeurs d'eau, et à laisser échapper les vapeurs d'eau lorsque la saponification est complète, de manière à réduire dans le produit final (le savon de résine) la teneur en eau dans des proportions telles que ce produit final se durcisse pendant le refroidissement.

Le dessin annexé montre en coupe un dispositif permettant l'exécution pratique du procédé : ce dispositif comporte un récipient de forme quelconque *a* divisé par un faux fond *b* en deux compartiments, dont le compartiment inférieur est muni d'un dispositif de chauffage quelconque, tandis que le compartiment supérieur est couvert d'un couvercle *c* refroidi d'une manière appropriée. Les parties les plus basses des deux compartiments sont reliées ensemble par des tuyaux *d* ou une autre canalisation appropriée. Dans le couvercle *c* du récipient *a* est ménagée une ouverture *e* par laquelle s'échappe l'acide carbonique produit au cours de la période de cuisson. Afin d'augmenter le pouvoir réfrigérant du cou-

vercle *c*, celui-ci peut être fait en tôle ondulée ou être garni de nervures ou de canaux refroidis par de l'eau ou de l'air.

Les choses se passent de la manière suivante : on prépare, dans le compartiment inférieur du récipient *a*, le mélange de résine et de soude en ayant soin, comme il a été dit plus haut, de n'adjoindre qu'une aussi faible quantité d'eau que possible. On



porte ensuite le mélange à l'ébullition. Au cours de la cuisson, il se produit un dégagement d'acide carbonique qui se trahit par la formation d'écume sur le mélange. L'écume qui déborde passe par l'ouverture du faux fond *b* et s'accumule dans la partie la plus basse du compartiment supérieur, d'où la matière débarrassée de l'écume coule de nouveau dans le compartiment inférieur du récipient par les canaux ou tuyaux *d* en créant ainsi, pendant toute la durée de cuisson, une circulation dans le mélange à saponifier. L'acide carbonique, mis en liberté, peut s'échapper par l'ouverture *e* reliée avantageusement à une canalisation débouchant à l'air libre. Les vapeurs d'eau dégagées pendant la cuisson sont, au contraire, condensées au contact avec le couvercle *c* refroidi d'une manière appropriée, et retombent

sous forme d'eau dans le mélange. De cette façon, le mélange conserve l'adjonction d'eau nécessaire pendant toute la durée de la cuisson nécessaire à la saponification à fond du mélange. Lorsque la cuisson est terminée et la saponification obtenue, ce dont on peut se rendre compte par la cessation de la production d'écume, on laisse échapper d'une manière appropriée, par exemple, par l'enlèvement du couvercle ou autrement, les vapeurs d'eau qui se sont encore produites, de manière à ne laisser au produit final (au savon de résine) qu'une très faible teneur en eau.

On laisse écouler la masse encore sirupeuse à l'état chaud et la refroidit dans des moules appropriés, pour obtenir un savon de résine dur, sous forme solide.

Le savon de résine dur présente, vis-à-vis du savon de résine mou connu jusqu'à présent, des avantages très marqués. Ce savon dur se conserve, avant tout, beaucoup mieux, il est plus facile à emballer et à expédier.

Les fabriques de papier qui, dans la plupart des cas, devaient jusqu'à présent fabriquer elles-mêmes leur savon de résine, peuvent, grâce à ce nouveau procédé, se procurer leur savon de résine dans une usine s'occupant spécialement de cette fabrication.

Préparation de laques nouvelles

FRED. BAYER et Cie [343.631]

L'objet de la présente invention concerne la pré-

Colorant préparé de

1. L'acide-2-naphtylamine-1-6-disulfonique + l'acide-2-naphtol-3-6-disulfonique . . .	rouge bleuâtre
2. L'acide-2-naphtylamine-1-6-disulfonique + l'acide-1-naphtol-3-6-disulfonique . . .	rouge vif
3. L'acide-2-naphtylamine-3-6-disulfonique + l'acide-2-naphtol-3-6-disulfonique . . .	rouge bleuâtre
4. L'acide-2-naphtylamine-3-6-disulfonique + l'acide-1-naphtol-4-disulfonique . . .	rouge jaunâtre
5. L'acide-2-naphtylamine-3-6-disulfonique + l'acide-2-naphtol-3-6-8 trisulfonique . .	rouge jaunâtre

Production de colorants de la série de l'anthracène

Par Fred. BAYER et Cie [343.608]

La présente invention concerne un nouveau procédé pour la préparation de colorants de la série de l'anthracène. Ce procédé consiste à traiter la 1-amido-2-halogène anthraquinone, la 2-amido-1-halogène anthraquinone ou des dérivés de ces produits par des sels métalliques en présence d'un agent dissolvant ou diluant approprié et, avantageusement, en présence de corps faiblement basiques, comme par exemple l'acétate de soude, etc. On obtient ainsi des

paration de laques rouges inconnues jusqu'à présent à l'aide des colorants azoïques obtenus en combinant les dérivés diazoïques de l'acide-2-naphtylamine-1-6-disulfonique ou de l'acide-2-naphtylamine-3-6-disulfonique avec des acides naphtol sulfoniques.

On arrive ainsi à des laques solides à la lumière, dont la nuance est en général rouge.

Pour préparer ces laques, on peut opérer de différentes manières.

EXEMPLE :

On met en suspension dans 200 kilogrammes d'eau 10 kilogrammes d'une pâte à 10 p. 100 d'hydrate d'aluminium, on y ajoute une solution aqueuse de 6 kilogrammes du colorant azoïque obtenu au moyen de l'acide-2-naphtylamine-1-6-disulfonique diazoté et de l'acide-1-naphtol-4-sulfonique, en ayant soin d'agiter constamment. Puis on fait couler dans le mélange résultant une solution de chlorure de baryum à 5 p. 100, jusqu'à ce que la laque soit complètement précipitée. On la recueille sur un filtre, on lave à l'eau et l'on fait sécher.

La laque ainsi préparée a une nuance rouge jaunâtre.

Il va sans dire qu'on peut procéder d'une autre manière quelconque pour préparer la laque de l'exemple ou des laques contenant d'autres métaux à l'aide des colorants cités plus haut.

Dans le tableau suivant les nuances de laques sont données préparées à l'aide de quelques représentants de la série de colorants ci-dessus citée.

Laque contenant
du baryum
et de l'aluminium

colorants bleus à verts d'une grande valeur technique qui sont des hydroazines dérivées de l'anthraquinone.

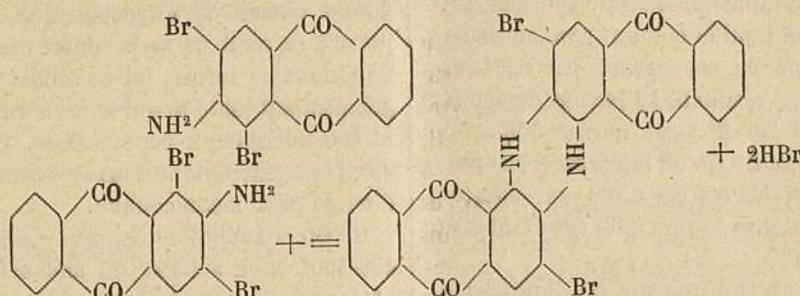
En traitant ces colorants par des agents réducteurs en solution alcaline ils sont transformés en produits hydrogénés qu'on peut employer pour la teinture et l'impression du coton d'après les méthodes qui par exemple servent à fixer l'indigo. On obtient ainsi des nuances vives et solides.

Exemple 1. — On chauffe à 190-200° un mélange de 10 kilogrammes de 1-amido-2-bromoanthraquinone, de 200 kilogrammes de nitrobenzène, de 1 kilo-

gramme de chlorure cuivrique (CuCl²) et de 5 kilogrammes d'acétate de soude anhydre. Au bout de deux heures environ on filtre le colorant qui s'est séparé pendant l'opération en petits cristaux bleus, on lave à l'alcool et ensuite à l'eau chaude.

Le colorant résultant est presque insoluble dans l'acide acétique glacial, le chloroforme, l'acétone et la pyridine, soluble à chaud en bleu verdâtre dans le nitrobenzène et l'aniline et soluble dans l'acide sulfurique concentré en jaune olive. En le traitant par des agents réducteurs en solution alcaline on obtient une cuve bleue qui teint le coton en nuances bleues pures d'une grande solidité.

Exemple 2. — On chauffe au bouillon un mélange de 10 kilogrammes de 1-amido-2-bromoanthraqui-



Le colorant ainsi obtenu se dissout difficilement dans le nitrobenzène et l'aniline chaude en bleu verdâtre. Par traitement avec des réducteurs alcalins il produit une cuve qui teint le coton non mordancé en bleu verdâtre.

Dans le tableau synoptique suivant les nuances de quelques représentants de cette série de colorants sont indiquées.

Le colorant obtenu avec :	Teint le coton non mordancé
La 1-amido-2-bromoanthraquinone	Bleu
La 1-méthylamido-2-bromoanthraquinone	Bleu pur
La 1-4-diamido-2-bromoanthraquinone	Vert olive
La 1-4-diamido-2-3-dibromoanthraquinone	Vert
La 1-amido-2-bromo-5-nitroanthraquinone	Gris bleuâtre
La 1-amido-2-bromo-4-p-toluidoanthraquinone	Vert olive
La 1-3-dibromo-2-amidoanthraquinone	Bleu verdâtre

L'exemple suivant illustrera la manière de teindre au moyen de ces colorants.

none, 6 kilogrammes d'acétate de soude anhydre, 1 kilogramme de chlorure de zinc (ZnCl²) et 100 kilogrammes de nitrobenzène. Au bout de trois heures la réaction est terminée. On filtre le colorant cristallisé et on lave à l'alcool et à l'eau chaude. Il est identique au colorant décrit dans l'exemple 1.

Exemple 3. — On chauffe au bouillon un mélange de 10 kilogrammes de 1-3-dibromo-2-amidoanthraquinone, 200 kilogrammes de nitrobenzène, 5 kilogrammes d'acétate de soude anhydre et 0,5 kilogrammes de chlorure cuivrique (CuCl²). Après trois heures environ la réaction est terminée. On filtre le colorant séparé et on lave à l'alcool et à l'eau chaude. La réaction a lieu après l'équation suivante :

Exemple 4. — Chauffer à 50° environ un mélange de :

10 kilogrammes d'une pâte à 10 p. 100 du colorant obtenu de la 1-4-diamido-2-3-dibromoanthraquinone ;

500 litres d'eau ;

30 litres d'une solution d'hydrosulfite à 20° B^e ;

10 litres de lessive de soude caustique à 27 p. 100 de NaOH jusqu'à ce que la réduction du colorant soit complète. Entrer le coton, manœuvrer dans la cuve pendant 1/2-1 heure, sortir, exposer la marchandise à l'air pendant quelque temps et laver à grande eau. On obtient ainsi un vert grand teint.

D'après le même principe on peut aussi imprimer les colorants sur le coton.

Production de dérivés de l'amidon

Par M. JULIUS KANTOROWICZ [343.614]

La présente invention concerne la fabrication de produits nouveaux dérivant de l'amidon qui sont caractérisés par la propriété de fournir avec de l'eau froide une liqueur visqueuse semblable à « l'empois d'amidon ». On sait que « l'empois d'amidon » préparé en partant de l'amidon ordinaire ne peut être produit qu'à l'aide de l'eau chaude.

Pour la production des produits ci-dessus cités on mélange de l'amidon de n'importe quelle origine, comme par exemple l'amidon de riz ou de tapioca « l'amidon soluble », la dextrine, etc., avec un alcool (alcool méthylique ou éthylique, etc.) ou avec une autre liqueur miscible avec de l'eau par l'action de laquelle l'amidon ne se gonfle pas, comme par exemple l'acétone, un mélange d'alcool et d'éther, etc., on traite alors le mélange résultant par une solution aqueuse d'alcali, on neutralise, et l'on isole le précipité résultant.

EXEMPLE

On mélange à une température de 40-30° environ 100 parties de fécule de pommes de terre pulvérisée avec de l'alcool éthylique (50 à 90 p. 100) de sorte qu'on aboutisse à un liquide laiteux peu consistant où la fécule est tenue en suspension par agitation. On ajoute au mélange résultant 40 parties de lessive de soude caustique (30° Bé) au moyen duquel on obtient une masse épaisse qu'on laisse en repos pendant une heure. On neutralise alors par addition d'acide acétique, on filtre le précipité résultant et on le fait sécher.

Le produit ainsi obtenu fournit un liquide visqueux semblable à « l'empois d'amidon » en le délayant dans 10 fois sa quantité d'eau.

Le procédé peut aussi être exécuté en mélangeant l'amidon avec de l'eau et en y ajoutant une solution alcoolique d'alcali caustique. On peut aussi employer une solution d'alcali caustique dans un autre liquide miscible avec de l'eau par l'action duquel l'amidon ne se gonfle pas.

Préparation de l'indigo

Par M. LÉON LILIENFELD [343.078]

La présente invention a pour objet un procédé pour la préparation de l'indigo ou de ses homologues. Ce procédé consiste à chauffer des glycines aromatiques ou leurs homologues ou dérivés, comme par exemple, leurs sels, éthers, amides, etc., avec des alcalis caustiques dans le vide ou en présence d'agents condensateurs convenables, en faisant passer dans, sur ou à travers le mélange de la réaction de l'ammoniaque, des gaz indifférents ou des gaz réducteurs, comme par exemple l'azote, l'hydrogène, le gaz d'éclairage, la vapeur de benzène ou de ligroïne, etc.

Comme agents condensateurs on peut employer les métaux alcalins, les métaux alcalino-terreux, les

métaux du groupe du magnésium, leurs alliages ou leurs oxydes (ceux-ci surtout en quantités plus grandes que les quantités de glycines aromatiques employées) ou d'autres combinaisons de ces métaux, etc.

Par ce procédé on obtient des rendements excellents en indigo ou ses homologues.

Deux modes pratiques d'application du procédé sont indiqués ci-après à titre d'exemple.

I. On chauffe à une température de 220-235°, pendant deux heures environ, un mélange intime de 7 parties d'hydroxyde de potassium fondu et de 5 parties d'hydroxyde de sodium fondu, 12 parties d'oxyde de barium (BaO) et 3 parties du sel de potassium de phénylglycine, en ayant soin d'agiter et en faisant passer de l'hydrogène à travers la masse jusqu'à ce qu'il ne se produise plus d'augmentation de l'indoxyle formé. On continue de faire passer le gaz pendant toute la durée de la réaction et pendant le refroidissement de la masse. On fait dissoudre alors la masse fondue dans de l'eau, et l'on en sépare l'indigo de la façon connue.

II. On chauffe dans le vide, à une température de 150-300° et en agitant, un mélange de 3 parties de potasse caustique, de 0,5 partie de sodium et d'une partie du sel de potassium de phénylglycine. La réaction terminée, on laisse refroidir dans le vide, on fait dissoudre la masse fondue dans de l'eau et l'on y précipite l'indigo par insufflation d'air.

Il va sans dire qu'on peut varier les quantités des réactifs et les conditions indiquées.

Le directeur gérant : Bernard TIGNOL.

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